BIANCA SUNG MI KIM

Índices de Qualidade Ambiental para avaliação de metais e semimetais em sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente (SP, Brasil)

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo

2016

Universidade de São Paulo

Instituto Oceanográfico

Índices de Qualidade Ambiental para avaliação de metais e semimetais em sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente (SP, Brasil)

Bianca Sung Mi Kim

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química

Julgada em ____/____/____ por

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

Agradecimentos

Agradeço primeiramente meu orientador Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, a quem eu devo meu respeito e admiração, pelo suporte, orientação e credibilidade.

À minha Família por estar ao meu lado em todos os momentos, me auxiliando a tomar importantes decisões

A todos participantes e colaboradores do LAQIMAR pela divisão de conhecimento, de organização e limpeza, sem contar os cafezinhos da tarde.

Á Profa. Dra. Rosalinda Montone, quem primeiro me mostrou a área da pesquisa e fomentou este destino.

Á Profa. Dra. Silvia Helena de Mello e Sousa, minha “co-orientadora”, pela parceria e o incentivo, além das tardes prazerosas de *happy hour*.

Aos demais professores do IOUSP, pela dedicação ao ceder tempo e conhecimento aos alunos.

Aos meus amigos, que me apoiaram nesta grande fase, me aguentando nos momentos de alegria e estresse.

À FAPESP e a CAPES pelo auxílio financeiro na coleta, análise e a bolsa de mestrado.

Aos “mendigos” por toda prestatividade e todo o suporte técnico fornecido.

Ao Instituto Oceanográfico pela infraestrutura fornecida desde o início da minha formação.

Resumo

No estudo da contaminação ambiental utilizando sedimento superficial é preciso diferenciar a componente antrópica da litogênica. A fim de minimizar a influência litogênica e facilitar a interpretação dos resultados, normalizações e a utilização de índices de qualidade ambiental são normalmente aplicados. O objetivo deste estudo foi calcular, através dos teores de metais, diferentes tipos de índices e avaliar sua aplicabilidade em regiões estuarinas degradadas, tais como a região da Baixada Santista, na qual apresenta intensa urbanização, industrialização e atividades turísticas exercendo pressão do sistema como um todo. Para isso, níveis de metais e As foram quantificados por ICP-OES e parâmetros geoquímicos como COT, porcentagem de finos, NT e $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ também foram obtidos. Foram aplicados oito Índices de Qualidade Ambiental e a porcentagem de finos mostrou-se essencial no cálculo destes índices, visto que é o fator que mais influencia no controle da distribuição natural de metais no sedimento. De uma maneira geral, a contaminação existente se restringe no interior do estuário, na região do Complexo Industrial de Cubatão, e sua utilização é adequada para regiões estuarinas degradadas. No estudo da contaminação em sedimentos, características como normalização pelo tamanho de grão e por um valor de referência resultando em um único valor mostraram-se essenciais. O índice *Sediment Pollution Index* considera todos estes, mostrando-se completo para esta finalidade.

Palavras-chaves: sedimento, metais, Baixada Santista, índices de qualidade ambiental, ICP-OES

Abstract

To study trace metal contamination in superficial sediment samples it is necessary to distinguish the anthropogenic and lithogenic contributions. Normalization methods and environmental quality indices are applied in order to minimize the lithogenic influence and simplify the interpretation. The aim of this study is to apply environmental quality indices, using levels of metals, and evaluate their applicability on estuarine environments as Baixada Santista in which industrial, touristic activities and urbanization exert pressure on the system as a whole. Levels of metals and As were analyzed by ICP-OES and geochemical parameters as TOC, NT, mud content, $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ were also obtained. A total of eight indices were applied and the mud content was essential on environmental studies, since it is the main factor on controlling the natural distribution of trace metals in sediments. In general, the prevailing contamination was confined in the inner part of the estuary around Cubatão Industrial Complex and the use of indices are suitable for estuarine system studies. On sediment contamination studies, features as normalization using a background value and the grain size, gathering all levels in one showed essential. The Sediment Pollution Index considers all, being a good index to this purpose.

Keywords: sediment, heavy metal, Baixada Santista, Environmental Quality Index, ICP-OES

Sumário

1. Introdução 1
1.1. Sistemas estuarinos 1
1.2. Sedimento como um indicador ambiental 3
1.3. Entraves no estudo da contaminação por metais traço em estuários 5
1.4. Índices de Qualidade Ambiental 8
2. Área de estudo 11
3. Objetivos 16
4. Metodologia 17
4.1. Amostragem e pré-tratamento das amostras 17
4.2. Análises químicas 18
4.3. Controle de Qualidade 21
4.4. Índices de qualidade ambiental 25
4.4.1. Fator Enriquecimento 25
4.4.2. Pollution Load Index 26
4.4.3. Sediment Pollution Index 27
4.4.4. Índice de Geoacumulação 28
4.4.5. Índice de Risco Ecológico 29
4.4.6. Valores de Guia de Qualidade 30
4.4.7. Efeito Adverso Biológico 32
4.4.8. Intervalo de predição 34
5. Resultados e Discussão 37
5.1. Níveis de metais traço e porcentagem de finos 37
5.2. Origem do material orgânico sedimentar 44
5.3. Valores Guia de Qualidade (SQG) 47
5.4. Fatores de Enriquecimento (FE) 50
5.5. Pollution Load Index (PLI) e Sediment Load Index (SPI) 59
5.6. Índice de Geoacumulação ($Igeo$) 64
5.7. Índice de Risco Ecológico (RI) 77
5.8. Intervalo de Predição (PI) 81

5.9. Efeito Adverso Biológico (EAB) 87
5.10. Mercúrio e Cádmio 90
5.11. Situação ambiental na Baixada Santista e Avaliação dos IQAs 98
6. Conclusão 104
7. Referências Bibliográficas 105
APÊNDICE 123
ANEXO I 126
ANEXO II 147

Lista de Figuras

Figura 1. Variação da concentração de um metal do valor de background em testemunho (a) homogêneo e (b) variando a granulometria (FUKUE et al., 2006) . 8
Figura 2. Circulação do Alto Estuário Santista (SARTORETTO, 2011 adaptado de KUTNER, 1976) 12
Figura 3. Localização e pontos de amostragem na Baixada Santista 18
Figura 4. Método de extração de metais e semimetais SW 846 US EPA 3050B .. 19
Figura 5. Método de extração de Hg SW 846 US EPA 7471 A 20
Figura 6. Correlação linear entre Fe x Cd (λ=214,439nm) 23
Figura 7. Boxplot dos níveis de metais e As na Baixada Santista 40
Figura 8. Distribuição espacial do conteúdo de material fino na Baixada Santista 43
Figura 9. Correlação linear (α = 0,05; p < 0,05) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) 45
Figura 10. Modelo de Lamb et al. (2006) contendo a relação entre $\delta^{13}C$ e relação C/N e suas respectivas fontes de material orgânico em um ambiente costeiro. Os pontos em cinza são respectivos aos valores das amostras coletadas na Baixada Santista 46
Figura 11. Distribuição espacial dos níveis ($mg.kg^{-1}$) encontrados que excederam os níveis do CONAMA 454/2012 dos elementos (a) Cu, (b) Pb e (c) Zn 48
Figura 12. *Boxplot* dos Fatores de Enriquecimento para metais e As na Baixada Santista 52
Figura 13. Fatores de Enriquecimento do As na Baixada Santista 53
Figura 14. Fatores de Enriquecimento do Cr na Baixada Santista 54
Figura 15. Fatores de Enriquecimento do Cu na Baixada Santista 55
Figura 16. Fatores de Enriquecimento do Ni na Baixada Santista 56
Figura 17. Fatores de Enriquecimento do Pb na Baixada Santista 57
Figura 18. Fatores de Enriquecimento do Zn na Baixada Santista 58
Figura 19. Boxplot para os valores de Pollution Load Index 60
Figura 20. Boxplot para os valores de Sediment Pollution Index 60
Figura 21. Distribuição espacial do Pollution Load Index na Baixada Santista 61

Figura 22. Distribuição espacial do Sediment Pollution Index na Baixada Santista 62
Figura 23. Boxplot dos valores de $Igeo$ encontrados na Baixada Santista 69
Figura 24. Índice de geoacumulação do As na Baixada Santista..... 71
Figura 25. Índice de geoacumulação do Cr na Baixada Santista 72
Figura 26. Índice de geoacumulação do Cu na Baixada Santista 73
Figura 27. Índice de geoacumulação do Ni na Baixada Santista 74
Figura 28. Índice de geoacumulação do Pb na Baixada Santista 75
Figura 29. Índice de geoacumulação do Zn na Baixada Santista..... 76
Figura 30. Distribuição espacial dos valores de RI na Baixada Santista, considerando o Hg 79
Figura 31. Distribuição espacial dos valores de RI na Baixada Santista, sem considerar o Hg 80
Figura 32. Intervalo de predição e linha de regressão para o V x Sc 82
Figura 33. Comparação dos fatores de enriquecimento com o intervalo de predição e sua apresentação espacial para os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. 86
Figura 34. Boxplot dos valores de mERM encontrados de 4 formas distintas: retirando o Cd e Hg do cálculo (n = 6); retirando apenas Cd (n = 7 Hg); retirando apenas o Hg (n = 7 Cd) e, utilizando todos elementos (n = 8). 87
Figura 35. Distribuição dos valores de mERM na Baixada Santista considerando todos os metais traço listados 89
Figura 36. Gráfico de dispersão do COT(%) com a concentração de Hg (a) com amostra #245 (b) sem amostra #245. 93
Figura 37. Distribuição espacial dos níveis de Hg ($mg.kg^{-1}$) de acordo com a classificação CONAMA 454/2012 96
Figura 38. Distribuição espacial dos níveis de Cd ($mg.kg^{-1}$) encontrados na Baixada Santista 97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valor certificado, intervalo de confiança certificado (IC MRC), intervalo de confiança obtido (IC obtido), média, desvio padrão relativo e recuperação dos Materiais de Referência Certificados SS-1, SS-2 e ERM (n=7). 22
Tabela 2. Limite de Detecção do Método (considerando V = 45mL e m = 1,0 g) e Limite de Quantificação do método com 20% de imprecisão 24
Tabela 3. Classificação dos valores de Fatores de Enriquecimento (SUTHERLAND, 2000)..... 26
Tabela 4. Classificação dos valores de Pollution Load Index (TOMLINSON et al., 1980) 27
Tabela 5. Classificação dos valores de Sediment Pollution Index (SINGH; MULLËR; SINGH, 2002) 28
Tabela 6. Classificação dos valores do Índice de Geoacumulação (MÜLLER, 1986) 29
Tabela 7. Classificação dos valores do Índice de Risco Ecológico (HAKANSON, 1980) 30
Tabela 8. Valores respectivos aos níveis 1 e 2 para água salina/salobra da Resolução CONAMA N°454/2012..... 32
Tabela 9. Valores Guia de Qualidade para metais traço ($mg.kg^{-1}$) de acordo com LONG et al. (1995) 32
Tabela 10. Classificação dos valores de mERM segundo ZHOU et al. (2014) adaptado de LONG et al. (2000) 34
Tabela 11. Parâmetros descritivos de metais e As, em $mg.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino Santos e São Vicente..... 39
Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson para os metais e semi metais, finos(%), $CaCO_3$(%) e COT (Carbono Orgânico Total(%))..... 41
Tabela 13. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos (%finos), carbonato de cálcio (%$CaCO_3$), Carbono Orgânico total, Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$..... 44
Tabela 14. Parâmetros descritivos dos níveis de metais em sedimento na fração fina. 65

Tabela 15. Exemplo para o cálculo do ajuste de finos utilizando as concentrações de Ni em $mg.kg^{-1}$ 65
Tabela 16. Número de ocorrências em cada classe do $Igeo$ utilizando a fração fina (< 0,063 mm), o teor de metais no sedimento sem peneirar (Total) e os valores normalizados pela equação de XU et al., (2014) (Normalizado). 67
Tabela 17. Parâmetros descritivos para o RI com e sem o uso do Hg. 78
Tabela 18. Equações de background, coeficiente de determinação (R^2) e erros associados de cada elemento. 83
Tabela 19. Média ± desvio padrão dos FE calculados utilizando valores de background de testemunhos e das equações obtidas através do intervalo de predição e valor p do Teste-T 84
Tabela 20. Matriz de correlação de Pearson (r) para os valores de Hg e parâmetros geoquímicos sem a amostra #245 93
Tabela 21. Comparação das concentrações de Hg com outros países ($mg.kg^{-1}$) . 94
Tabela 22. Intervalo de concentração de Cd (mg.kg-1) em outros estudos 95
Tabela 23. Características dos índices utilizados neste estudo na Baixada Santista 103
Tabela 24. Latitude e Longitude dos pontos de coleta no Complexo Estuarino Santos e São Vicente 127
Tabela 25. Teores de metais e As em $mg.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino de Santos e São Vicente 130
Tabela 26. Teores de metais e As em $mg.kg^{-1}$ na fração fina de sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente 139
Tabela 27. Teores de Hg em sedimento superficial em $\mu g.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino de Santos e São Vicente 141
Tabela 28. Porcentagem de fração fina (%finos), de carbonato de cálcio ($\%CaCO_3$), carbono organito total (COT), nitrogênio total (NT), $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ em sedimento superficial do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente 141

Lista de Símbolos e Abreviações

COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CRM	Material de Referência Certificado
EAB	Efeito Adverso Biológico
ERL	*Effects Range Low*
ERM	*Effect Range Median*
FC	Fator de Concentração
FE	Fator de Enriquecimento
IC	Intervalo de Confiança
ICP-OES	Espectrometria de Emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
$Igeo$	Índice de Geoacumulação
IQA	Índice de Qualidade Ambiental
LD	Limite de Detecção
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
mERM	Quociente do ERM
NT	Nitrogênio Total
ONU	Organização das Nações Unidas
PLI	*Pollution Load Index*
RI	Risco Ecológico
SE	Erro Padrão de Estimativa
SPI	*Sediment Pollution Index*
SQG	*Sediment Quality Guidelines*/Valores Guia de Qualidade
SQT	*Sediment Quality Triad*

1. Introdução

1.1. Sistemas estuarinos

O crescimento econômico sempre esteve intimamente ligado às regiões costeiras. A atratividade destes locais propiciou o estabelecimento de aglomerações humanas desde os primórdios da humanidade nas quais evoluíram de maneira não planejada devido a estas zonas apresentarem características hidrodinâmicas e geológicas favoráveis a colonização.

Os sistemas estuarinos, especificamente, são locais de grande importância ecológica, econômica e social, por serem locais adequados para a instalação de portos, constituírem uma via importante de acesso para o interior do continente e suas águas serem renovadas periodicamente sob influência da maré (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002). Cerca de 60% das grandes cidades distribuídas ao redor do mundo estão localizadas nas proximidades dos estuários e, no Brasil, 14 das 25 das regiões metropolitanas são encontradas em estuários onde os principais polos petroquímicos e sistemas portuários se encontram (LUIZ-SILVA et al., 2006).

Definidos como corpos de água costeiros, semifechado e livremente conectados com o oceano, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002; PERILLO, 1995; PRITCHARD, 1967), estão entre os ecossistemas mais produtivos do mundo. São sistemas complexos e extremamente dinâmicos devido aos altos gradientes de salinidade, pH, propriedades químicas da água, variações de material em suspensão e inúmeros processos hidrodinâmicos controlados por

marés, ventos e ondas. Devido a estas características físico-químicas, possuem grande importância ambiental uma vez que contribuem na disponibilização de grande diversidade de ambientes potencialmente disponíveis para colonização, refúgio e criadouro de espécies economicamente importantes e, além disso são locais propícios para o desenvolvimento de manguezais.

A alta reatividade geoquímica dos estuários resultado da mistura de águas fluviais com as marinhas e a grande variação de salinidade propiciam condições ideais para a ocorrência de processos físico-químicos que facilitam a deposição de sedimentos, bem como de contaminantes a eles associados. Dessa forma, o ambiente é caracterizado como uma barreira geoquímica (KJERFVE; MAGILL, 1989), retendo elementos contaminantes e impedindo sua exportação, evitando a contaminação da plataforma continental adjacente.

Neste contexto, a introdução de elementos potencialmente contaminantes e de energia através das influências antrópicas podem atingir elevados níveis destes elementos, tendo como consequência efeitos nocivos aos recursos vivos, trazendo riscos à saúde humana, prejuízos às comunidades litorâneas, deterioração da qualidade da água e redução de seus atrativos naturais. Desta maneira, é de extrema importância qualificar e quantificar os impactos causados pelas atividades antrópicas a fim de avaliar a compatibilidade entre a exploração e proteção dos ecossistemas costeiros.

1.2. Sedimento como um indicador ambiental

Quando um elemento traço é introduzindo no ambiente marinho, este é particionado em diversos compartimentos. Uma porção é associada aos ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, enquanto outra é associada ao material particulado, podendo adsorver, precipitar, co-precipitar ou ser absorvido por organismos.

De acordo com FORSTNER; PATCHINEELAM (1981), a deposição de metais em sedimento aquáticos segue quatro mecanismos básicos: (a) transportados e depositados pelos minerais detríticos provenientes de rochas e solos, de resíduos orgânicos; (b) A sorção e a troca de cátions tomam lugar em substâncias constituídas de grãos finos, onde a superfície de contato é maior, facilitando agregação de metais; (c) o aumento de pH promove, na zona estuarina, a formação de hidróxido de metais e carbonatos. O aumento da salinidade causa a instabilidade dos coloides, pela adsorção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nas superfícies de partículas orgânicas, ou de hidróxido de ferro III. Isto resulta na coagulação destes materiais e na sua precipitação, que também pode implicar na co-precipitação de outros metais; (d) em águas ricas em matéria orgânica, a solubilidade é efetuada pela combinação de processos de complexação e redução.

A incorporação de substâncias ao sedimento envolve mecanismos de adsorção, floculação, polimerização e precipitação. Assim, o sedimento marinho representa dentro do domínio sedimentar o ponto terminal de acumulação de substâncias que apresentam estabilidade maior que a coluna de água sobrejacente (ZHOU et al., 2014), tornando-se um importante compartimento para

avaliação da influência das descargas antrópicas para o ambiente marinho (AGUIAR; MARINS; ALMEIDA, 2007; ZHOU et al., 2014).

De acordo com HAKANSON (1980), há diversas razões para o sedimento ser um bom indicador ambiental: (a) as informações retiradas de sedimentos apresentam uma estabilidade temporal comparada aos valores, por exemplo, em amostras de água. Isto ocorre devido às espécies do metal traço na água sofrerem mudanças mais rapidamente em virtude de variações físico-químicas e, por sua vez, modificando sua toxicidade associada; (b) comparativamente, a coleta de sedimento superficial é mais simples; (c) uma amostragem representativa em tempo e espaço pode ser avaliada de uma forma bastante simples e (c) os procedimentos analíticos adotados normalmente são menos custosos devido ao sedimento apresentar concentrações maiores que outras matrizes.

Além do papel do sedimento superficial em um ambiente impactado ser reconhecido e utilizado como indicador ambiental, refletindo as condições existentes no momento de deposição, este representa um importante compartimento do sistema aquático abrigando inúmeras espécies, tanto em seu interior, quanto na interface sedimento-água. A ocorrência de elevadas concentrações de elementos potencialmente contaminantes nesta matriz pode ser um indicativo de que a poluição induzida pelo homem supera o enriquecimento natural dado pelo intemperismo (WAKIDA et al., 2007) e variações nas características do meio podem liberar um poluente incorporado ao sedimento, transformando-o em uma fonte de contaminação (HORTELLANI et al., 2008).

1.3. Entraves no estudo da contaminação por metais traço em estuários

Os metais traço, diferente dos compostos orgânicos, não tem capacidade de degradar biologicamente e nem quimicamente (ZHOU et al., 2014). Devido a sua persistência e toxicidade, o estudo da contaminação por metais vem recebendo crescente atenção uma vez que afetam o ecossistema como um todo e a saúde humana através de processos de bioacumulação e biomagnificação (DIOP et al., 2015; GUAN et al., 2016; KIM et al., 2016).

Baseado apenas na concentração de um elemento é difícil distinguir se a fonte é natural, dado pelo intemperismo e erosão das rochas, ou antrópica devido, principalmente, a composição mineralógica e aos fatores físico-químicos do ambiente circundante (ADAMO et al., 2005; LORING, 1990). Para um melhor entendimento da dinâmica dos metais e o monitoramento de suas concentrações, deve-se reconhecer sua origem, seu transporte e os aspectos geoquímicos das rochas que o compõem (LACERDA; MARINS, 2006).

Estuários apresentam grande dinamismo, fazendo com que não seja simples identificar a proveniência do material orgânico que é depositado. Dessa forma, o sedimento encontrado pode apresentar inúmeras fontes tanto marinhas, resultante das marés que exercem influência nos estuários, quanto fluviais incluindo material proveniente de microalgas, organismos autóctones, macrófitas, detritos vegetais, aporte urbano industrial (CANUEL; HARDISON, 2016; LAMB et al., 2006; REMEIKAITE-NIKIEN et al., 2016). Uma ferramenta muito utilizada em estudos ambientais para identificar a origem da matéria orgânica e caracterizá-la são os isótopos estáveis de $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ e a relação C_{org}/N_{org} (ex. KOZIOROWSKA

et al., 2016; LAMB et al., 2006; REMEIKAITE-NIKIENE et al., 2016; WILSON et al., 2005; XING et al., 2016) que facilitam a compreensão da dinâmica de deposição de sedimentos em estuários, podendo rastrear sua origem inferindo sobre possíveis fontes autóctones e alóctones.

Além da dificuldade de se investigar a proveniência do material orgânico sedimentar, os metais traço que estão, continuamente, sendo introduzidos em ambientes estuarinos e marinhos são originários tanto das rochas do embasamento que compõe a região, quanto de descargas antrópicas (Figura 1) e, esta ocorrência natural em ambientes marinhos e estuarinos aumenta a dificuldade do levantamento da contaminação por metais causada pelos humanos, devido a concentração total do elemento no sedimento não ser inteiramente dependente de fatores antrópicos (GRYGAR et al., 2013; WANG et al., 2015a; XIA et al., 2011).

Em virtude disto, a concentração de *background* de um elemento potencialmente contaminante é um fator muito importante na avaliação do grau de contaminação de uma região (FUKUE et al., 2006). Muitos estudos utilizam aproximações como a média do conteúdo da crosta e valores de folhelhos médios (ex. AL RASHDI et al., 2015; GRYGAR et al., 2013; MA et al., 2016; NERM et al., 2016) além de valores basais de testemunhos da região (ex. GREDILLA et al., 2015; ISLAM et al., 2015; KIM et al., 2016) para determinar o *background* geoquímico a fim de reduzir a variabilidade natural existente.

Para realizar um levantamento da contaminação por metais é importante utilizar um valor de referência, porém um testemunho nem sempre está disponível e, valores da crosta não são recomendáveis visto que não levam em conta

características geológicas regionais (JIANG et al., 2013). Além disso, é possível afirmar que este valor depende de muitos parâmetros, incluindo características da partícula, capacidade de adsorção e a existência desta substância na natureza (FUKUE et al., 2006).

As espécies de elementos contaminantes existentes na natureza apresentam suas concentrações variáveis porque diferem na fonte e nas características sedimentológicas. Um aumento da concentração de metais em sedimento pode ser explicado pela sorção destes na matéria orgânica e óxidos de Fe/Mn, que são elevados em sedimentos mais finos devido a maior superfície de contato, assim como um aumento da adsorção de metais em minerais (HO et al., 2010; SONG et al., 2014). A distribuição de tipos de minerais depende da granulometria e a área superficial específica pode ser diretamente relacionada ao tamanho do grão no sedimento. Dessa forma, parâmetros granulométricos, como por exemplo, o conteúdo de material fino, ou seja, o conteúdo de argila mais silte, podem representar a área superficial específica (FUKUE et al., 2006; SONG et al., 2014) e sua variação refletirá na concentração dos metais fazendo com que quanto maior a área superficial específica, maior a concentração de metais (RUBIO; NOMBELA;VILAS, 2000). Na Figura 1(a) e 1(b) é possível observar modificações nas concentrações no *background* quando o sedimento apresenta variações granulométricas e devido a isto, no estudo da contaminação de metais em sedimento, é necessário reduzir ou eliminar os efeitos do tamanho de grão para retirar as reais tendências daquelas superimpostas pelo tamanho do grão (UNEP, 1995).

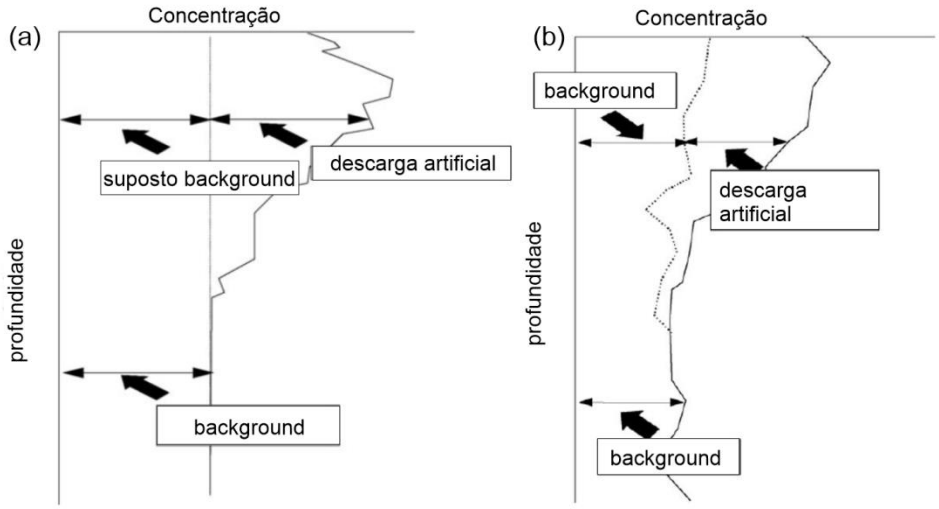


Figura 1. Variação da concentração de um metal do valor de *background* em testemunho (a) homogêneo e (b) variando a granulometria (FUKUE et al., 2006)

1.4. Índices de Qualidade Ambiental

No estudo de contaminação, é necessário distinguir a relação entre as diferentes variáveis e sua interação com a granulometria, mineralogia e conteúdo de carbono orgânico. Procedimentos geoquímicos normalmente incluem a normalização com elementos conservativos, tais como Al, Fe, Sc, Cs e Li (ex. LIN et al., 2008; PANG et al., 2015; WANG et al., 2015a). Esta normalização geoquímica é baseada no princípio de que as razões nas concentrações de metais para um valor de referência são relativamente constantes na crosta e a fonte de elementos conservativos é primariamente material da crosta (LIN et al., 2008). Dessa forma, uma inconsistência destas relações indicará a presença de concentrações anômalas, sugerindo influência antropogênica.

O fator de normalização deve estar associado a um parâmetro granulométrico, como porcentagem de finos (silte + argila), ou um elemento *proxy* de tamanho de partícula, respectivos aos elementos refratários, para distinguir

entre o metal geogênico e antropogênico (JIANG et al., 2013) porque leva em conta a variação natural do conteúdo de metais, que normalmente, depende da distribuição do tamanho do grão do sedimento. Elementos *proxy* de tamanho de partícula devem ser elementos conservativos que não sofrem nenhum tipo de perda química ou física durante o processo de intemperismo e sedimentação, ou seja, não devem sofrer diagênese nem possuir origem antropogênica e deve ser associado aos argilominerais, assim como o Li, Sc, Al, Fe e V (CARVALHO et al., 2002; HERUT; SANDLER, 2006; MATSCHULLAT et al., 2000; WANG et al., 2015a).

A fim de simplificar o estudo de metais em sedimento marinho e estuarino, muitos autores normalmente utilizam os Índices de Qualidade Ambiental (IQAs) devido a estes serem bons instrumentos para interpretar o grau de degradação de ambientes já impactados (ex. CHAKRABORTY et al., 2014; ISLAM et al., 2015; JIANG et al., 2013). Os IQAs apresentam interpretações sobre a qualidade de um sistema fazendo com que a concentração de metais apresente resultados mais compreensíveis e conclusivos.

De uma maneira geral, os IQAs podem ser classificados em três tipos (CAEIRO et al., 2005): (a) Índices de contaminação; (b) Índices de enriquecimento baseado em valores de *background*; (c) Índices de risco ecológico.

Os índices de contaminação agregam teores de metais e podem comparar estações pristinas a poluídas. Fornecem informações quantitativas úteis e, resultam em um único valor, facilitando a visualização, que é interpretado e entendido pela comunidade não científica, auxiliando processos de tomada de decisão, porém não leva em conta parâmetros sedimentológicos. Além disso,

muitos deles não possuem uma classificação para amostras poluídas e naturais e, para sua definição, é necessário o conhecimento da região em conjunto com outros parâmetros, tais como a composição natural das rochas em escala regional.

Os índices baseados em valores de *background* necessitam de valores de referência de metais em sedimento, ou seja, valores médios dos folhelhos, o conteúdo da crosta e níveis de metais antecedendo a influência antrópica, porém os valores de *background* nos sedimentos e nos solos dependem de propriedades geológicas locais que podem ser diferentes em escala global (JIANG et al., 2013). Dessa forma, um levantamento dos níveis destes elementos em uma região se faz necessário ao utilizar estes índices. Além disso, o uso de um único valor de referência traz a desvantagem de não levar em conta a variabilidade natural do elemento em estudo, que por sua vez depende muitas vezes da distribuição do tamanho do grão no sedimento. Como consequência, alguns estudos (ISLAM et al., 2015; LIN et al., 2008; RABEE et al., 2011; XIA et al., 2011) utilizam o tamanho do grão ou elementos *proxies* de tamanho de grão para normalizar a concentração de metais (JIANG et al., 2013), fazendo a correção indireta da granulometria.

Os Valores Guia de Qualidade ou *Sediment Quality Guidelines* (SQGs) comparam a concentração encontrada no sedimento com valores de guias de qualidade, associado a testes ecotoxicológicos. Devido a simplicidade e ao valor qualitativo, é comumente adotado em muitos estudos de monitoramento ambiental (ex. BORDON et al., 2011; CESAR et al., 2014; PAULA FILHO et al., 2015), porém sua característica é simplista levando em consideração a complexidade do sistema como um todo. Além disso, grande maioria dos SQGs existentes (ex.

CONAMA, 2012; LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996) são limitados devido a estes serem desenvolvidos localmente, tomando como referência organismos e características geológicas generalistas para ambientes aquáticos de uma dada região e não apresentam especificidade em ambientes estuarinos.

2. Área de estudo

Localizada na região central do litoral paulista, entre as latitudes 23°51' S e 23°58’ S e longitudes 46°08’ W e 46°19’ W, a Baixada Santista compreende o espaço costeiro delimitado pelos municípios de Bertioga, a noroeste, e Praia Grande, a sudeste. Cobre uma área de aproximadamente 2.423 km^2, correspondente a 1% do estado de São Paulo.

Em função da circulação existente, o sistema estuarino pode ser dividido em quatro compartimentos: Baía de Santos, Canal de Santos, Canal de São Vicente e Canal de Bertioga. De um modo geral, a Figura 2 representa a circulação presente no Alto Estuário Santista, cuja região recebe influência dos rios que desembocam na região, da influência de maré e das águas provenientes do Canal de Bertioga. Observa-se na Figura 2 que existe uma região próxima à Ilha dos Bagres, nos quais as correntes perdem força e acabam propiciando deposição de sedimento. O sistema, como um todo, é influenciado por marés semi-diurnas apresentando amplitude média de 0,27 m na quadratura e 1,23 m na sizígia (HARARI; DE CAMARGO, 2003).

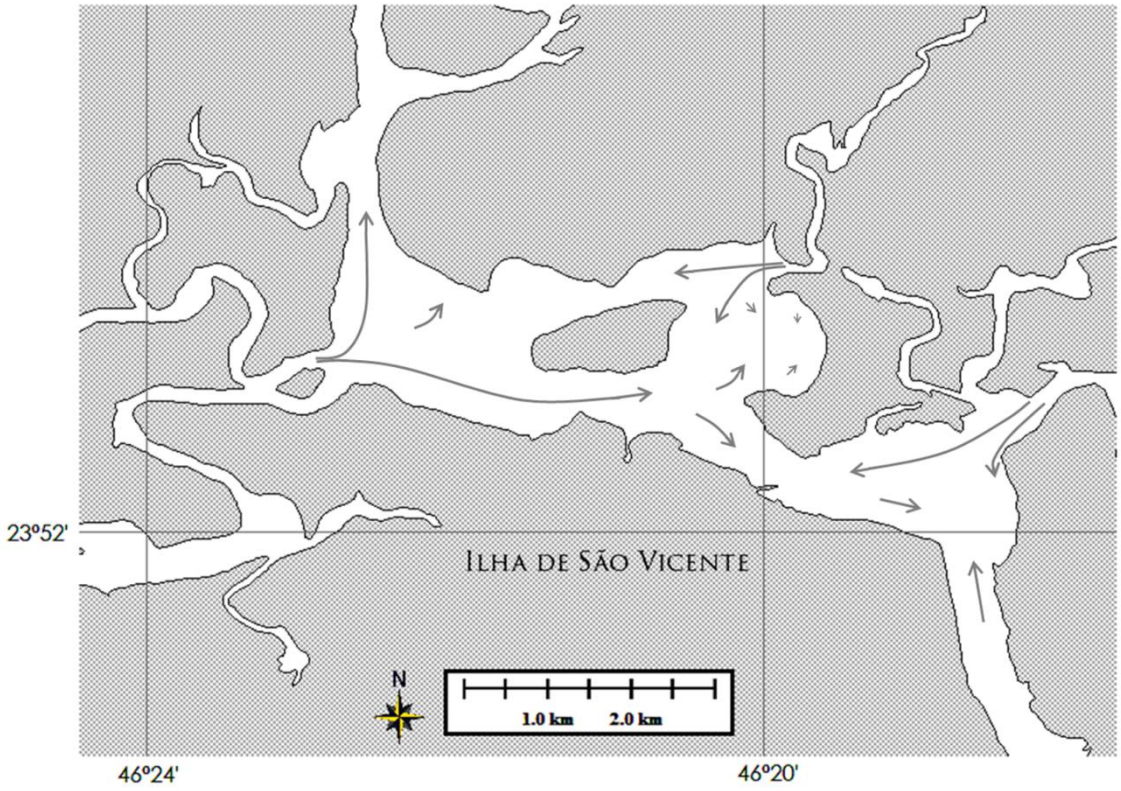


Figura 2. Circulação do Alto Estuário Santista (SARTORETTO, 2011 adaptado de KUTNER, 1976)

A dinâmica de sedimentação do Canal de Bertioga mostra um efeito de fluxo fluvial residual mínimo, sendo as correntes de maré, o agente principal de remobilização sedimentar, tendo influência maior junto à cidade de Bertioga e à desembocadura oceânica do canal. Os rios que desembocam no canal tem a sua carga sedimentar depositada pela ação das correntes de maré, tendo tendência a se anular, uma vez que a propagação ocorre em sentidos opostos. Devido a isso, as correntes de fundo possuem velocidades inferiores à velocidade crítica, fazendo com que o transporte de fundo seja eliminado, caracterizando o canal como um corredor cujo transporte predominante se dá por sedimentos finos em

suspensão, com alta porcentagem de material orgânico. Estes sedimentos depositam preferencialmente junto ao Largo do Candinho, onde há o tombo das águas devido à confluência de correntes de maré de sentidos opostos (FÚLFARO; PONÇANO, 1976)

O Complexo Estuarino de Santos e São Vicente é um bom exemplo sobre como as atividades industriais, urbanas e turísticas exercem pressão no sistema como um todo. A intensificação da industrialização e da urbanização iniciou a aproximadamente 60 anos atrás, no momento em que o Complexo Industrial de Cubatão foi construído e o Porto de Santos expandiu (MARTINS et al., 2011). Estes eventos resultaram em um aumento de efluentes industriais, rejeitos sólidos e esgoto doméstico (HORTELLANI et al., 2008) afetando a capacidade de resiliência do próprio estuário.

Ao longo de todo o século XX, a Baixada Santista passou por grandes modificações nas quais resultaram no Porto de Santos, o maior porto da América Latina que, atualmente, ocupa a 39° posição do porto mais movimentado do mundo (CODESP, 2011) e, no maior complexo industrial do país, o Complexo Industrial de Cubatão, abrigando aproximadamente 1.100 indústrias, dentre elas petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, fertilizantes e de construção civil (CBH-BS, 2011).

Devido a sua localização estratégica a 40 quilômetros de São Paulo, o maior centro econômico do país, e a proximidade com o Porto de Santos, a cidade de Cubatão foi considerada ideal para o desenvolvimento de um parque industrial. Devido ao volume de indústrias eliminando grande quantidade de poluentes de forma descontrolada, durante o início da década de 80, essa região foi

mundialmente conhecida como “Vale da Morte”, sendo apontada pela ONU como o município mais poluído do mundo, sendo líder em casos de problemas respiratórios no país.

Em virtude da importância econômica, social e ecológica da região e dos problemas ambientais que existiam, a Baixada Santista tem sido amplamente estudada com objetivos de diagnóstico ambiental e monitoramento das atividades realizadas atualmente, como por exemplo, as dragagens dos canais de navegação do Porto de Santos.

Com o objetivo de identificar modificações na biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes devido às atividades de dragagem na região do Estuário Santista, TORRES et al. (2009) concluíram que os sedimentos coletados nas proximidades do Porto de Santos mostraram grau de contaminação, especialmente aqueles na região mais interior ao Canal. Diferente deste, BORDON et al. (2011) a partir da análise de metais, carbono orgânico total e porcentagem da fração fina do sedimento em 16 amostras reportaram maiores concentrações na região cuja atividade industrial é mais intensa, ou seja, no interior do Canal de Piaçaguera.

HORTELLANI et al. (2008) analisaram Al, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn em 41 amostras de sedimento superficial. Houve um aumento nas concentrações de Zn, Ni, Pb, Cd, Cr e Hg, associados à atividade antrópica. Do total, 45% das amostras excederam o TEL (“Threshold Effect Level”) e, apenas 4, o PEL (“Probable Effect Level”), demonstrando valores coerentes com os critérios canadense e americano de avaliação da qualidade dos sedimentos.

Através do *Pollution Load Index* e do Fator de Enriquecimento em testemunhos, GONÇALVES et al. (2013) concluíram que houve um enriquecimento maior do As, correspondente ao final do século XIX, entretanto afirmaram ausência de contaminação por metais pesados, cujos níveis encontrados foram provenientes de processos naturais de intemperismo e sedimentação.

A partir de uma análise de qualidade integrada, BURUAEM et al. (2012) realizaram o levantamento do *Sediment Quality Triad* (SQT), ou seja, a avaliação da comunidade bentônica, análises ecotoxicológicas e química. Dessa forma, pode concluir que o sedimento do Sistema Estuarino de Santos encontra-se contaminado por metais, principalmente Zn e Hg, PAH, LAB e TBT e que estes contaminantes estão associados a efeitos biológicos da comunidade bentônica.

Os estudos acima apresentam diferentes formas de relacionar os teores de metais e As com o grau de degradação do sistema estuarino. Normalmente esta relação se dá a partir da concentração dos elementos potencialmente contaminantes e de seus efeitos associados à biota. Neste estudo, pretende-se interpretar estes elementos no ambiente estuarino de uma forma diferenciada, utilizando o sedimento como um indicador ambiental, através da análise de diversos índices. Dessa forma uma análise integrada de cunho quantitativo a fim de contrapor estudos anteriores na região é proposta.

3. Objetivos

A partir do exposto anteriormente e sabendo-se que a Baixada Santista representa um local sujeito a fortes influências antrópicas, este estudo tem como objetivo avaliar níveis de metais a partir do cálculo de diferentes índices e avaliar sua efetividade em estudos ambientais.

Dessa forma, este estudo visa responder as seguintes questões:

- O uso de índices de qualidade ambiental pode ser um bom indicador para ambientes marinhos/estuarinos degradados?
- O sedimento contaminado do Alto Estuário Santista consegue atingir outras regiões do Complexo Estuarino?

A fim de cumprir com o objetivo proposto foram necessárias as seguintes etapas.

- Coletar 257 amostras ao longo do Estuário de Santos e São Vicente e Canal de Bertioga;
- Quantificar os níveis de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sc, V e Zn por ICP-OES em sedimentos da região;
- Quantificar os teores de Hg a partir de geração de vapor acoplada a ICP-OES em sedimentos da região;
- Determinar o conteúdo de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT), δ13C e δ 15N e granulometria em sedimentos da região;
- Realizar tratamento estatístico dos resultados;

- Determinar os níveis de *background* através de ferramentas estatísticas;
- Calcular IQAs a partir dos resultados obtidos;

4. Metodologia

4.1. Amostragem e pré-tratamento das amostras

Este estudo foi parte dos projetos “Histórico da Atividade Antrópica do Canal de Bertioga, SP. Níveis de metais, semi-metais e sedimentação recente em colunas sedimentares” (FAPESP 2009/01211-0) e “Susceptibilidade e resiliência de sistemas estuarinos urbanos a mudanças globais: Balanço hidro-sedimentar; elevação do nível do mar; resposta a eventos extremos (MuGIoEst)” (FAPESP 2011/50581-4).

Nestes projetos, foram coletadas 257 amostras de sedimento superficial, nas quais 127 foram ao longo do Canal de Bertioga, 20 na Baía de Santos e 130 no Alto Estuário Santista (Figura 3 e Tabela 24 do ANEXO I). A primeira estação foi escolhida aleatoriamente e as demais seguiram intervalos regulares a fim de se obter uma área representativa. A amostragem foi realizada através do pegador de fundo Van Veen de aço inoxidável e as amostras foram colocadas em bandejas de plástico. Após a coleta, as amostras foram levadas ao Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQiMar) para serem congeladas e liofilizadas. A fim de garantir a qualidade dos resultados, as amostras secas foram homogeneizadas e acondicionadas em frascos plásticos.

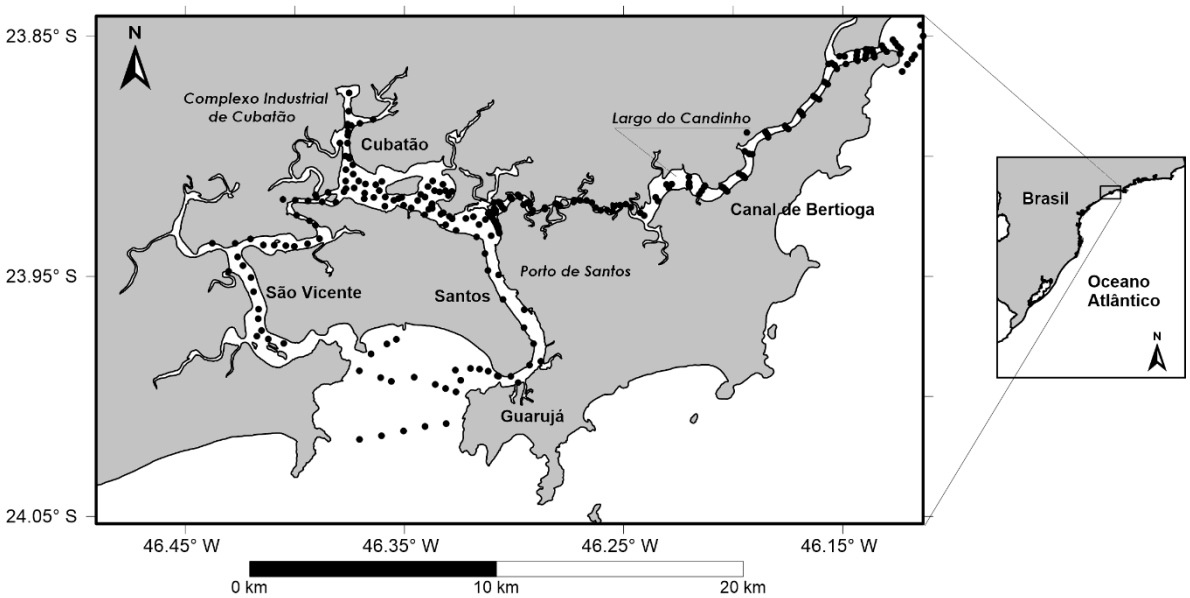


Figura 3. Localização e pontos de amostragem na Baixada Santista (Fonte: autor)

4.2. Análises químicas

Para quantificar apenas elementos de origem antrópica, eliminando os elementos ligados a estruturas siliciclásticas, todas as amostras de sedimento superficial coletadas, foram submetidas à digestão parcial, conforme o fluxograma da Figura 4, ou seja, lixiviação por ataque ácido, segundo o método SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996). A determinação dos teores de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sc, V e Zn foi realizada por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

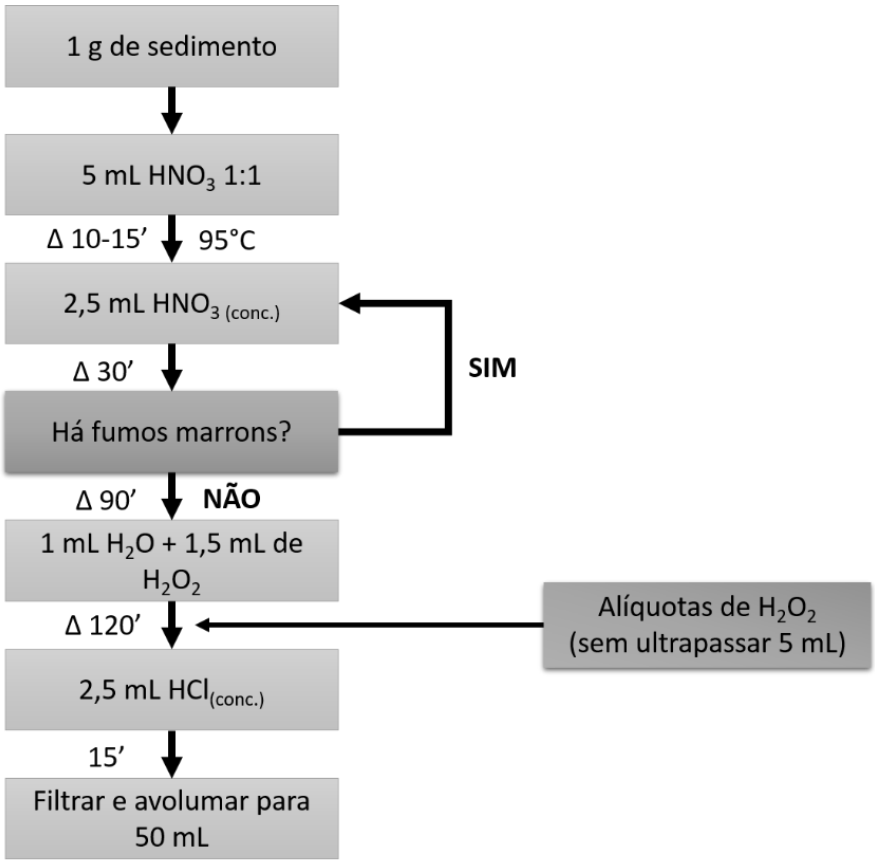


Figura 4. Fluxograma do método de extração de metais e semimetais SW 846 US EPA 3050B

Para determinar Hg total (orgânico e inorgânico) por geração de vapor, foi utilizado o método SW 846 US EPA 7471 A (USEPA, 1994) em aproximadamente 50 amostras do total amostrado. O método consiste na redução do Hg em solução para seu estado fundamental conforme o fluxograma da Figura 5 que, posteriormente foi quantificado por geração de vapor acoplado a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (VGA-ICP-OES).

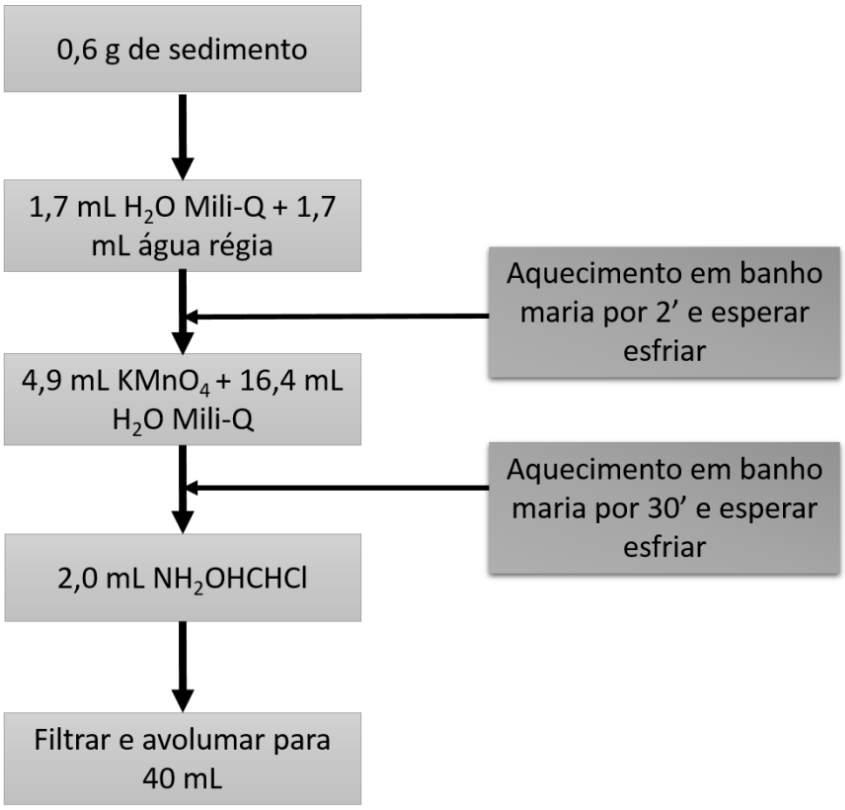


Figura 5. Fluxograma do método de extração de Hg SW 846 US EPA 7471 A

A fração fina das amostras foi determinada gravimetricamente através do peneiramento úmido com peneira de tamanho 0,063 mm e a determinação do Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e razões isotópicas ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) foi dividida em duas análises. Para a determinação do C_{org}, a fração inorgânica, ou seja, o $CaCO_3$, foi removida utilizando HCl 10% visto que este é um interferente. No caso da determinação do NT e o $\delta^{15}N$, esta etapa não foi realizada, visto que a acidificação pode alterar a razão isotópica de nitrogênio (RYBA; BURGESS, 2002). Após o tratamento das amostras, o sedimento foi acondicionado em cápsulas de estanho e submetido ao analisador elementar

*Costech Instruments Elemental Combustion Syste*m acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica (EA-IRMS).

4.3. Controle de Qualidade

A fim de garantir a confiabilidade dos dados analisados, a validação do método foi realizada. Para isso, parâmetros como a seletividade, exatidão, precisão, taxa de recuperação, linearidade, faixa de operação e limites de detecção e quantificação do método foram avaliados.

Desta forma, foram analisados três Materiais de Referência Certificados (CRMs), SS-1, SS-2 (EnviroMAT Contaminated Soil) e ERM, e branco de reagentes foram submetidos ao mesmo processo analítico (USEPA, 1996; USEPA, 1994) para verificar a eficiência de extração do método e eliminar a hipótese de contaminação pelos próprios reagentes. Na Tabela 1 encontram-se os valores certificados, os intervalos de confiança certificado e obtido (IC MRC e IC obtido), a média, o desvio padrão relativo e a recuperação de cada elemento para cada CRM. Dos resultados obtidos, observa-se que os intervalos de confiança obtidos encontram-se dentro do intervalo de confiança do material certificado, além disso, os dados de precisão apresentaram-se abaixo de 20% e a recuperação apresentou-se dentro da faixa recomendada pela USEPA (1996) de 75-125%.

Tabela 1. Valor certificado, intervalo de confiança certificado (IC MRC), intervalo de confiança obtido (IC obtido), média, desvio padrão relativo e recuperação dos Materiais de Referência Certificados SS-1, SS-2 e ERM (n=7).

Elemento	MRC	Valor certificado	IC MRC	IC obtido	Média	Desvio padrão relativo (%)	Recuperação (%)
Al	SS-1	9518	8417-10619	8275-11064	9669	15	101,59
	SS-2	13265	12114-14416	13345-13914	13629	3	102,74
As	SS-1	18	17-19	16-18	17,2	7	95,86
	SS-2	75	65-85	73-80	76,4	6	101,88
Cd	SS-2	2*	-	-	2	11	102,75
Cr	SS-1	64	55-73	60-80	70,2	20	109,71
	SS-2	34	30-38	32-33	32,5	3	95,58
Cu	SS-2	191	182-200	185-193	188,9	3	98,92
Fe	SS-2	21046	19597-22495	20882-21202	21041,8	1	99,98
Hg	ERM	132	-	122-135	128,8	7	97,60
Ni	SS-2	54	50-58	54-55	54,4	2	100,85
Pb	SS-2	126	116-136	123-129	125,7	3	99,83
V	SS-1	19	17-21	18-21	19,4	13	102,32
	SS-2	34	31-37	28-32	29,9	7	87,91
Zn	SS-2	467	444-490	454-490	467,4	4	100,09

* Valor não certificado

A seletividade, linearidade e faixa de operação são respectivos ao equipamento utilizado. A utilização do ICP-OES apresenta uma grande vantagem visto que determina múltiplos elementos em uma mesma leitura baseado no comprimento de onda (λ) de cada elemento. Devido ao equipamento realizar uma leitura multielementar, deve-se atentar a interferência espectral que um elemento tem sob outro. É o caso do Cd, que sofre influência pelo Fe nas energias 214,439 e 226,502 nm, o que significa que na leitura do Cd, a concentração lida é correspondente a soma da concentração de Fe e Cd (Figura 6). Dessa forma, uma correlação interelementar foi realizada a fim de remover esta interferência.

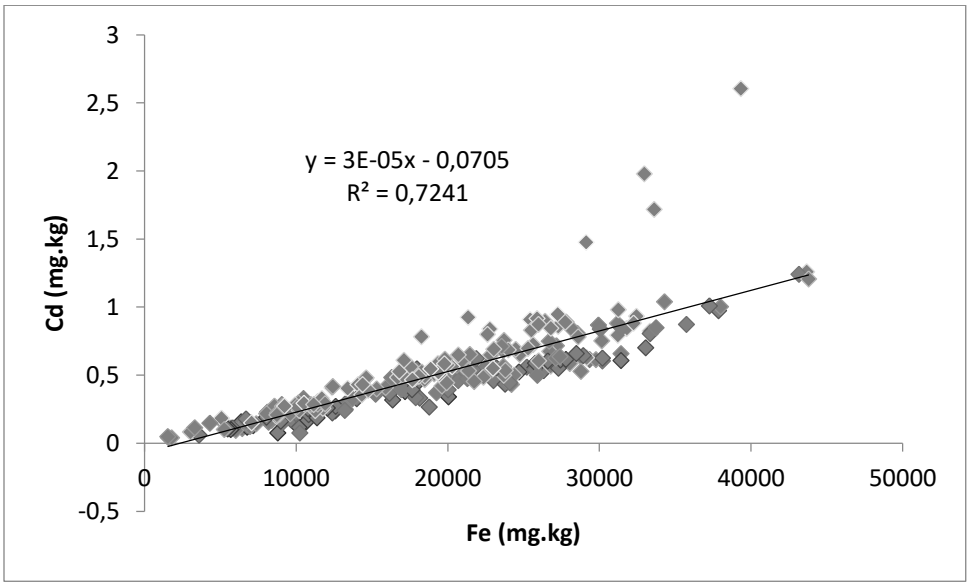


Figura 6. Correlação linear entre Fe x Cd (λ=214,439 nm) (Fonte: autor)

A linearidade e a faixa de operação são estabelecidas no início da leitura ao estabelecer a curva de calibração. O ICP-OES apresenta a curva de calibração do tipo linear e, para confeccioná-la, sete soluções de concentrações diferentes foram preparadas a partir de CRM multielementares. A fim de utilizar a curva, o coeficiente de correlação necessita ser igual ou maior que 0,999. Estas

concentrações utilizadas na curva foram preparadas de modo que a leitura subsequente das amostras se enquadre dentro da faixa de operação estabelecida.

O Limite de Detecção (LD) é respectivo a menor concentração de um analito que pode ser detectado com 99% de confiança e o Limite de Detecção do Método (LDM) leva em consideração a massa e o volume utilizado no método. Para a determinação do LDM, sete réplicas de concentração conhecida foram preparadas a partir de CRM referentes aos elementos de estudo. O desvio padrão apresentado dos resultados na leitura foi multiplicado pelo valor *t-Student* igual a 3,14 (n = 7) e seu resultado foi multiplicado pelo volume (45,0 mL) e dividido pela massa (1,0 g) do método. O Limite de Quantificação do Método (LQM) foi determinado para cada elemento considerando a imprecisão de 20% para os elementos de Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Ni, 30% para Cu, Pb e Sc e 100% para o As. Na Tabela 2 encontram-se os valores de LDM e LQM para os elementos em estudo.

Tabela 2. Limite de Detecção do Método (considerando V = 45 mL e m = 1,0 g) e Limite de Quantificação do método com 20% de imprecisão

Elemento	LDM (mg kg^{-1})	LQM (mg kg^{-1})	Imprecisão (%)
Al	0,28	1,40	20
As	0,40	0,19	100
Cd	0,07	0,38	20
Cr	0,09	0,45	20
Cu	0,14	0,42	30
Fe	0,06	0,33	20
Mn	0,08	0,44	20
Ni	0,18	0,89	20

Elemento	LDM (mg kg^{-1})	LQM (mg kg^{-1})	Imprecisão (%)
Pb	0,29	0,89	30
Sc	0,07	0,22	30
V	0,11	0,53	20
Zn	0,29	1,44	20

4.4. Índices de qualidade ambiental

Os subitens contidos neste item apresentam individualmente cada IQA utilizado neste trabalho, com sua equação e classificação associada. A fim de facilitar a redação e leitura da dissertação e diminuir repetições, para todos os IQAs que utilizam níveis de *background* em sua formulação matemática, neste trabalho foram utilizados dados de Sc retirados de GONÇALVES et al. (2013) devido a este ser um elemento normalizador que não apresentou interferentes e apresentou concentrações acima do Limite de Quantificação do Método (KIM et al., 2017). O resumo de todos os índices pode ser encontrado na Tabela A. 1.

4.4.1. Fator Enriquecimento

O Fator de Enriquecimento (FE) definido por SZEFER et al. (1998) quantifica a concentração do elemento na amostra em relação ao valor de *background*, cujas heterogeneidades litogênicas são minimizadas com a introdução de um elemento normalizador na equação (LUIZ-SILVA et al., 2006).

O FE pode ser calculado pela seguinte equação:

$$FE = \frac{\left(\frac{[M]}{[X]}\right)_{Amostra}}{\left(\frac{[M]}{[X]}\right)_{Background}}$$

Sendo que M a concentração de um dado elemento; X o elemento normalizador

Este índice quantifica o enriquecimento de um elemento tomando como referência níveis pristinos, desta maneira, é possível categorizar alguns cenários sugerindo um grau de contaminação a partir de seus valores (Tabela 3).

Tabela 3. Classificação dos valores de Fatores de Enriquecimento (SUTHERLAND, 2000)

FE	Enriquecimento	Sugere
< 2	Mínimo	Ausência ou nenhuma contaminação
2 – 5	Moderado	Contaminação moderada
5 – 20	Significante	Contaminação significativa
20 – 40	Alto	Alta contaminação
> 40	Extremo	Contaminação extrema

4.4.2. Pollution Load Index

O *Pollution Load Index* (PLI) definido por TOMLINSON et al. (1980) representa o número de vezes que a concentração dos metais e semimetais excede o valor de base e dá um indicativo geral do nível de sua toxicidade em uma amostra particular (PRIJU; NARAYANA, 2006). Pode ser calculado através da equação

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \; x \; FC_2 \; x \; FC_3 \; x \; \ldots x FC_i}.$$

Sendo que n é o número de elementos potencialmente contaminantes, i o elemento e FC_i o Fator de Concentração definido pela seguinte equação.

$$FC_i = \frac{[Elemento\ i]_{Amostra}}{[Elemento\ i]_{Background}}$$

Onde $[Elemento\ i]$ é a concentração do elemento i estudado.

Para este índice, TOMLINSON et al. (1980) propôs três categorias (Tabela 4) na qual valores acima de 1 indicam deterioração progressiva do ambiente, valores próximos a 1 indicam a presença de níveis basais e valores próximo a zero, ausência de contaminação.

Tabela 4. Classificação dos valores de Pollution Load Index (TOMLINSON et al., 1980)

PLI	Classificação
0	Ausência de contaminação
1	Presença de níveis basais
> 1	Deterioração progressiva

4.4.3. Sediment Pollution Index

O SPI é uma aproximação multi-elementar a fim de um levantamento geral da qualidade do sedimento com respeito à concentração de metais traço junto a sua toxicidade relativa (SINGH; MULLËR; SINGH, 2002). Desta forma, foram determinadas cinco classes abrangendo a qualidade do sedimento representando desde níveis naturais a níveis extremamente contaminados (Tabela 5).

Este índice é definido como uma soma linear dos fatores de enriquecimento de cada elemento multiplicado pelo peso, no qual é atribuído a cada metal, em relação a sua toxicidade. Os metais de Cr e Zn, os menos tóxicos, recebem peso

1, Ni e Cu recebem peso 2, Pb recebe peso 5 e 300 para o Cd (SINGH; MULLËR; SINGH, 2002). O cálculo do *Sediment Pollution Index* (SPI) pode ser calculado através da seguinte equação:

$$SPI = \frac{\sum(FE_i \,.\, W)}{\sum W}$$

Onde FE_i é o Fator de Enriquecimento do metal i e, W é o peso em relação à toxicidade do metal i.

Tabela 5. Classificação dos valores de Sediment Pollution Index (SINGH; MULLËR; SINGH, 2002)

SPI	Classe	Qualidade do sedimento
0 – 2	SPI 0	Níveis naturais
2 – 5	SPI 1	Fracamente contaminados
5 – 10	SPI 2	Moderadamente contaminados
10 – 20	SPI 3	Altamente contaminados
> 20	SPI 4	Extremamente contaminados

4.4.4. Índice de Geoacumulação

O Índice de Geoacumulação ($Igeo$), definido por MÜLLER (1986), é dado pela equação.

$$Igeo = \log_2\left(\frac{C_n}{1{,}5.\, B_n}\right)$$

Onde C_n é a concentração medida do metal n na fração fina (menor que 0,063 mm) da amostra de sedimento e B_n é o *background* geoquímico do metal n, também na fração fina. O fator 1,5 é utilizado devido a possíveis variações nos valores de *background* para o metal no ambiente. De acordo com MÜLLER

(1986), os valores de $Igeo$ são divididos em classes, nas quais representam um tipo de qualidade do sedimento, em que sua definição pode ser encontrada na Tabela 6.

Tabela 6. Classificação dos valores do Índice de Geoacumulação (MÜLLER, 1986)

I_{geo}	Classe	Qualidade do sedimento
< 0	0	Ausência de contaminação
0 – 1	1	De ausente para moderadamente contaminado
1 – 2	2	Moderadamente contaminado
2 – 3	3	De moderado para fortemente contaminado
3 – 4	4	Fortemente contaminado
4 – 5	5	De fortemente para extremamente contaminado
> 5	6	Extremamente contaminado

A fim de se obter apenas a fração fina, aproximadamente 50 amostras de sedimento superficial e a amostra da base de um testemunho coletado na região foram submetidas a um peneiramento úmido em peneira de tamanho 0,063 mm. O material que ultrapassou a malha foi armazenado para análise e o material retido foi descartado. A análise seguiu o mesmo procedimento de lixiviação por ataque ácido descrito no item 4.2 (USEPA, 1996).

4.4.5. Índice de Risco Ecológico

Este índice proposto por HAKANSON (1980) expressa o potencial risco ecológico da contaminação estudada (Tabela 7). É focado em substâncias tóxicas, ou seja, substâncias que causam efeitos tóxicos nos organismos sejam em

tecidos, órgãos ou no sistema como um todo. Os parâmetros são calculados de acordo com as equações:

$$E_{ir} = T_{ri}.FC_i$$

$$RI = \sum_{i=1}^{n} E_{ir}$$

Sendo que FC é o Fator de Concentração, E_{ir} é o monômio do potencial fator de risco para cada metal e T_{ri} o peso tóxico de cada metal, sendo igual a 1 para o Zn, 2 para o Cr, 5 para o Cu, Ni e Pb, 10 para As e 40 para Hg.

Como as concentrações de Hg natural em testemunhos foram muito baixas, a amostra # 73 foi escolhida como nível basal de Hg ([Hg] = 0,06 $mg.kg^{-1}$) devido a região ser pristina e apresentar teor de finos igual a 97,30%.

Tabela 7. Classificação dos valores do Índice de Risco Ecológico (HAKANSON, 1980)

RI	E_{ir}	Risco ecológico
RI < 150	E_{ir}< 40	Baixo risco
150 < RI < 300	40 < E_{ir} < 80	Risco moderado
300 < RI < 600	80 < E_{ir} < 160	Risco considerável
RI > 600	160 < E_{ir} < 320	Risco muito alto

4.4.6. Valores de Guia de Qualidade

Os valores de Guia de Qualidade ou *Sediment Quality Guidelines* (SQGs) são utilizados de forma a avaliar os efeitos adversos à biota da concentração encontrada no sedimento. Normalmente são utilizados testes ecotoxicológicos e, a partir das incidências encontradas, dois níveis de concentração são definidos nos

quais correspondem a três categorias: efeitos adversos associados (a) raros, (b) ocasionais e, (c) frequentes (CHOUERI et al., 2009; LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996).

Os SQGs nacionais, que são desenvolvidos a fim de prever os efeitos dos níveis de contaminantes em diferentes ambientes e tipos de sedimento, podem não tratar adequadamente as especificidades de cada local e situação em diferentes regiões. Dessa forma, um SQG desenvolvido e baseado em um local específico possibilita uma melhor previsão sobre a toxicidade dos contaminantes estudados (CHOUERI et al., 2009).

Para este trabalho, optou-se por utilizar como um valor de guia de qualidade a Resolução CONAMA N°454/2012. Esta resolução "*Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional*" e dispõe de dois níveis para cada elemento potencialmente contaminantes em água salina/salobra (Tabela 8). O primeiro nível indicando o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2 o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Esta resolução foi escolhida devido ao local de estudo apresentar dragagens dos canais de navegação do porto periodicamente.

No caso de um ambiente que não apresenta esta atividade, o seu uso não é indicado. Dessa forma, em estudos de monitoramento ambiental recomenda-se utilizar outros valores, como por exemplo, a legislação canadense ou americana (LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996). O Brasil não possui valores de guia qualidade para este tipo de estudo.

Tabela 8. Valores respectivos aos níveis 1 e 2 para água salina/salobra da Resolução CONAMA N°454/2012

Elemento	Nível 1 ($mg.kg^{-1}$)	Nível 2 ($mg.kg^{-1}$)
As	19	70
Cd	1,2	7,2
Pb	46,7	218
Cu	34	270
Cr	81	370
Hg	0,3	1,0
Ni	20,9	51,6
Zn	150	410

4.4.7. Efeito Adverso Biológico

Como mencionado anteriormente, existem diversos SQGs para avaliar a saúde do sedimento. O ERL (Effects Range Low)/ERM (Effect Range Median) tem o uso bastante consagrado (e. g. DIOP et al., 2015; GAO et al., 2016; ZHUANG; GAO, 2014) no qual a concentração abaixo do ERL, os efeitos são raramente observados, concentrações iguais ou acima do ERL porém menor que ERM representam o intervalo no qual um efeito pode ocasionalmente ocorrer e, níveis equivalentes ou acima do ERM apresentam efeitos que frequentemente podem ocorrer. (LONG et al., 1995). Os valores de ERL e ERM de cada metal analisado estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores Guia de Qualidade para metais traço ($mg\ kg^{-1}$) de acordo com LONG et al. (1995)

Elemento	ERL	ERM
As	8,2	70

Elemento	ERL	ERM
Cd	1,2	9,6
Cr	81	370
Cu	34	270
Pb	46,7	218
Hg	0,15	0,71
Ni	20,9	51,6
Zn	150	410

Os valores de ERM são considerados um SQGs, que pode ser utilizado para a avaliação dos efeitos adversos de um contaminante individualmente, porém, na realidade, muitos elementos coexistem no ambiente (ZHOU et al., 2014). Devido a isto, a partir dos valores de ERM (LONG et al., 1995), foi possível calcular um quociente de ERM (*mERM*) para cada amostra a fim de determinar os efeitos adversos biológicos (EAB) de múltiplos elementos coexistindo (Tabela 10). O quociente é definido dividindo a concentração de cada contaminante no sedimento pelo seu valor de ERM associado e somando todas as variáveis (CARR et al., 1996; LONG et al., 1998; LONG, 2000).

$$mERM = \frac{\sum\left(\frac{Ci}{ERM_i}\right)}{n}$$

Onde C_i é a concentração do elemento encontrada; ERM_i é o nível de referência dado por Long et al. (1995) e, n a quantidade de metais utilizada.

Tabela 10. Classificação dos valores de mERM segundo ZHOU et al. (2014) adaptado de LONG et al. (2000)

mERM	EAB
≤ 0,10	Sem efeito adverso
0,10 – 0,50	Potencial efeito adverso
0,50 – 1,5	Efeito adverso moderado
> 1,5	Efeito adverso significativo

4.4.8. Intervalo de predição

A metodologia adotada neste capítulo foi descrita de acordo com NEVES [s. d.] da ESAMC (Escola Superior de Administração, Marketing e Comunicação) em seu capítulo intitulado “Estatística II: Correlação e Regressão”.

O intervalo de predição é uma estimativa nas quais futuras observações poderiam estar, com 95% de probabilidade, dentro de valores já observados. É similar ao intervalo de confiança, porém não considera parâmetros não observados como a média e o desvio padrão da população.

Para cada valor de x, os valores de y correspondentes seguem uma distribuição normal, ou seja, para um determinado valor de x_0, há um conjunto de valores de y que segue distribuição normal cuja média é o valor predito representado pela reta da regressão linear $\hat{y} = b_1 + b_0.x_0$. Dessa forma, o y estimado localiza-se dentro do intervalo $\hat{\mathrm{y}} - \mathrm{E} < \mathrm{y} < \hat{\mathrm{y}} + \mathrm{E}$, no qual E corresponde à margem de erro que é dado pela expressão abaixo.

$$E = t_{crítico} * SE * \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{n * (x_0 - \bar{x})^2}{n * (\sum x^2) - (\sum x)^2}}$$

Sendo que SE representa o Erro Padrão de Estimativa, ou seja, mede a dispersão em torno da reta de regressão e o $T_{crítico}$ adotado foi igual a 1,645 (GL > 100). O SE é similar ao desvio padrão para um conjunto de dados ou uma distribuição de probabilidades.

$$SE = \sqrt{\frac{(\sum y^2) - b_0 * (\sum y) - b_1 * (\sum xy)}{n-2}}$$

Para utilizar estatística paramétrica, os *outliers* devem ser removidos e os dados devem apresentar distribuição normal, mas para utilizar esta ferramenta com o objetivo em estudos de contaminação ambiental, esta premissa pode não ser cumprida.

A fim de utilizar o intervalo de predição como um IQA, os níveis de metais encontrados são relacionados a um elemento normalizador, no caso o Sc e, a partir do gráfico de dispersão com os limites de estimação de y, é possível avaliar quais pontos apresentaram concentrações anômalas em relação ao conjunto amostras. Além disso, é possível determinar quais são os níveis de *background* da região, bem como sua variação com o Sc, localizando os pontos na região interior aos limites de estimação de y. Dessa forma os valores de *background* serão dados a partir de uma equação na forma $[M]_{bg} = ax + b \pm E$, onde M é o metal de interesse, x a concentração de Sc na amostra e E o erro dado pelo intervalo de predição.

Para a construção do gráfico do Intervalo de Predição é necessário seguir as seguintes etapas:

- Uma quantidade significativa de amostras deve ser coletada a fim de minimizar os erros;

- A concentração do elemento M e do elemento normalizador (Sc) são utilizadas para criar um gráfico de dispersão [M] *vs* [Sc]. Se os elementos apresentarem boa correlação, é um indicio de que esta relação atingiu a proporção natural e pode representar um *background* regional;
- A curva de regressão linear é feita a fim de obter o valor predito $\hat{y} = b_1 + b_0.x_0$. Dessa forma, a estimação de y cairá entre o intervalo $\hat{\mathrm{y}} - \mathrm{E} < \mathrm{y} < \hat{\mathrm{y}} + \mathrm{E}$;
- Depois de calculado o Erro, as equações $\hat{\mathrm{y}} - \mathrm{E}$ e $\hat{\mathrm{y}} + \mathrm{E}$ são inseridas no gráfico representando o Intervalo de Predição;
- As amostras localizadas acima da curva são consideradas enriquecidas;
- Após retirar as amostras enriquecidas, a curva de regressão será ajustada e resultada no valor de *background* em função do elemento normalizador com seu erro associado, significando a distancia entre as curvas de regressão e do intervalo de predição.

Os diagramas contendo o intervalo de predição são similares aos diagramas de enriquecimento dado por RIBEIRO et al. (2014), porém o ED estabelece os limites a 95% da reta de regressão, já o intervalo de predição leva em consideração o tamanho amostral, bem como a variabilidade da amostra.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo será realizada uma avaliação crítica dos Índices de Qualidade Ambiental (IQAs) e de sua utilização e aplicabilidade em ambientes marinhos/estuarinos degradados, com um enfoque na Baixada Santista. Dessa forma, a discussão deste trabalho será dividida em duas partes principais nas quais facilitarão leitura da dissertação e a sua compreensão, sendo que, nos itens 5.1 a 5.9 serão apresentados os resultados obtidos bem como uma avaliação crítica dos índices tratados individualmente e o item 5.11 o diagnóstico da área de estudo, utilizando os resultados apresentados anteriormente.

O Cd foi encontrado apenas em 2 estações e o Hg foi determinado através de outra metodologia em 44 amostras. Além disso, ambos metais apresentaram comportamento distinto dos demais, devido a isso serão discutidos separadamente no item 5.10.

5.1. Níveis de metais traço e porcentagem de finos

Os teores de metais e As em sedimento superficial do Complexo Estuarino Santos e São Vicente podem ser encontrados na Tabela 25 e na Tabela 27 do ANEXO I e seus respectivos parâmetros descritivos na Tabela 11, bem como o *boxplot* na Figura 7.

Os níveis de As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn serão discutidos mais a fundo devido a sua potencial toxicidade, persistência e fonte antropogênica.

Uma análise da correlação de Pearson foi realizada com os parâmetros analisados (Tabela 12) e todos os elementos apresentaram correlação positiva e

significativa (α = 0,05) entre todos os parâmetros analisados. Como o Al, Fe, Sc e V são elementos conservativos, não apresentam influência de origem antropogênica e apresentaram-se correlacionados significantemente (α = 0,05) com a porcentagem de finos, estes elementos podem ser considerados um *proxy* de tamanho de partícula. Além disso, são relacionados aos argilominerais apresentando as maiores correlações existentes.

Tabela 11. Parâmetros descritivos de metais e As, em $mg.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino Santos e São Vicente

	Al	As	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sc	V	Zn
Média	15862,08	7,16	18,94	10,20	18979,43	0,49	7,82	12,16	3,07	21,17	57,74
Desvio padrão	9240,09	2,89	9,54	7,61	9049,34	1,14	4,05	8,48	1,58	9,61	69,96
Mediana	16028,60	7,25	20,25	9,01	19255,60	0,27	8,26	10,94	3,25	23,13	46,98
Máximo	42819,30	14,74	44,77	48,78	43798,20	7,69	19,28	64,02	6,07	43,42	912,56
Mínimo	1693,82	0,30	2,50	0,50	1532,66	0,02	0,95	1,30	0,31	2,28	5,81

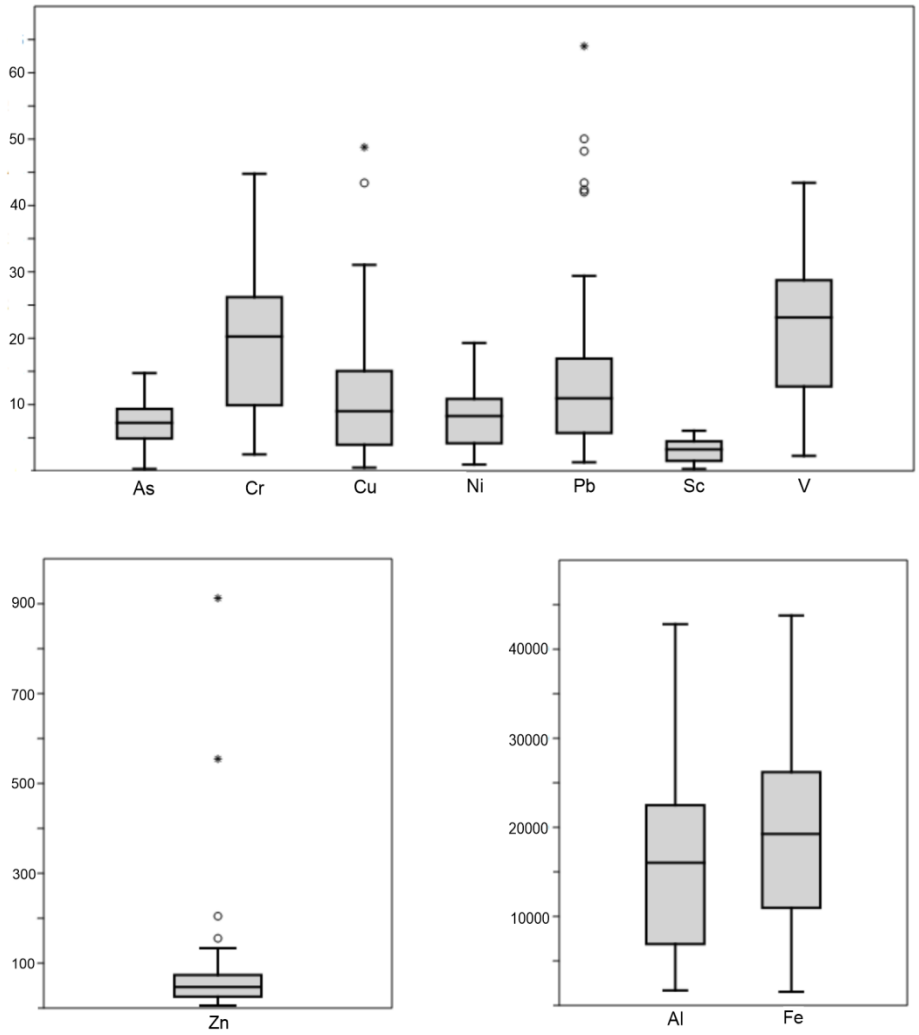


Figura 7. *Boxplot* dos níveis de metais e As na Baixada Santista (mg kg^{-1})

Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson para os metais e semi metais, finos(%), $CaCO_3$(%) e COT (Carbono Orgânico Total(%))

	Al	As	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sc	V	Zn	finos	$CaCO_3$
As	0,66											
Cr	0,94	0,67										
Cu	0,77	0,44	0,86									
Fe	0,94	0,74	0,96	0,79								
Ni	0,91	0,62	0,97	0,84	0,94							
Pb	0,68	0,48	0,77	0,85	0,72	0,74						
Sc	0,96	0,72	0,96	0,79	0,94	0,91	0,72					
V	0,93	0,78	0,95	0,77	0,93	0,91	0,71	0,97				
Zn	0,45	0,27	0,58	0,72	0,53	0,55	0,70	0,48	0,47			
finos	0,80	0,59	0,83	0,71	0,78	0,78	0,63	0,87	0,82	0,40		
$CaCO_3$	0,47	0,43	0,43	0,35	0,46	0,38	0,37	0,48	0,46	0,17	0,57	
COT	0,29	0,27	0,30	0,19	0,33	0,30	0,21	0,35	0,31	0,16	0,42	0,27

A distribuição do conteúdo de material lamoso pode ser encontrada na Figura 8. De todas as amostras, 74 delas apresentaram 0–25% de finos, localizadas na parte nordeste do Canal de Bertioga e na parte ocidental do Estuário de Santos e São Vicente. O resto das amostras mostrou distribuição heterogênea ao longo do estuário, com ambos intervalos de 25–50% e 50–70% com 47 amostras. As 89 amostras restantes apresentaram 75–100% principalmente na parte mais interior do estuário, incluindo o Canal do Porto de Santos e no Alto Estuário. Esta distribuição sugere que a contaminação estudada pode não ser espacialmente distribuída principalmente de acordo com distância à fonte, visto que os metais traço variam conforme a distribuição do tamanho de grão, que se deve a hidrodinâmica do local em que está sujeito.

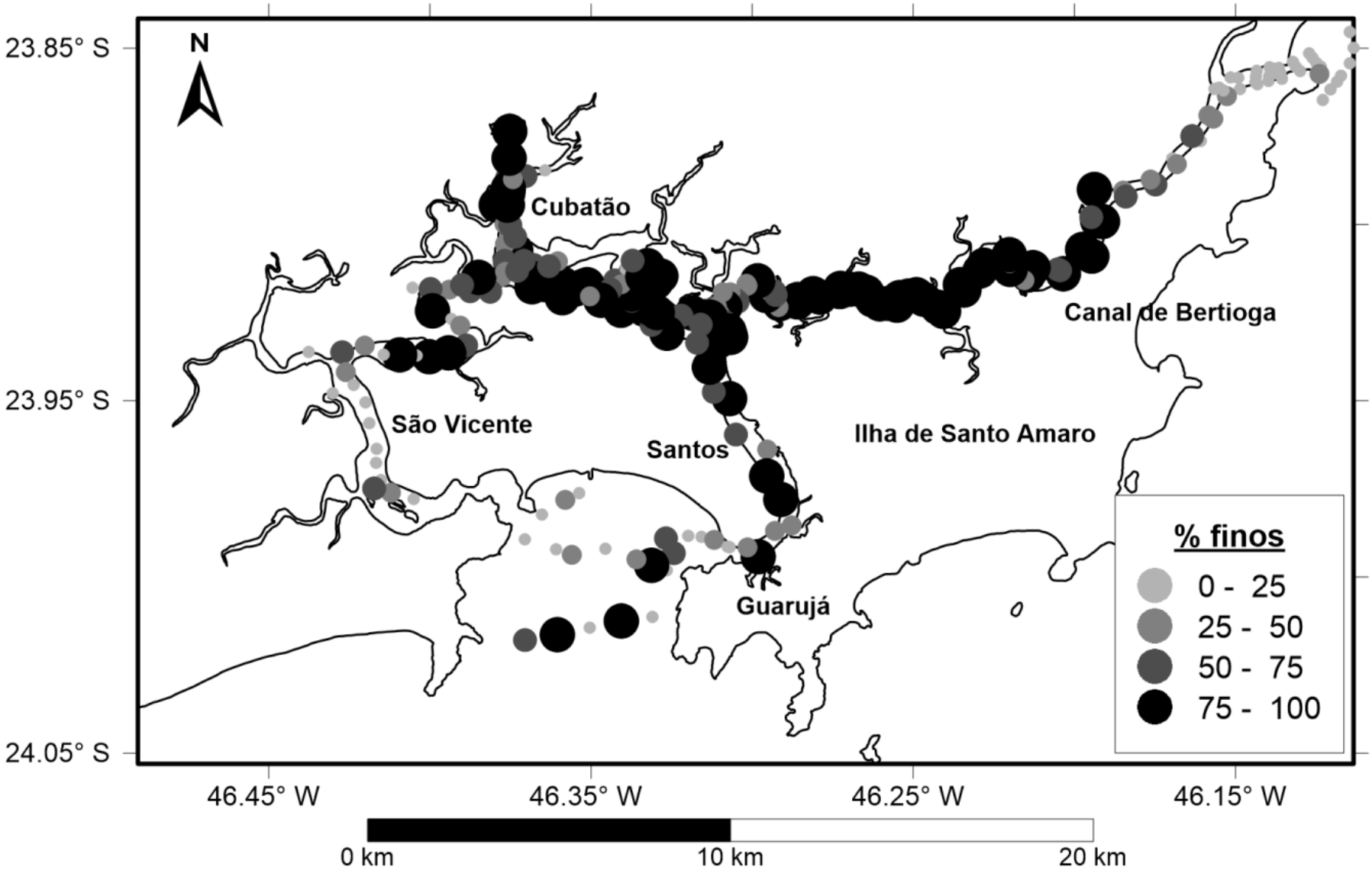


Figura 8. Distribuição espacial do conteúdo de material fino na Baixada Santista

5.2. Origem do material orgânico sedimentar

Os valores de porcentagem de finos (%finos), carbonato de cálcio (%$CaCO_3$), Carbono Orgânico total (COT), Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ bem como seus parâmetros descritivos podem ser encontrados na Tabela 13 e Tabela 28 do ANEXO I.

Tabela 13. Parâmetros descritivos para a porcentagem de finos (%finos), carbonato de cálcio (%$CaCO_3$), Carbono Orgânico total, Nitrogênio Total (NT) e $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$

	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
Média	52,29	15,28	2,75	0,17	-26,54	8,67
Desvio padrão	34,45	8,69	2,73	0,10	2,277	6,12
Mediana	55,16	14,39	2,02	0,15	-26,29	9,64
Máximo	99,29	66,77	13,93	0,57	-20,65	27,81
Mínimo	1,39	2,61	0,09	0,01	-34,38	-1,23

Na avaliação da origem da matéria orgânica no sedimento, a relação C/N é amplamente utilizada (XING et al., 2016; KOZIOROWSKA et al., 2016; WILSON et al., 2005), porém deve-se atentar para que os elementos sejam respectivos apenas à fração orgânica da amostra (C_{org}/N_{org}) e que estejam correlacionados significantemente entre si, visto que altos níveis de N_{inorg} pode afetar a relação C/N, especialmente quando os valores de C_{org} são menores que 1% (SAMPEI; MATSUMOTO, 2001). A fim de se obter melhores resultados, dados com teor de finos menor que 10% e amostras com conteúdo de NT abaixo de 0,10% foram retirados devido à proximidade ao Limite de Detecção.

Na regressão linear apresentada na Figura 9, observa-se que quando o COT se anula, valor de NT (%) é igual a 0,0899, o que corresponde à estimativa de nitrogênio inorgânico encontrado nas amostras que foi utilizado para a correção dos valores de nitrogênio na relação C/N.

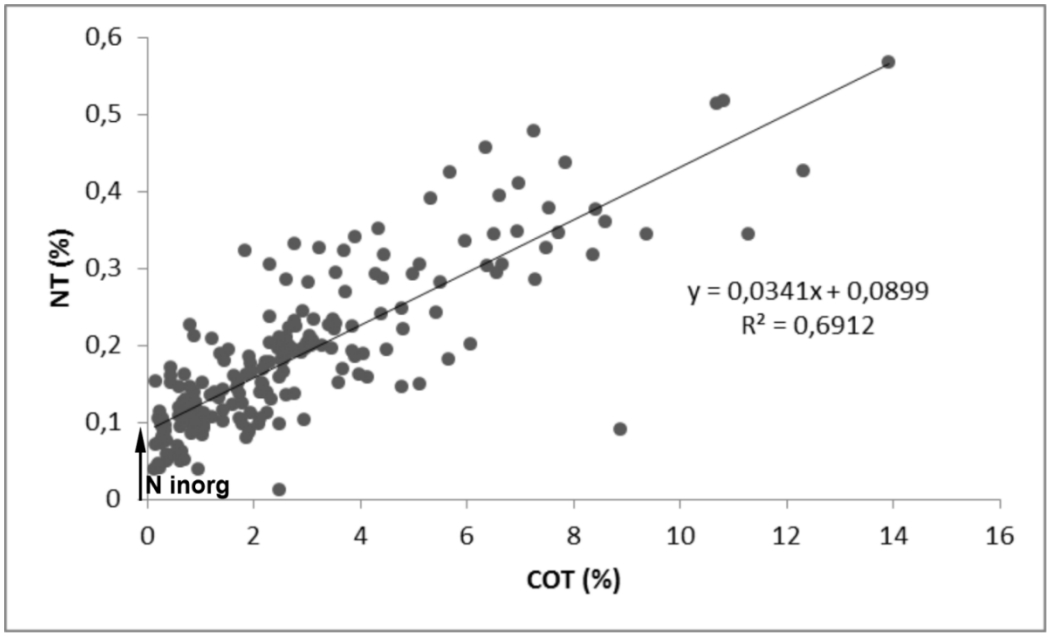


Figura 9. Correlação linear (α = 0,05; p < 0,05) entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)

Normalmente, a relação C/N é analisada em conjunto aos dados de isótopos de $\delta^{13}C$ visto que fornece um indicativo adicional sobre as contribuições relativas de fontes contrastantes de matéria orgânica (LAMB et al., 2006).

A partir dos valores corrigidos, um gráfico relacionando $\delta^{13}C$ e C/N foi sobreposto ao modelo de LAMB et al. (2006) para avaliar a origem do material orgânico sedimentar (Figura 10). É possível observar que a matéria orgânica tem origem predominantemente alóctone de proveniência terrígena com sua maioria sendo representada por plantas terrestres C3, característico de regiões tropicais e

úmidas, estas plantas C3 podem representar os manguezais presentes na região (ABRANTES; SHEAVES, 2009).

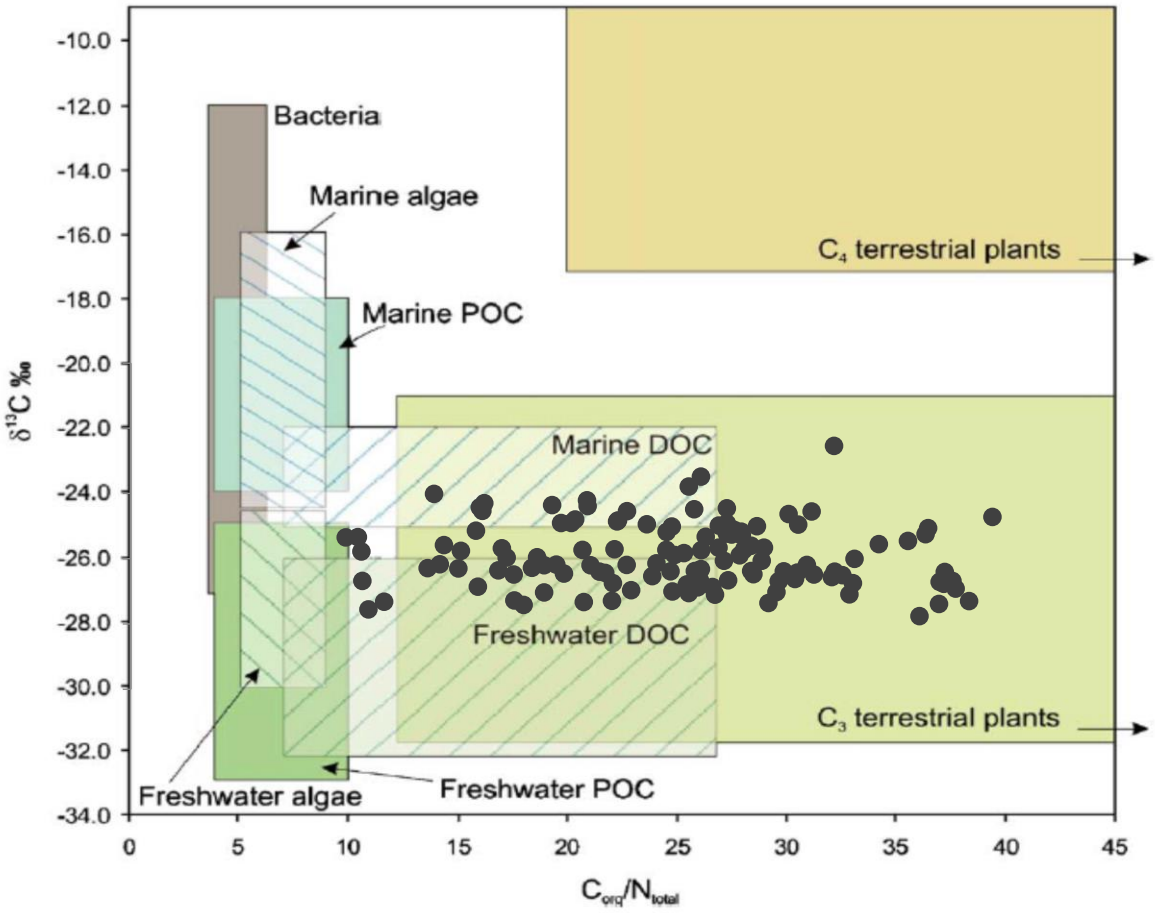


Figura 10. Modelo de Lamb et al. (2006) contendo a relação entre $\delta^{13}C$ e relação C/N e suas respectivas fontes de material orgânico em um ambiente costeiro. Os pontos em cinza são respectivos aos valores das amostras coletadas na Baixada Santista (modificado pelo autor)

Existem algumas amostras que apresentaram sobreposição de fontes apresentando influência do COD (Carbono Orgânico Dissolvido) marinho (aproximadamente δ = -22% a -25%), localizadas principalmente na região da entrada do Canal do Porto de Santos e, amostras respectivas ao COD de água doce (aproximadamente δ = -26% a -28%), localizadas ao longo do Canal de

Bertioga e no Alto estuário. O COD normalmente é derivado de fitoplâncton tanto de ambiente marinho, quanto fluvial e uma mistura de matéria orgânica terrígena, o que serve como indicativo de que a maré que atua na região tem competência de adentrar no estuário através do canal do Porto de Santos até a região do Alto Estuário, local limítrofe de ambas componentes, marinha e fluvial. Este fenômeno de sobreposição de fontes marinha e fluvial é muito comum em regiões estuarinas e também foi reportado por outros autores (e. g. PETERSON et al., 1994; OTERO et al., 2003).

5.3. Valores Guia de Qualidade (SQG)

Avaliando as concentrações dos elementos contaminantes sob a visão dos SQGs, do total de metais analisados, Cu, Pb, Zn e Hg apresentaram níveis acima dos valores de CONAMA 454/2012. Na Figura 11 é apresentado a distribuição dos elementos Cu, Pb e Zn em amostras que excederam os limites da legislação em vigor.

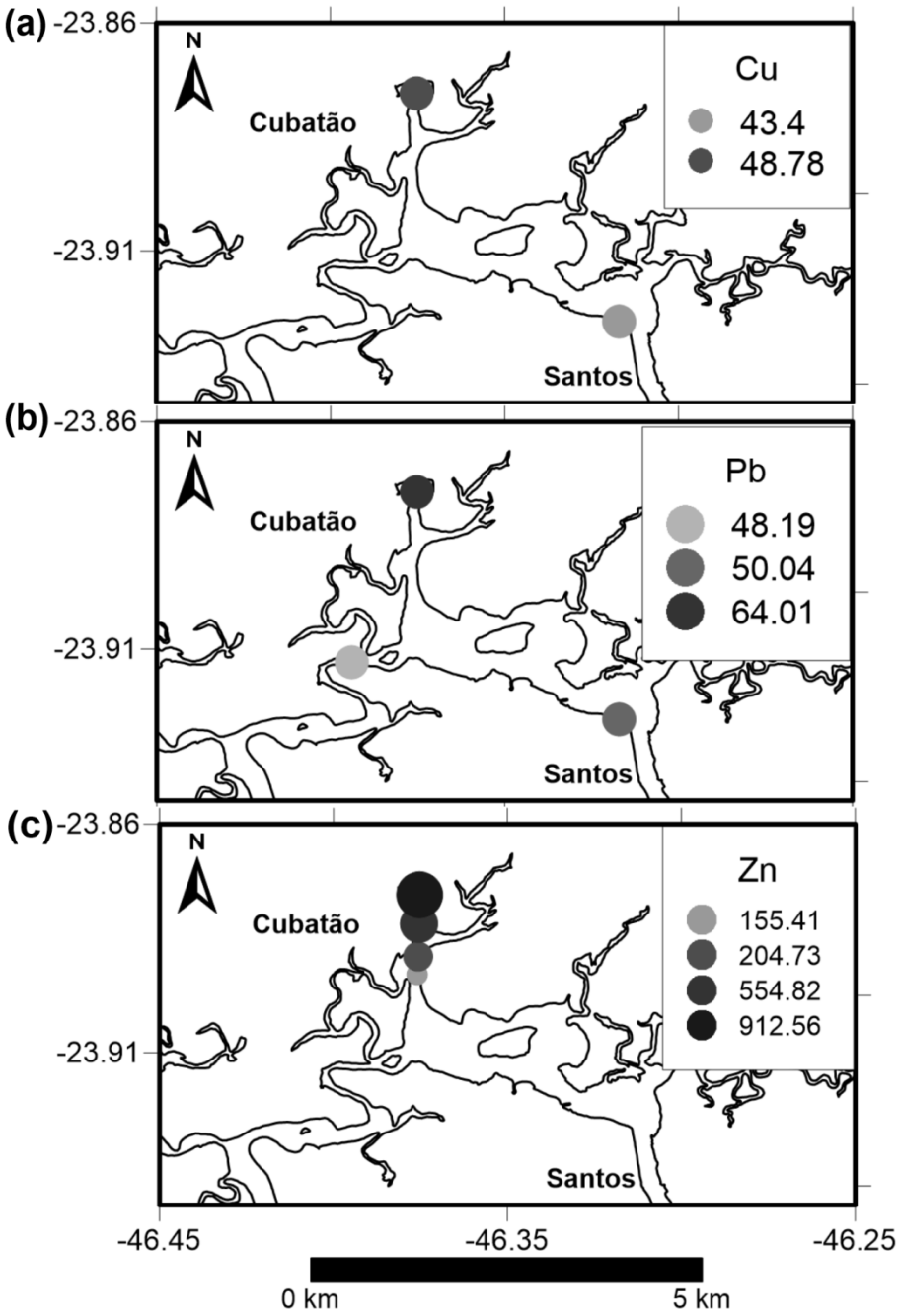


Figura 11. Distribuição espacial dos níveis (mg.kg^{-1}) encontrados que excederam os níveis do CONAMA 454/2012 dos elementos (a) Cu, (b) Pb e (c) Zn

O Cu e o Pb apresentaram valores que excederam apenas o Nível 1 enquanto o Zn apresentou, dentre as 4 amostras, dois valores acima do Nível 2. É possível identificar que as maiores concentrações e o único local onde os três

metais coexistem em concentrações tóxicas encontra-se na estação mais interior ao Canal de Piaçaguera localizado na cidade de Cubatão.

Além deste local, o Cu e o Pb coincidiram também em outro ponto, na divisa entre o canal do Porto de Santos e o Alto Estuário, local de confluência de águas marinhas e fluviais, o que corrobora com os valores de COT. O Pb apresentou mais um valor acima do Nível 1 na desembocadura do Rio Cubatão na região de São Vicente. Estes valores acima mencionados podem ser provenientes de fontes difusas, dada à dinâmica local e a proximidade de múltiplas fontes potenciais. Uma análise conjunta com os índices foi realizada a fim de se discutir melhor os resultados apresentados pelo SQGs.

Além da utilização dos SQGs tornar o estudo da contaminação mais simples e rápido, este é facilmente compreendido pela comunidade não científica, auxiliando a disseminação da informação a sociedade civil. A sua facilidade deve-se a comparação do resultado obtido com o valor do guia de qualidade (CAEIRO et al., 2005) e, desta forma, é possível inferir sobre a saúde do sistema, podendo concluir se o nível obtido pode ou não causar efeitos deletérios à comunidade biológica.

Mesmo tornando o estudo mais simples, sua utilização deve ser realizada em conjunto com outras ferramentas, visto que não leva em consideração outros fatores ambientais como a granulometria, a área de estudo ou a origem natural destes metais. Além disso, os SQGs são amplamente desenvolvidos ao redor do mundo (ex. LONG et al., 1995; MACDONALD et al., 1996), porém existem raros exemplos em regiões estuarinas (ex. CHOUERI et al., 2009; WILSON; JEFFREY, 1987).

Supondo um estudo no qual se toma como base valores médio de crosta como referência. Ao avaliar os valores de TAYLOR (1964), a média da crosta para os valores de Cu e Ni são respectivamente, 75 e 55 mg kg^{-1}. Comparando estes valores com a legislação brasileira, o teor de Cu na crosta representa quase o dobro do Nível 1 do CONAMA 454/2012 e o Ni apresentaria um valor excedendo o Nível 2. Nestas condições, todas as amostras do estudo apresentariam teores potenciais para causar efeitos deletérios à comunidade biológica.

5.4. Fatores de Enriquecimento (FE)

Este item foi baseado no artigo publicado na revista *Marine Pollution Bulletin* intitulado "*Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil*" submetido dia 14 de agosto de 2015 e publicado dia 7 de janeiro de 2016, que tem como autores Bianca Sung Mi Kim, Alexandre Barbosa Salaroli, Paulo Alves de Lima Ferreira, Juliê Rosemberg Sartoretto, Michel Michaelovich de Mahiques e Rubens Cesar Lopes Figueira e, encontra-se no ANEXO II.

A distribuição dos resultados dos FEs pode ser observada na forma de *boxplot* na Figura 12. Pode-se perceber que grande maioria dos elementos apresentou mediana abaixo de 2 e uma inclinação para maiores valores.

Os *outliers* representados pelos círculos e os valores extremos representados pelos asteriscos são notáveis em todos os elementos. O As, Cr, Ni e Pb apresentaram seu 75° percentil abaixo de um enriquecimento igual a 2, com *outliers* indicando enriquecimento mínimo para o Cr e Ni, e de mínimo a moderado

para o As e Pb. O Zn foi o único elemento que apresentou FE maior que 20 e o Cu o único com mediana acima de 2.

As distribuições espaciais dos FE encontram-se nas Figura 13 a Figura *18*. É possível observar que o As se diferenciou dos demais devido ao maior enriquecimento nas proximidades da cidade de Bertioga, enquanto os outros elementos apresentaram maiores valores ao longo do Estuário de Santos e São Vicente. A partir das figuras abaixo, é possível observar uma tendência de enriquecimento maior, para elementos de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, à medida que se aproxima de zonas urbanizadas/industrializadas, sugerindo *input* essencialmente antropogênico.

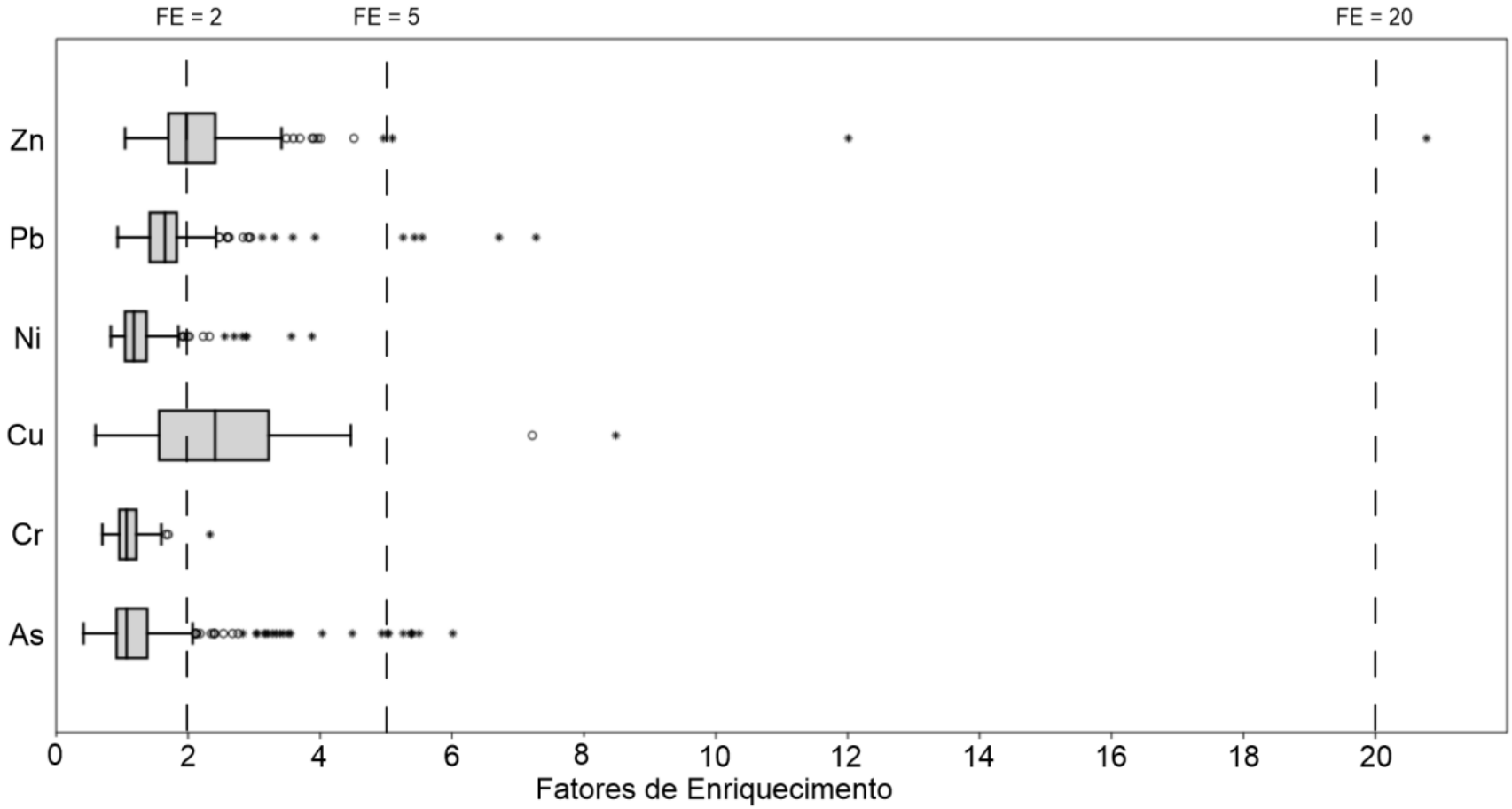


Figura 12. *Boxplot* dos Fatores de Enriquecimento para metais e As na Baixada Santista

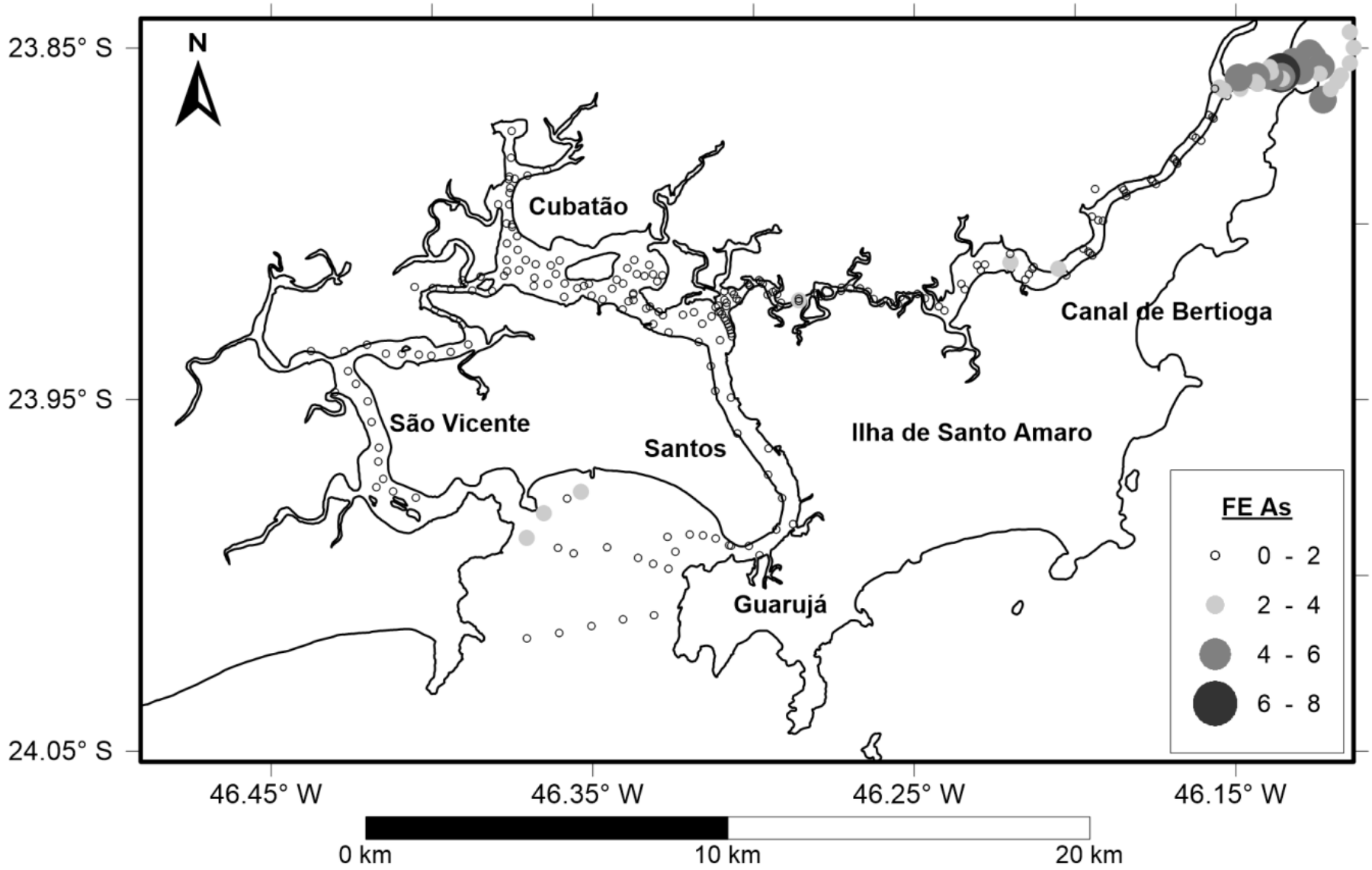


Figura 13. Fatores de Enriquecimento do As na Baixada Santista

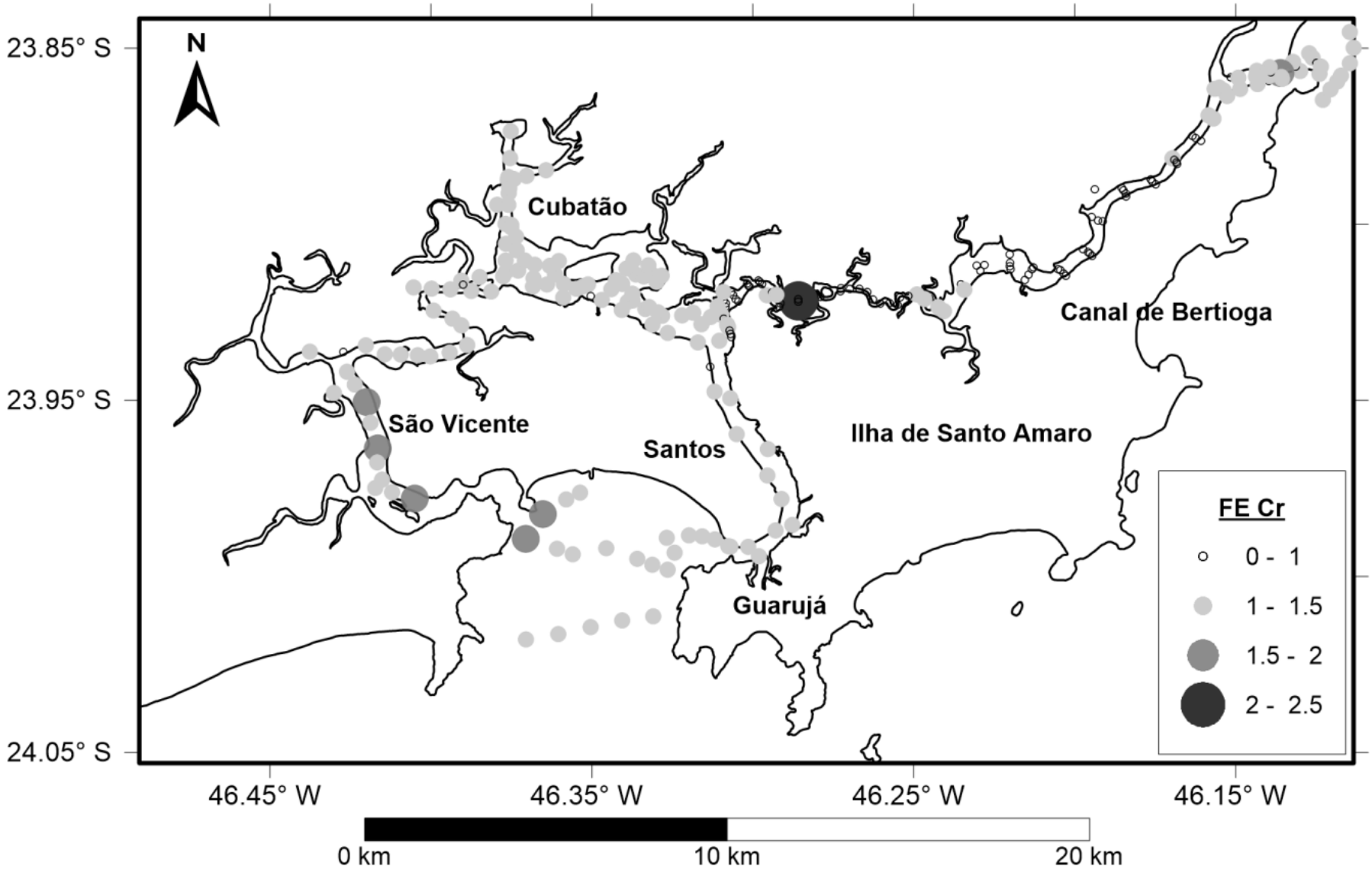


Figura 14. Fatores de Enriquecimento do Cr na Baixada Santista

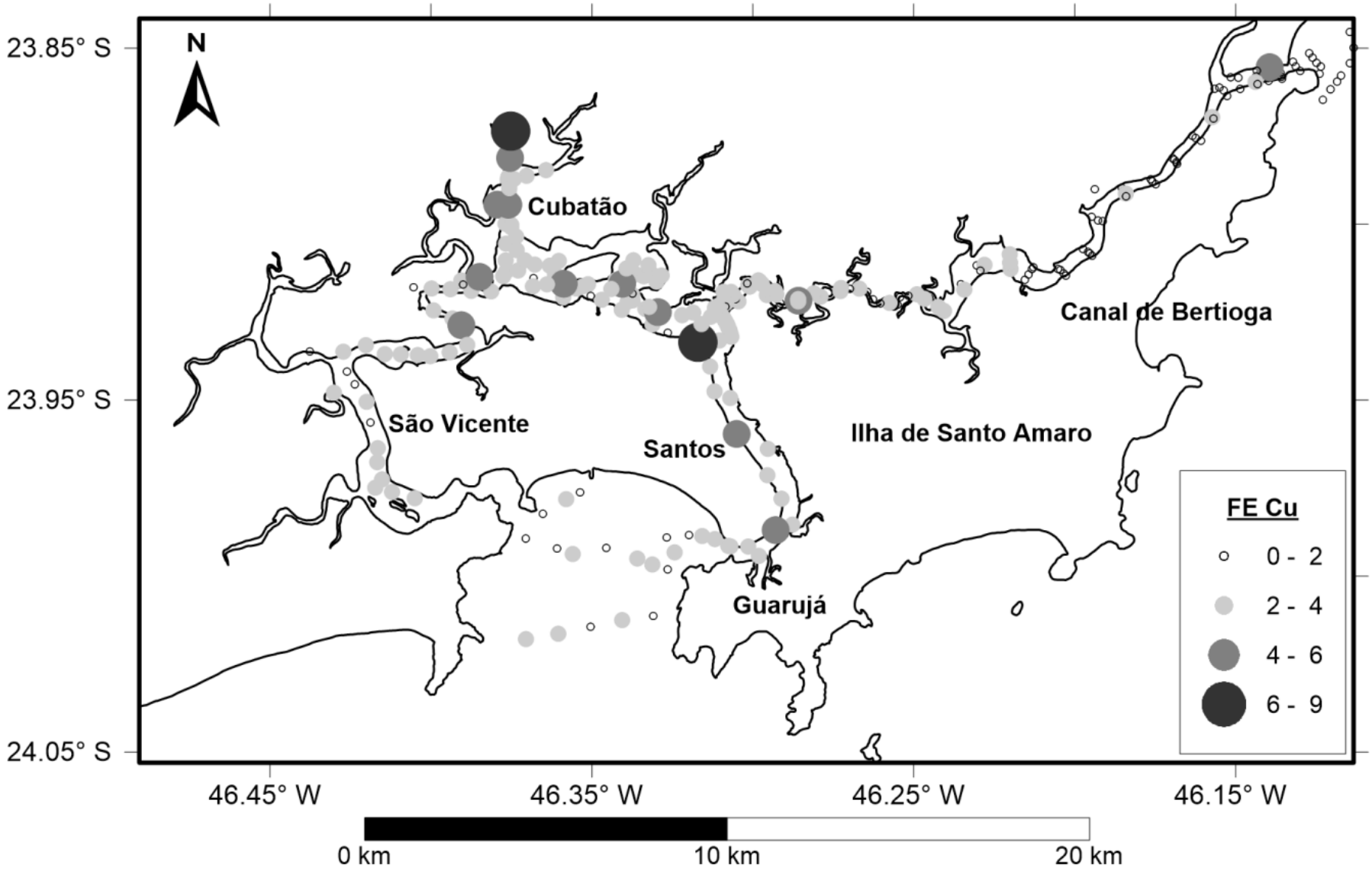


Figura 15. Fatores de Enriquecimento do Cu na Baixada Santista

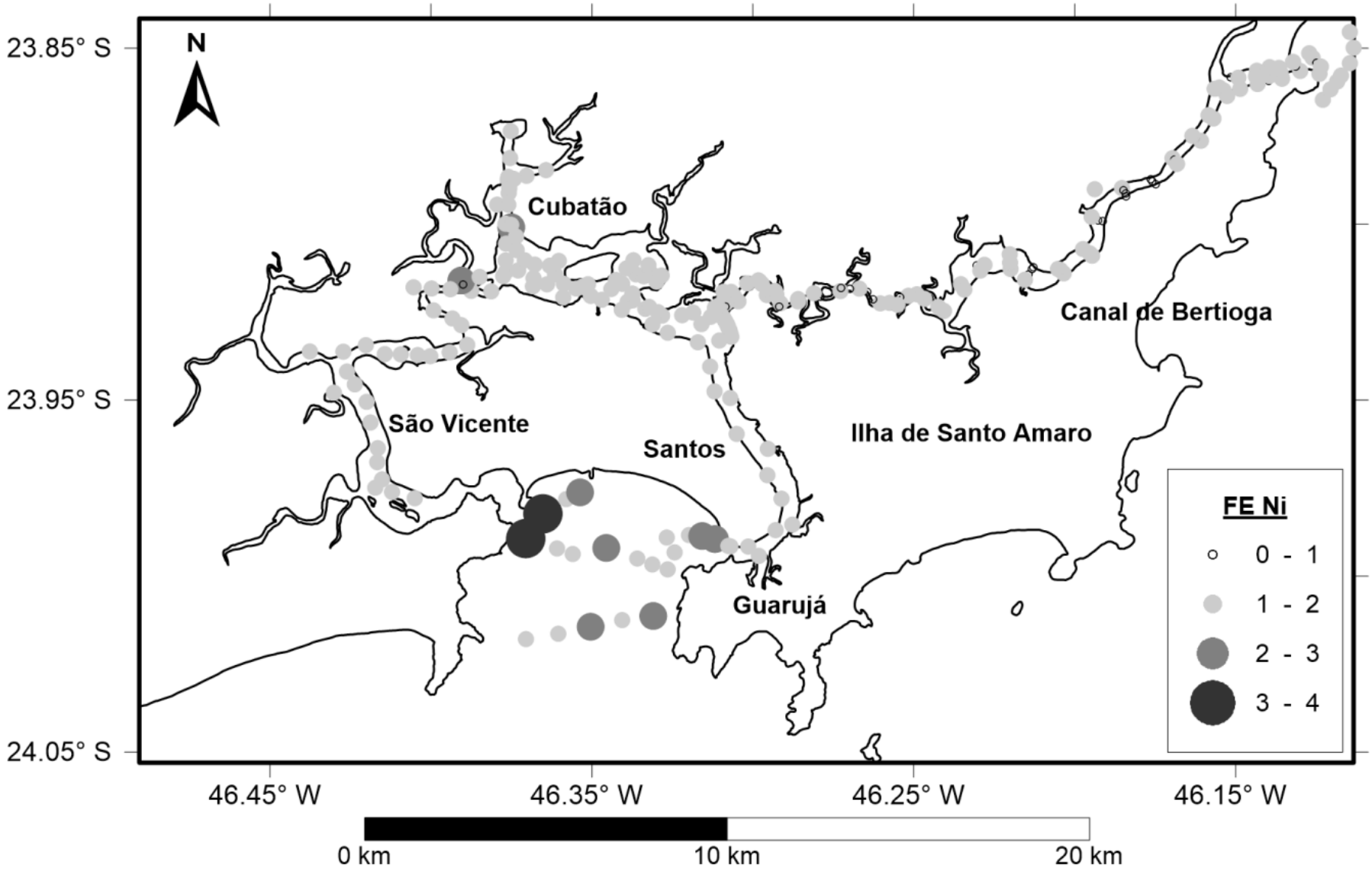


Figura 16. Fatores de Enriquecimento do Ni na Baixada Santista

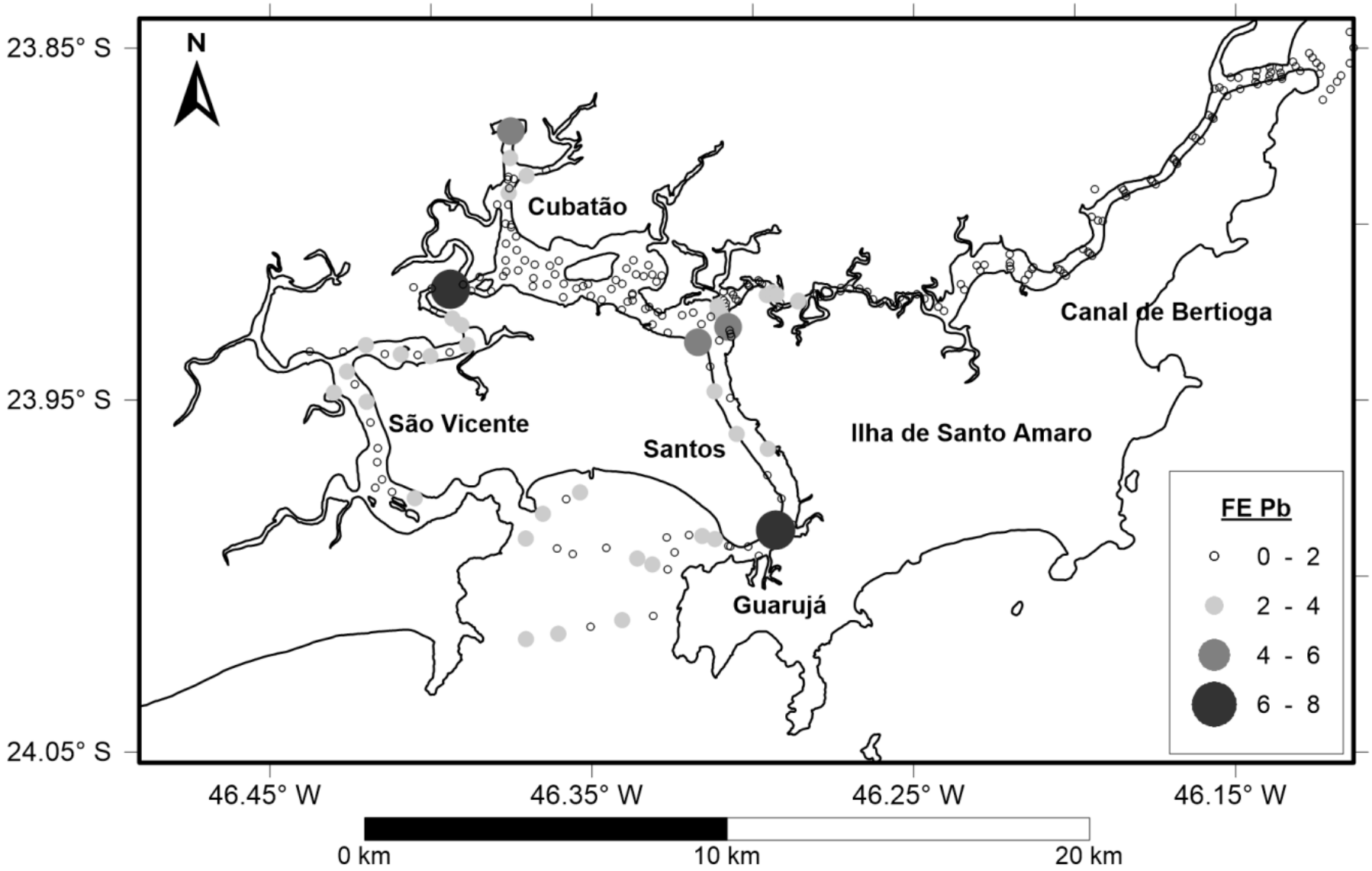


Figura 17. Fatores de Enriquecimento do Pb na Baixada Santista

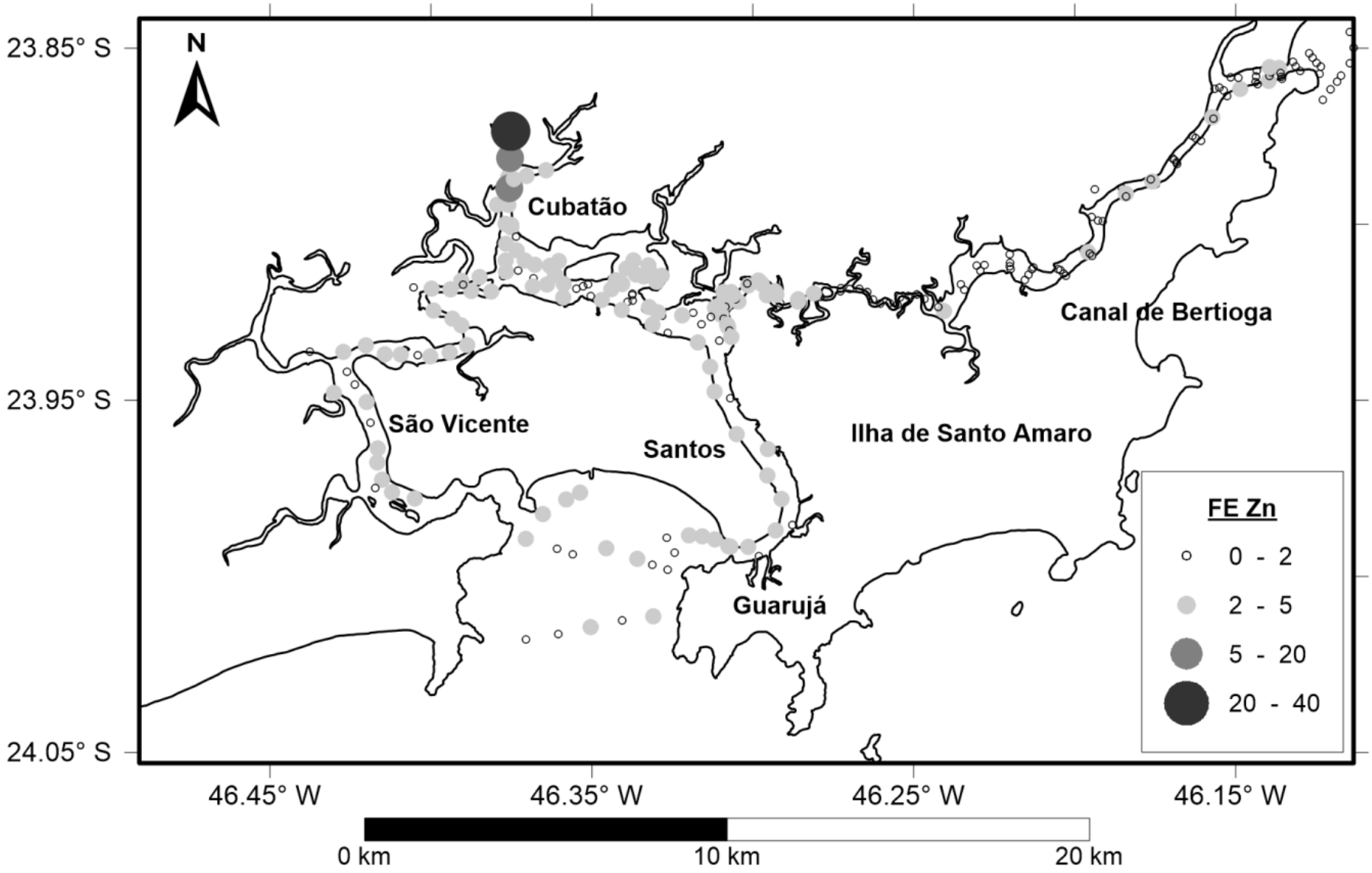


Figura 18. Fatores de Enriquecimento do Zn na Baixada Santista

O FE apresenta uma grande vantagem devido a sua dupla normalização, ou seja, a utilização dos valores de *background* e de um elemento normalizador *proxy* de tamanho de partícula. Dessa forma, a concentração encontrada é corrigida tanto em virtude das diferenças granulométricas entre as amostras que podem superestimar ou subestimar os níveis encontrados, quanto em relação a épocas antecedentes a influência antrópica, que facilita a visualização e a compreensão, visto que apresenta quantas vezes o elemento apresentou-se acima ou abaixo de um valor de referência, ou seja, se há remoção (FE < 1) ou introdução (FE > 1) ao longo do tempo (BHUIYAN et al., 2010; BURUAEM et al., 2012).

Apesar do seu uso se mostrar muito vantajoso, o FE apresenta apenas o enriquecimento de um elemento de estudo, não significando diretamente a contaminação do ambiente ou a origem antropogênica, visto que os elementos podem ser provenientes da ação natural de intemperismo e sedimentação. Além disso, é um índice que avalia os elementos individualmente, necessitando uma interpretação separada para cada elemento, dificultando uma visão mais abrangente da contaminação.

5.5. Pollution Load Index (PLI) e Sediment Load Index (SPI)

Os resultados de PLI e SPI são apresentados nos *boxplot* nas Figura 19 e Figura 20, respectivamente, e sua distribuição espacial ao longo da área de estudo na Figura 21 e Figura 22. Os metais de Cd e Hg não fizeram parte destes índices e o As não foi levado em consideração no SPI, visto que não possui peso associado segundo o autor (SINGH; MULLËR; SINGH, 2002). É possível observar

que grande maioria dos resultados em ambos índices encontraram-se na classificação de sedimentos apresentando níveis naturais e não contaminados, porém há uma inclinação para valores tendendo a contaminação.

Os índices apresentaram distribuição espacial semelhante, com valores fracamente contaminados na região do Alto Estuário Santista, se estendendo no Canal de Bertioga para o PLI e, no Canal de São Vicente para o SPI. O SPI e o PLI indicaram um nível maior de contaminação por metais no Canal de Piaçaguera, correspondente a entrada do Complexo Industrial de Cubatão.

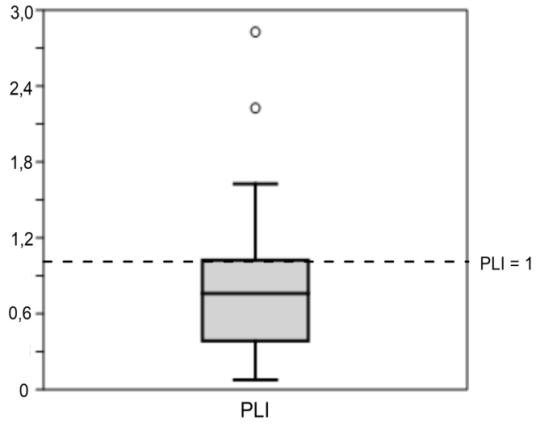


Figura 19. *Boxplot* para os valores de Pollution Load Index

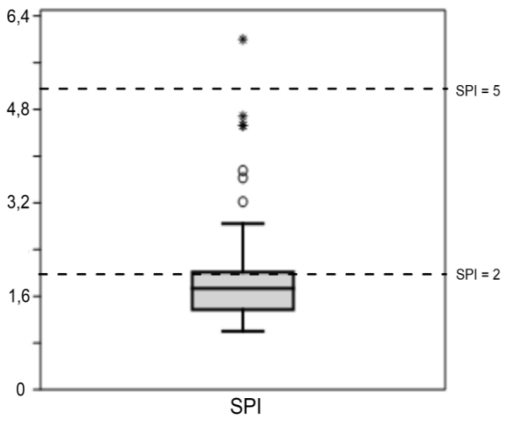


Figura 20. *Boxplot* para os valores de Sediment Pollution Index

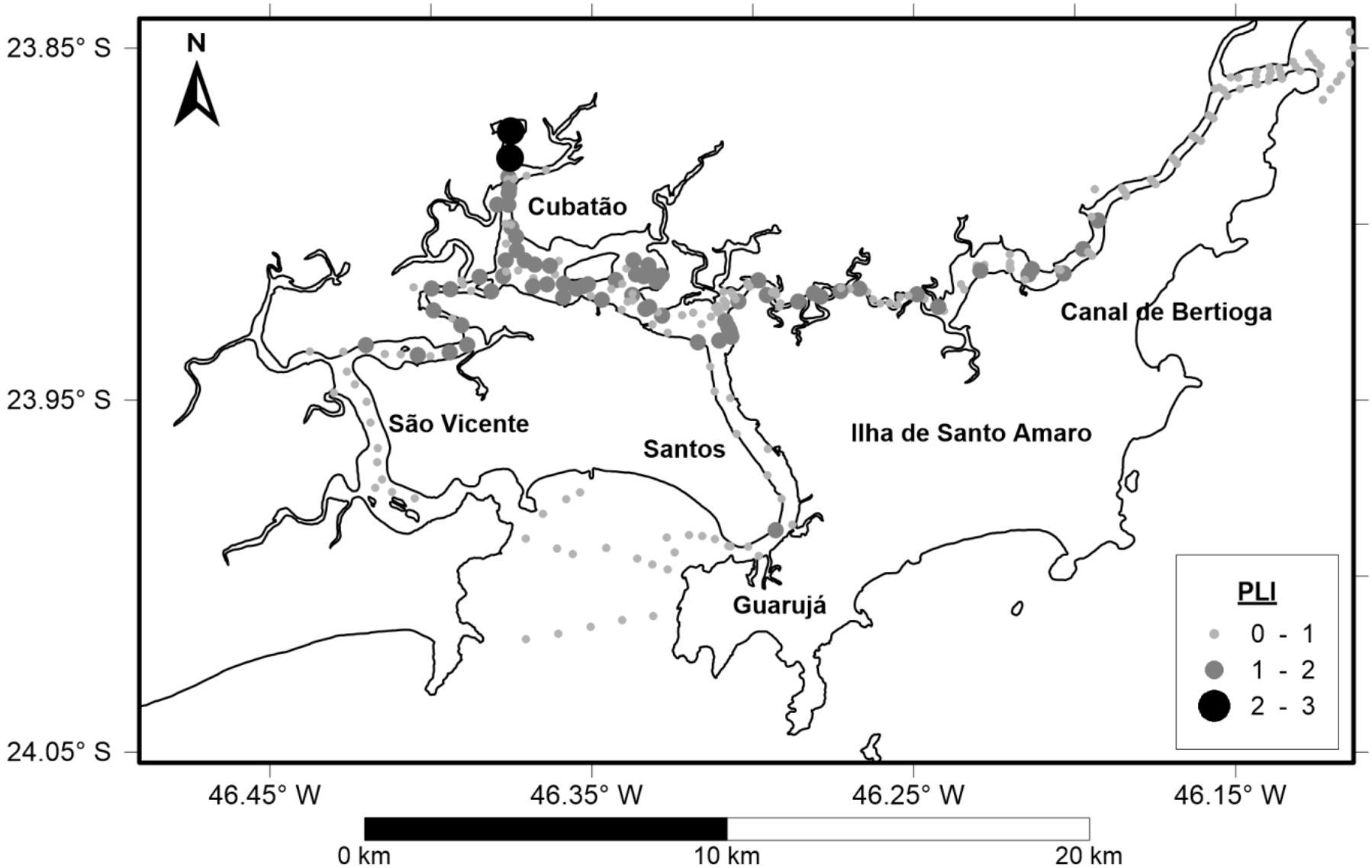


Figura 21. Distribuição espacial do Pollution Load Index na Baixada Santista

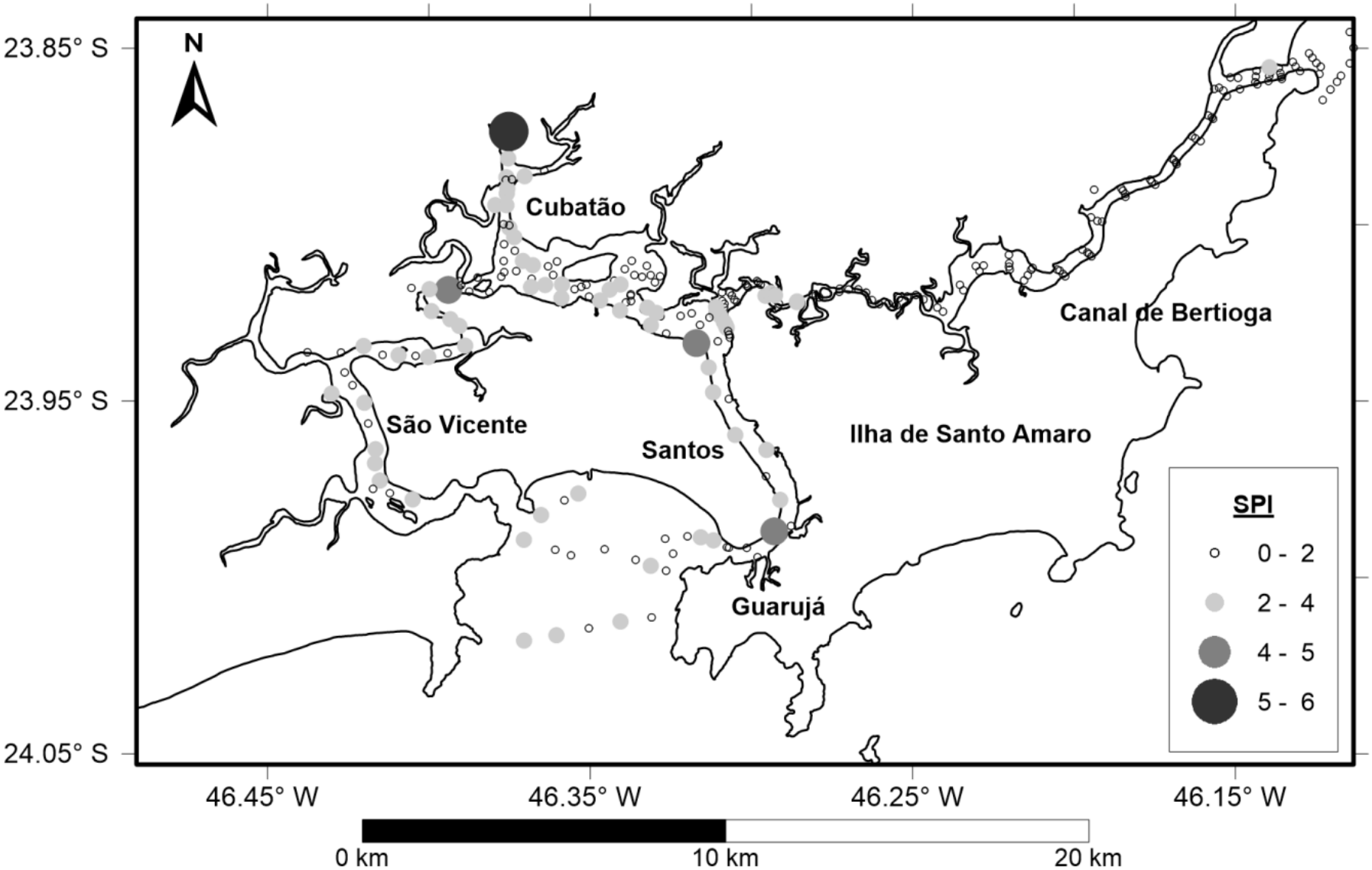


Figura 22. Distribuição espacial do Sediment Pollution Index na Baixada Santista

A utilização destes índices torna o estudo do grau de contaminação por metais em sedimento mais simples e rápida de se interpretar. São considerados de acordo com CAEIRO et al. (2005) índices de contaminação no qual agregam o sedimento e apresentam a vantagem da normalização dos níveis utilizando um valor de referência.

O PLI é um IQA no qual leva em consideração o FC na equação. A utilização do FC é questionável visto que normaliza os valores obtidos por seu valor de *background,* o que pode modificar os resultados em função de qual valor de *background* foi escolhido. Além disso, o valor escolhido deve ser coerente com a granulometria estudada, porque se utilizarmos um valor de base que seja mais lamoso em uma amostra arenosa, os resultados podem apresentar menores do que realmente estariam.

Para aplicar o SPI, diferente do PLI, é necessário considerar o FE e a toxicidade do metal em sua equação. Este IQA agrega as concentrações obtidas, levando em consideração valores de *background*, a granulometria de cada amostra e a toxicidade de cada elemento. Dessa forma, seu resultado parte do pressuposto de que as amostras são homogêneas devido a dupla normalização do FE, e proporcionais a toxicidade de cada metal, ou seja, uma amostra com alto teor de Zn terá valor de SPI menor que uma amostra com altas concentrações de Pb, devido a este metal apresentar maior toxicidade. Mesmo seu uso sendo muito indicado, SINGH; MULLËR; SINGH (2002) designaram pesos tóxicos apenas para os metais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, limitando o estudo apenas para estes elementos.

Normalmente os IQAs que agregam elementos potencialmente contaminantes tem a desvantagem de que um elemento pode contrabalancear outro, ou seja, altas concentrações de um elemento podem ser ocultadas por baixas concentrações de outro(s) elemento(s). Este efeito de contrabalanceamento entre os metais é amenizado com a adição da toxicidade de cada elemento, assim como ocorre no SPI, fazendo do índice uma ótima ferramenta em estudos ambientais.

5.6. Índice de Geoacumulação ($Igeo$)

A utilização deste IQA é bastante consagrada na comunidade científica, porém deve-se atentar a algumas peculiaridades deste índice. O primeiro aspecto a ser considerado é que os valores de concentração das grandezas de entrada devem ser respectivos apenas à fração fina e não ao sedimento como um todo (MÜLLER, 1986), o que nem sempre é realizado (ex. BURUAEM et al., 2012; MAHU et al., 2015; PANG et al., 2015; RABEE et al., 2011; VAROL, 2011).

A concentração de metais em sedimento tende a ser maior na fração fina comparada a areia devido a maior superfície de contato, ou seja, a superfície de partículas de areia pode ficar saturada em metais enquanto em partículas de lama, por sua vez, ainda estarão insaturadas (SONG et al., 2014). Dessa forma, uma relação pode ser construída entre o teor de metais e a fração fina das amostras. Para isso, foi quantificado o teor de metais e As apenas na fração fina (silte + argila) em aproximadamente 50 amostras e seus resultados encontram-se na Tabela 26 do ANEXO I e seus parâmetros descritivos encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros descritivos dos níveis de metais em sedimento na fração fina.

	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	V	Zn
Média	10,50	37,22	24,59	13,98	25,0812	5,82	37,04	143,38
Desvio padrão	2,00	13,99	17,59	2,66	10,54	1,67	7,15	146,58
Mediana	10,57	36,13	23,52	14,09	22,67	5,66	36,52	106,86
Range	5,24-16,98	14,43-103,82	5,49-112,29	5,39 - 19,17	10,12-77,22	2,29-12,46	18,01-61,69	44,74-983,90

Das 50 amostras escolhidas para o peneiramento foram retiradas para o cálculo, empiricamente, todas aquelas com menos de 20% de finos. Os níveis de metais encontrados no sedimento sem peneirar foram divididos pela porcentagem de finos de cada amostra e, então, comparados aos níveis encontrados na fração menor que 0,063 mm através de Teste-t. Um exemplo deste cálculo para o Ni pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15. Exemplo para o cálculo do ajuste de finos utilizando as concentrações de Ni em $mg.kg^{-1}$

Estação	Concentração (corrigida pelo teor de finos)	Concentração na fração fina (< 0,063 mm)
#249	16,09	15,64
#250	20,99	17,63
#252	13,31	15,44
#256	16,62	16,35
#257	20,99	18,67

Para todos os metais, com exceção do Cu no qual apresentou valor p marginalmente significativo (p = 0,048), o valor p foi significativo (p > 0,05) indicando que, estatisticamente, não existe diferença entre os valores. Dessa forma, para utilizar o Índice de Geoacumulação ($Igeo$) em estudos ambientais, não seria necessário realizar a separação do sedimento mais fino em todas as amostras para as análises, apenas obter dados de granulometria e atentar-se as amostras mais arenosas.

Em um estudo recente, XU et al. (2014) desenvolveu a equação $Igeo = \log_2[(C_n/Al)/(1{,}5 * B_n)/Al]$, na qual as concentrações foram normalizadas dividindo-se seus respectivos valores por um normalizador, no caso o Al, devido a razão entre o metal e o Al minimizar os efeitos da granulometria entre a concentração medida e o valor de referência.

Para verificar se há diferença na interpretação de resultados, o $Igeo$ foi calculado utilizando níveis encontrados na fração fina, níveis no sedimento sem o peneiramento e na equação desenvolvida por XU et al. (2014). Na Tabela 16, é apresentada a média, os valores mínimo e máximo e o número de ocorrências em cada classe do $Igeo$ dado por MÜLLER (1986) nos três métodos.

Na utilização do índice sem o peneiramento, as amostras tendem a apresentar valores mais conservativos, apresentando um ambiente menos contaminado. Isto ocorre devido aos valores apresentarem concentrações respectivas a todas as frações para uma mesma massa, ou seja, o sedimento heterogêneo tende a apresentar menores concentrações visto que leva em

consideração o conteúdo de areia que apresenta menor concentração. Utilizando valores normalizados pelo método de XU et al., (2014), a conclusão também pode ser diferente visto que amostras com maior teor de areia, apresentarão concentração de elementos normalizadores menores, os quais elevarão a concentração normalizada do metal em estudo, fazendo com que o índice apresente maior média. Dessa forma, o método mais eficaz para aplicar este IQA é utilizando níveis da fração fina do sedimento.

Tabela 16. Número de ocorrências em cada classe do $Igeo$ utilizando a fração fina (< 0,063 mm), o teor de metais no sedimento sem peneirar (Total) e os valores normalizados pela equação de XU et al., (2014) (Normalizado).

Elemento	Fração	Média	Intervalo	Classificação				
				0	1	2	3	4
As	< 0,063	-0,73	-2,64 a 0,82	178	14	0	0	0
	Total	-1,41	-3,13 a -0,41	192	0	0	0	0
	Normalizado	-0,53	-1,86 a 0,64	182	10	0	0	0
Cr	< 0,063	-0,71	-2,46 a 1,30	182	9	1	0	0
	Total	-1,40	-3,14 a -0,32	192	0	0	0	0
	Normalizado	-0,52	-1,10 a 0,63	191	1	0	0	0
Cu	< 0,063	0,56	-1,68 a 2,70	36	111	38	7	0
	Total	-0,12	-3,49 a 2,02	98	83	10	1	0
	Normalizado	0,75	-1,01 a 2,50	22	22	94	74	2
Ni	< 0,063	-0,51	-2,29 a 1,52	165	25	2	0	0
	Total	-1,20	-2,98 a -0,05	192	0	0	0	0
	Normalizado	-0,32	-0,84 a 0,63	170	22	0	0	0
Pb	< 0,063	-0,02	-1,63 a 2,31	120	60	8	4	0
	Total	-0,71	-2,64 a 1,56	174	14	4	0	0
	Normalizado	0,17	-0,68 a 2,28	64	120	6	2	0

Elemento	Fração	Média	Intervalo	Classificação				
				0	1	2	3	4
Zn	< 0,063	0,28	-1,40 a 3,83	72	98	16	5	1
	Total	-0,40	-2,81 a 3,54	140	49	1	1	1
	Normalizado	0,48	-0,52 a 3,79	26	143	21	0	2

Um segundo aspecto a ser levado em consideração é a formulação matemática, e como ela é apresentada. É muito comum encontrar na literatura equações apresentadas de formas distintas (ex. DIOP et al., 2015; GUPTA et al., 2014; KALENDER; ÇIÇEK UÇAR, 2013; ZAHRA et al., 2014) às propostas por MÜLLER (1986), porém os resultados não poderão ser classificados de acordo com o autor utilizando outra equação matemática.

O terceiro aspecto é o valor de *background* utilizado devido a não padronização dos valores a serem utilizados. Alguns estudos optam por utilizar valores da crosta e folhelho médio (GHANI et al., 2013; PANG et al., 2015; RABEE et al., 2011), outros autores utilizam a média de valores de regiões não contaminadas (BHUIYAN et al., 2010; FUJITA et al., 2014; VAROL, 2011) e, outros desenvolvem o próprio *background* através de ferramentas estatísticas (PAULA FILHO et al., 2015; XU et al., 2014), ou utilizam *background* extraídos da literatura da própria região (BURUAEM et al., 2012; LI et al., 2015b; SUTHERLAND, 2000). No trabalho de MÜLLER (1986) não há designação específica sobre qual valor de *background* é suposto ser utilizado, porém a utilização de valores da crosta e folhelho médio não representa o substrato geológico específico da região e, em consequência não responde às anomalias litogênicas da área de estudo (JIANG et al., 2013; XU et al., 2014; ZHOU et al.,

2014), fazendo com que seu uso não forneça resultados tão satisfatório quanto os outros métodos.

Uma vez estabelecido todos os parâmetros, o Índice de Geoacumulação foi calculado e é possível observar o *boxplot* de cada elemento na Figura 23 e sua distribuição espacial para cada metal é apresentada nas Figura 24 a Figura 29.

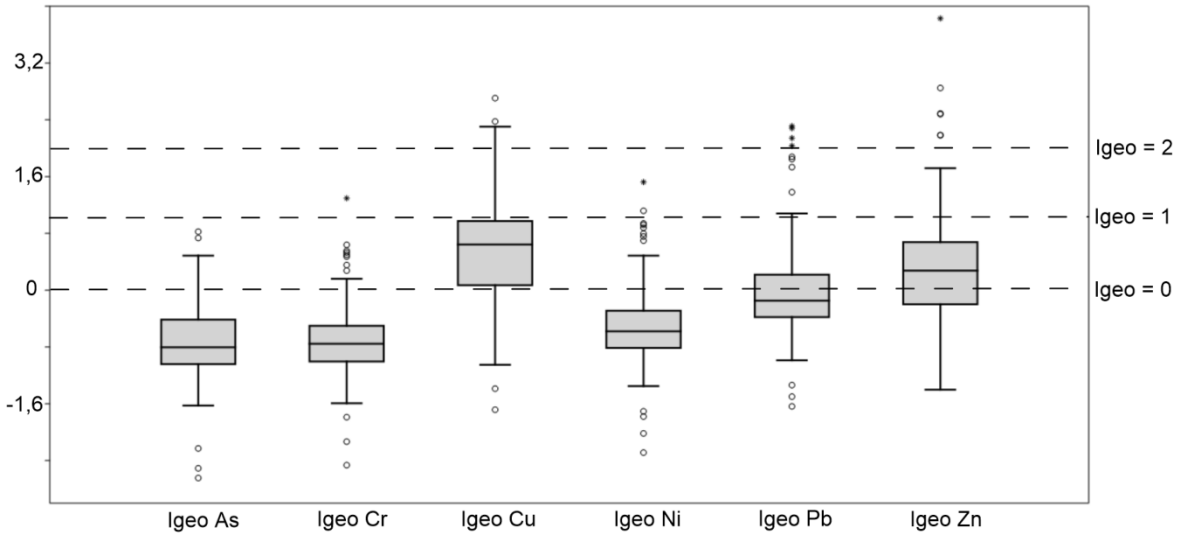


Figura 23. *Boxplot* dos valores de $Igeo$ encontrados na Baixada Santista

É possível observar que o Cu não apresentou os maiores valores, porém sua distribuição localizou-se principalmente entre a classificação 1 do $Igeo$. O As, Cr e Ni apresentaram grande parte dos dados com níveis sugerindo a ausência de contaminação, com poucos valores tendendo a contaminação. Existem *outiers* e valores extremos nos resultados de Pb que excederam o $Igeo$ = 2, mas sua mediana localizou-se abaixo de 0, indicando poucos pontos contaminados, enquanto o Zn apresentou os maiores valores do conjunto de resultados.

Assim como no FE, a distribuição espacial do As se diferenciou dos demais. Apresentou valores de ausente a moderadamente contaminados ao longo do Canal de Bertioga e em alguns pontos dispersos no Estuário Santista. Os maiores valores encontrados de $Igeo$ e, em maior quantidade, são respectivos ao Zn, cuja localização é no interior do Canal de Piaçaguera, chegando a classificação 4 do índice, correspondente a sedimentos fortemente contaminados (MULLER, 1986).

A partir da discussão acima, é proposta a seguinte equação para o cálculo deste IQA.

$$Igeo = \log_2 \left(\frac{\frac{C_i}{\%\, finos_{\,i}}}{1{,}5 * \frac{Bg}{\%\, finos\, Bg}} \right)$$

Onde, C_i é a concentração do elemento estudado, $\%\, finos_i$ o teor de finos na amostra, Bg o nível de referência do elemento i e, $\%\, finos\, Bg$ o teor de finos da amostra *background* utilizada. Esta equação é aplicável se, e somente se, a amostra apresentar %finos maior que 20%.

Uma vez utilizando a $\%finos$ da amostra *background*, é eliminado a hipótese de utilização de valores da crosta ou folhelho médio, sobrando apenas amostras de estações pristinas e base de testemunhos, o que resultaria em um dado mais realista, refletindo melhor a área de estudo.

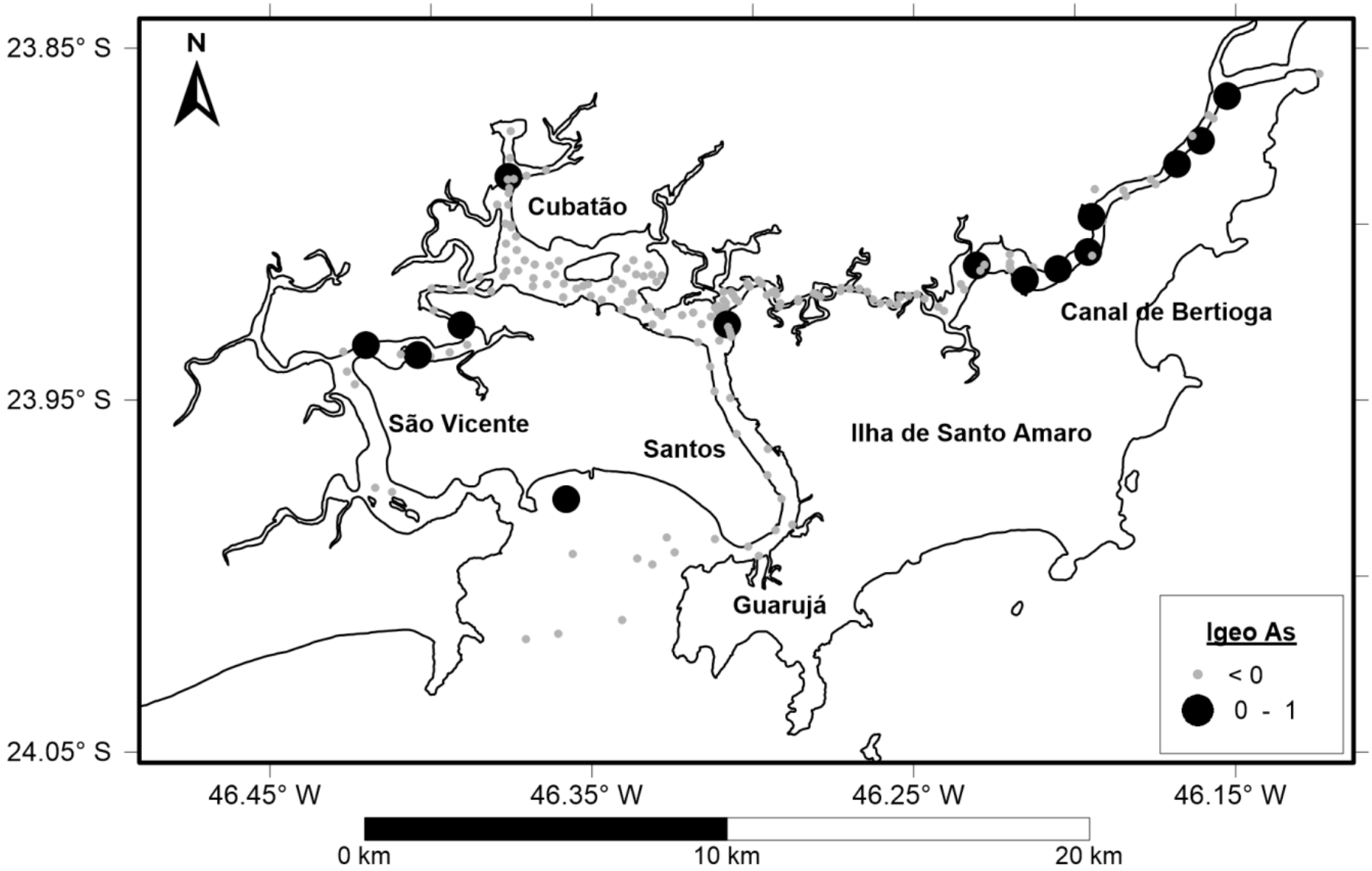


Figura 24. Índice de geoacumulação do As na Baixada Santista

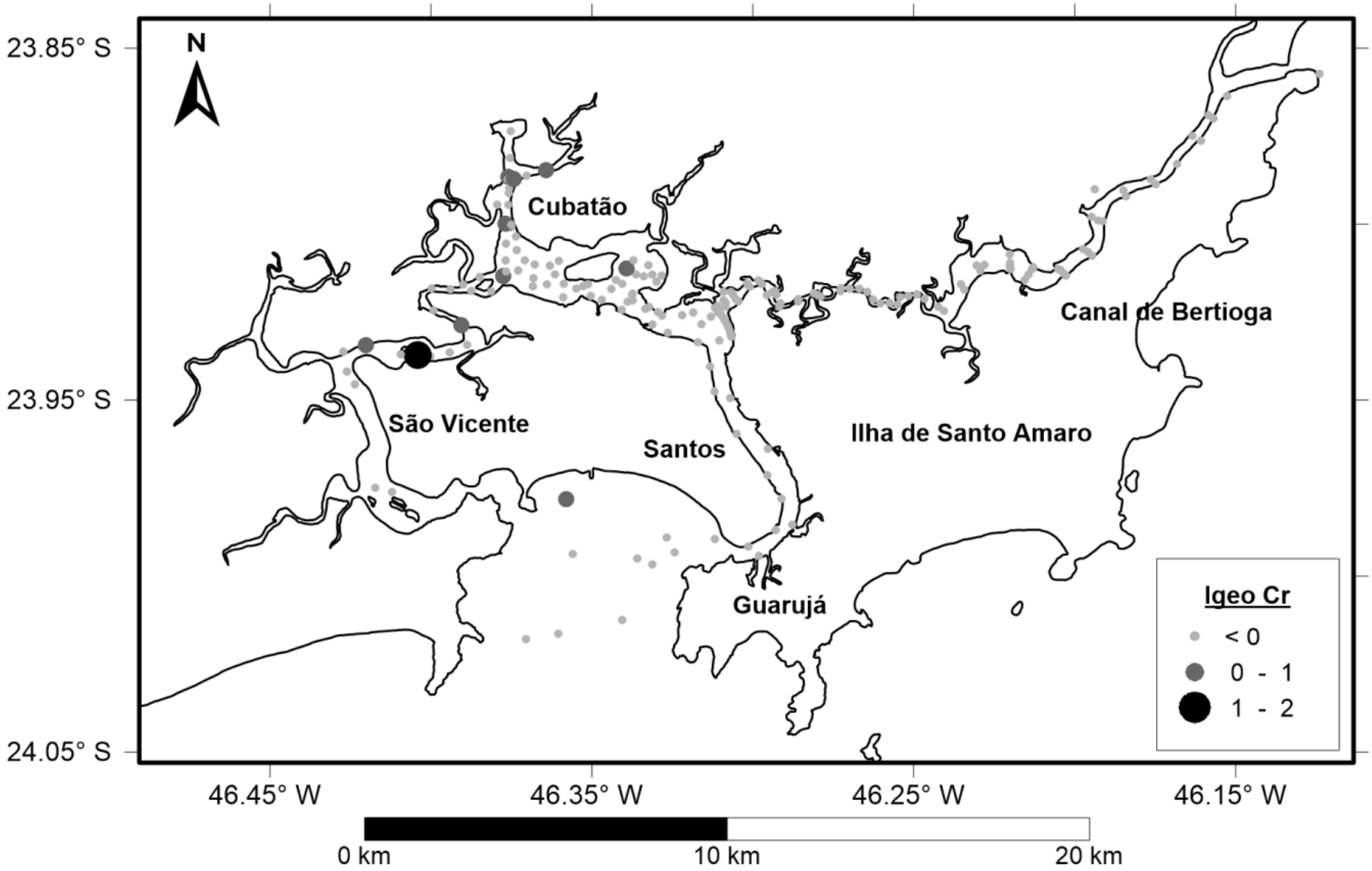


Figura 25. Índice de geoacumulação do Cr na Baixada Santista

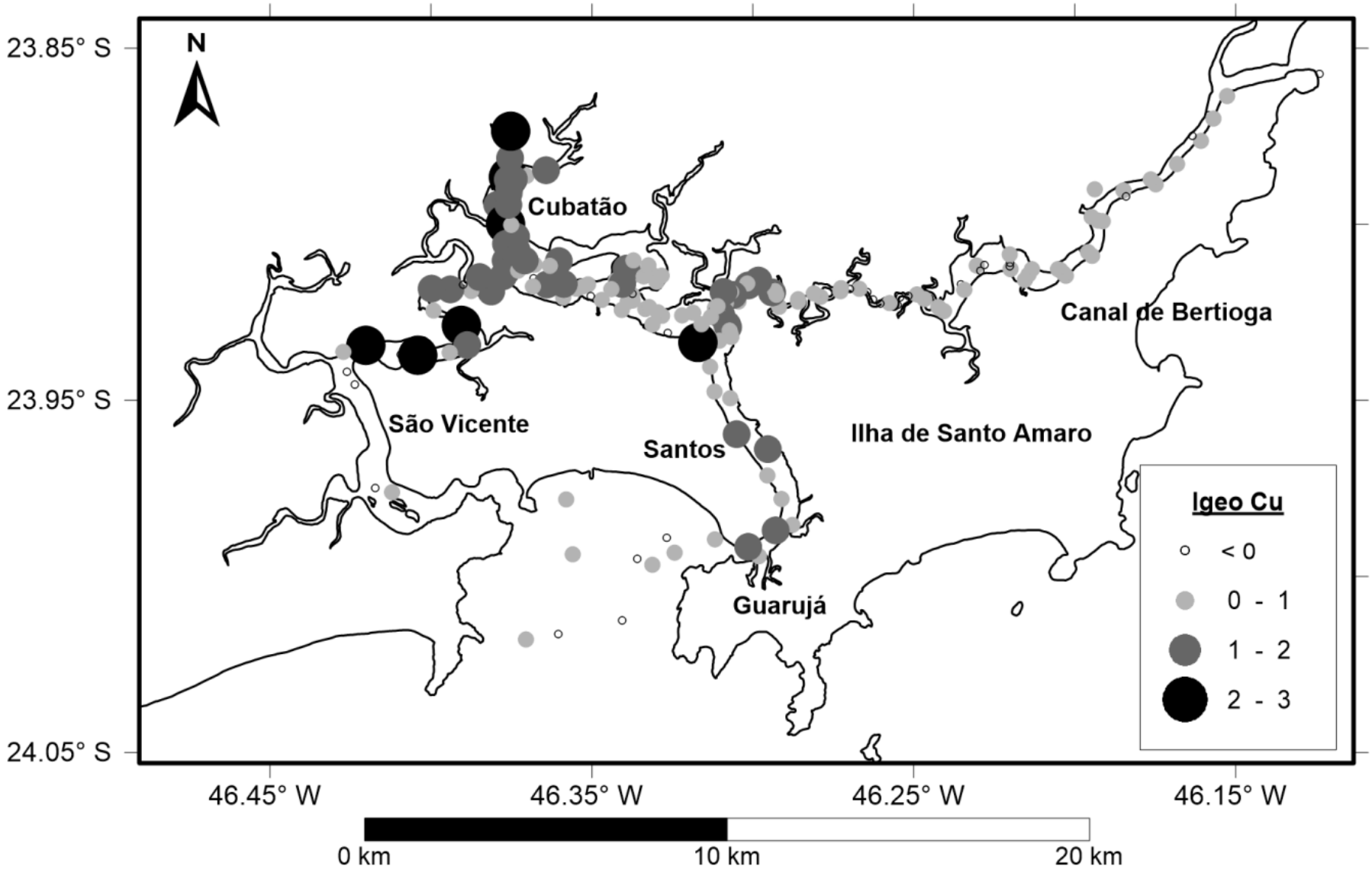


Figura 26. Índice de geoacumulação do Cu na Baixada Santista

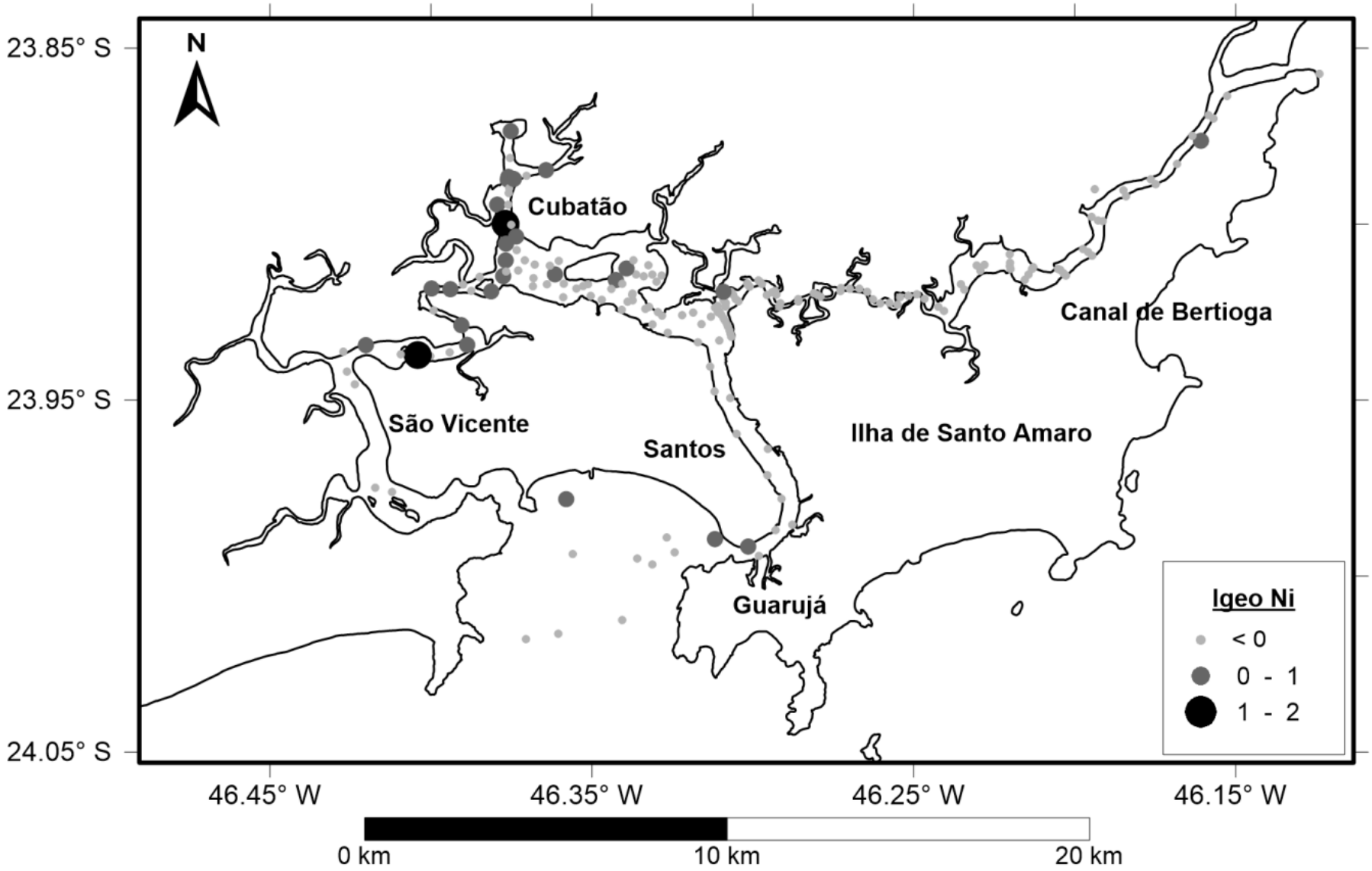


Figura 27. Índice de geoacumulação do Ni na Baixada Santista

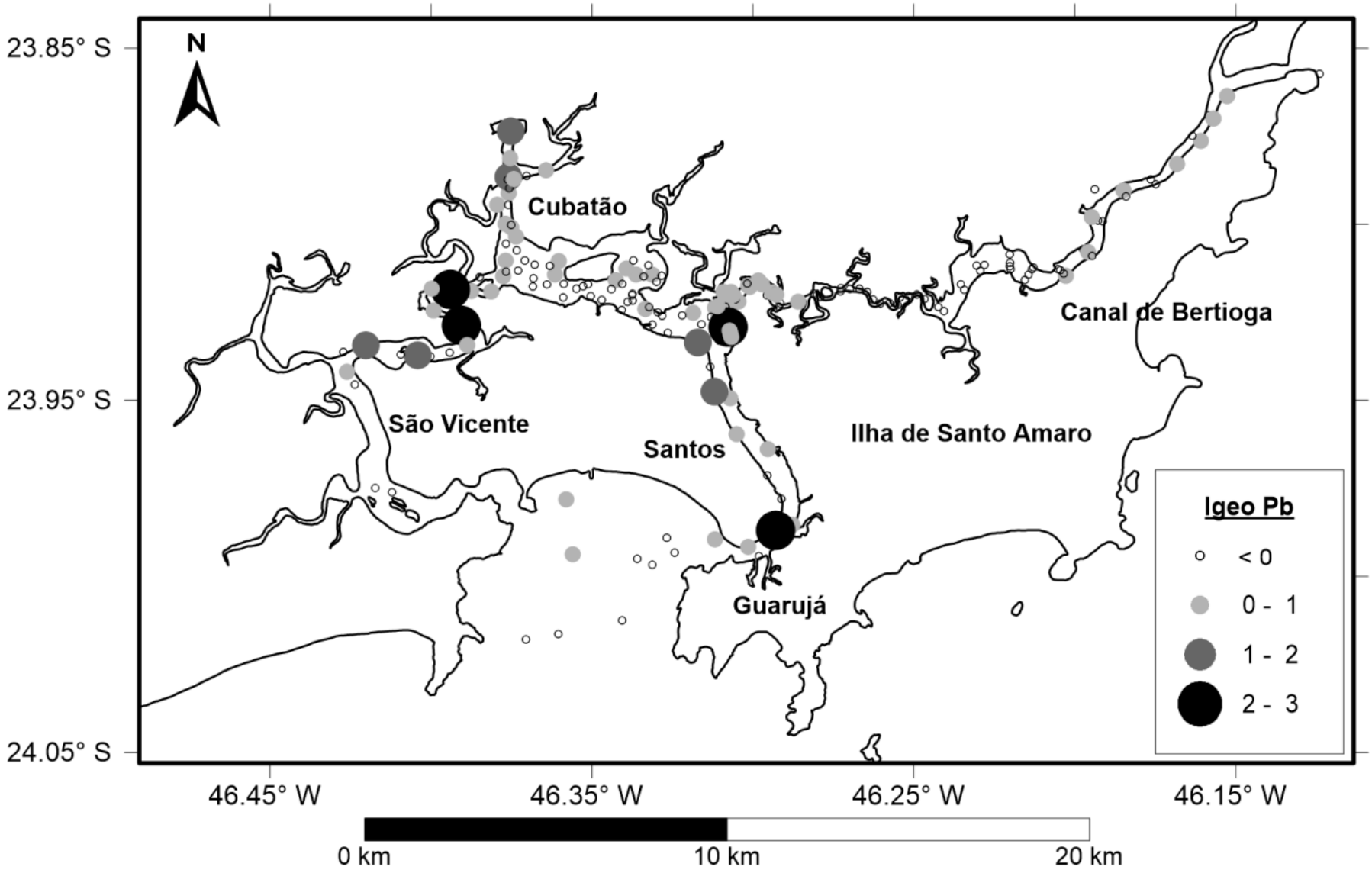


Figura 28. Índice de geoacumulação do Pb na Baixada Santista

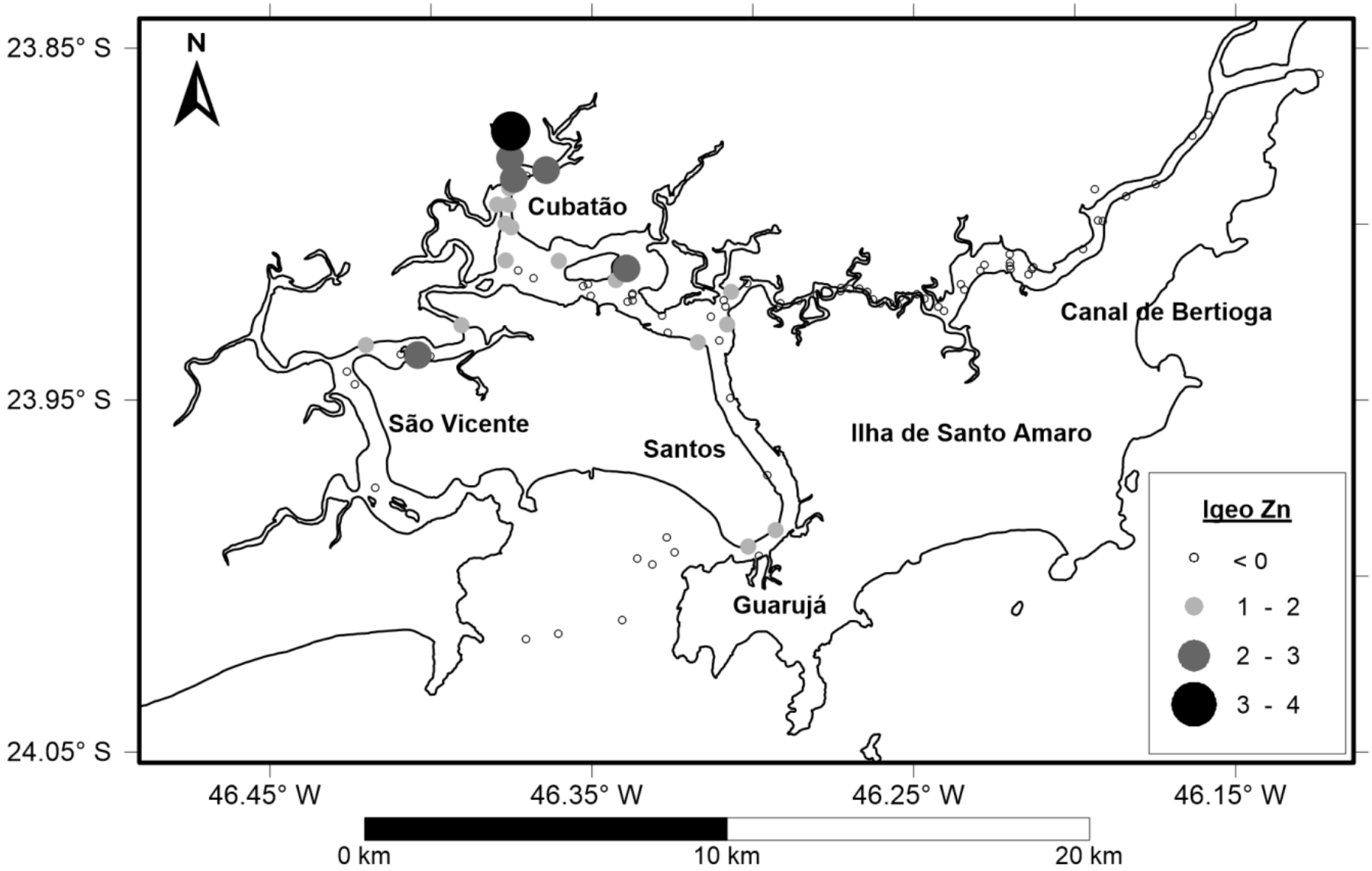


Figura 29. Índice de geoacumulação do Zn na Baixada Santista

Este IQA é calculado individualmente para cada elemento, dificultando a interpretação da qualidade de uma amostra como um todo, porém também tem como característica a dupla normalização. Esta normalização pelo tamanho de grão, utilizando método de MULLER (1986), é realizada em laboratório. Este trabalho propõe a normalização através do teor de finos, o que diminuiria a quantidade de análises realizadas, visando à redução de esforços sendo que, ambos resultados apresentaram-se estatisticamente iguais, tanto calculando o nível de metais em amostras peneiradas, quanto normalizando os resultados pelo teor de finos.

Mesmo que alguns autores (ex. ABRAHIM; PARKER, 2008; ZAHRA et al., 2014) confirmem que os valores de $Igeo$ apresentem a desvantagem de não serem comparáveis devido a natureza do cálculo, envolvendo uma função log e uma multiplicação do *background* por 1,5, sua classificação e tendências podem ser equiparadas aos outros IQA deste trabalho.

5.7. Índice de Risco Ecológico (RI)

Este índice, dentre todos os escolhidos, é um índice de contaminação que agrega os elementos levando em consideração o Hg, porém devido ao Hg se diferenciar do resto dos elementos, para a discussão deste trabalho, o Índice de Risco Ecológico (RI) foi calculado de duas formas: (a) utilizando o Hg e; (b) não utilizando o Hg.

De acordo com a Tabela 17, é possível afirmar que o Hg apresentou uma diferença considerável nos resultados de RI. Por outro lado, observando as Figura 30 e Figura 31, a distribuição espacial de ambas mostrou tendência semelhante

com maiores valores na região do Alto Estuário, especialmente nas proximidades da Cidade de Cubatão, mesmo com ordem de grandeza diferente.

Tabela 17. Parâmetros descritivos para o RI com e sem o uso do Hg.

Parâmetros	RI Hg	RI sem Hg
Média	338,36	25,93
Mediana	198,94	24,30
Desvio padrão	736,34	15,72
Mínimo	16,07	3,48
Máximo	4970,43	85,93

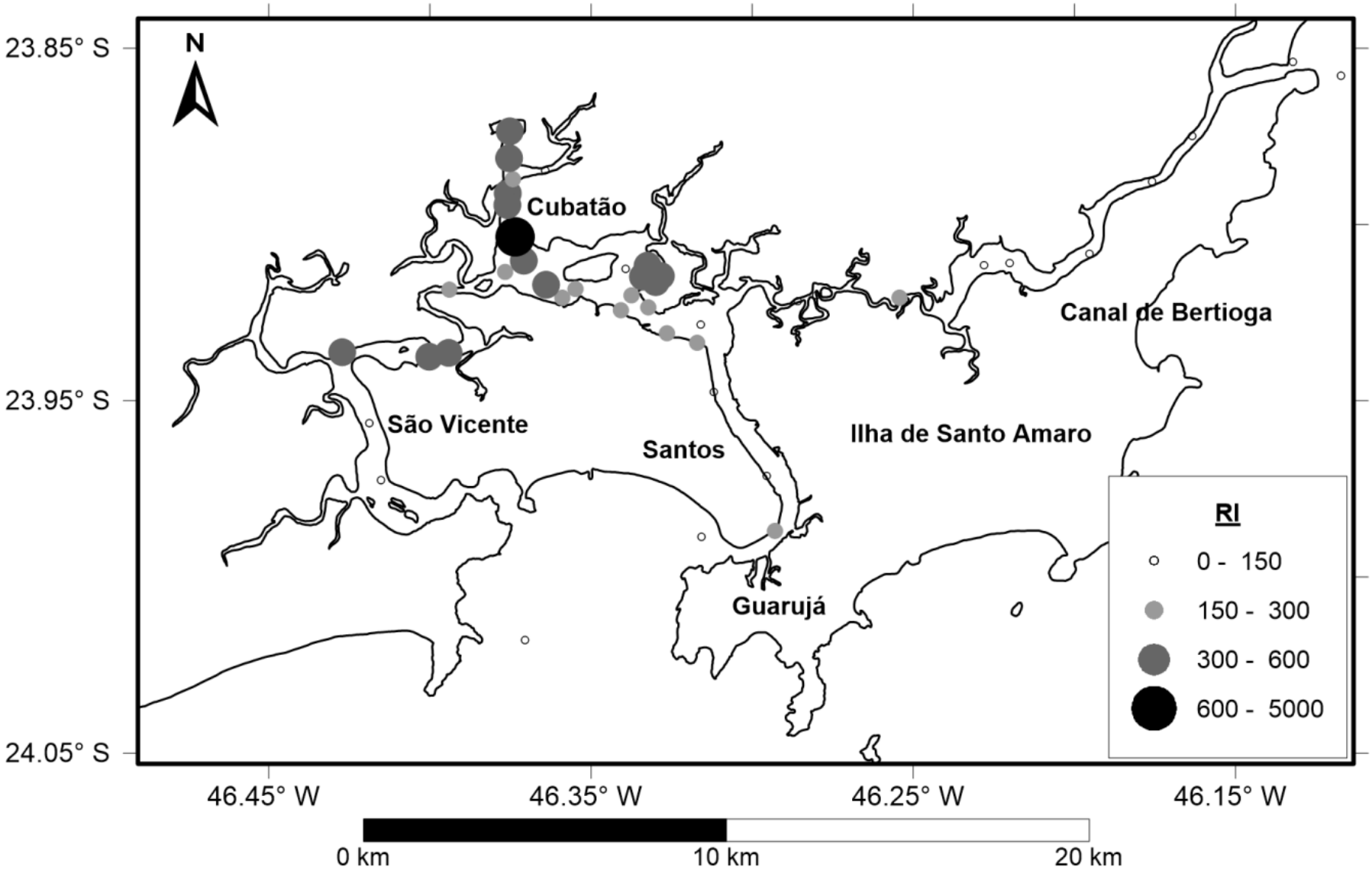


Figura 30. Distribuição espacial dos valores de RI na Baixada Santista, considerando o Hg

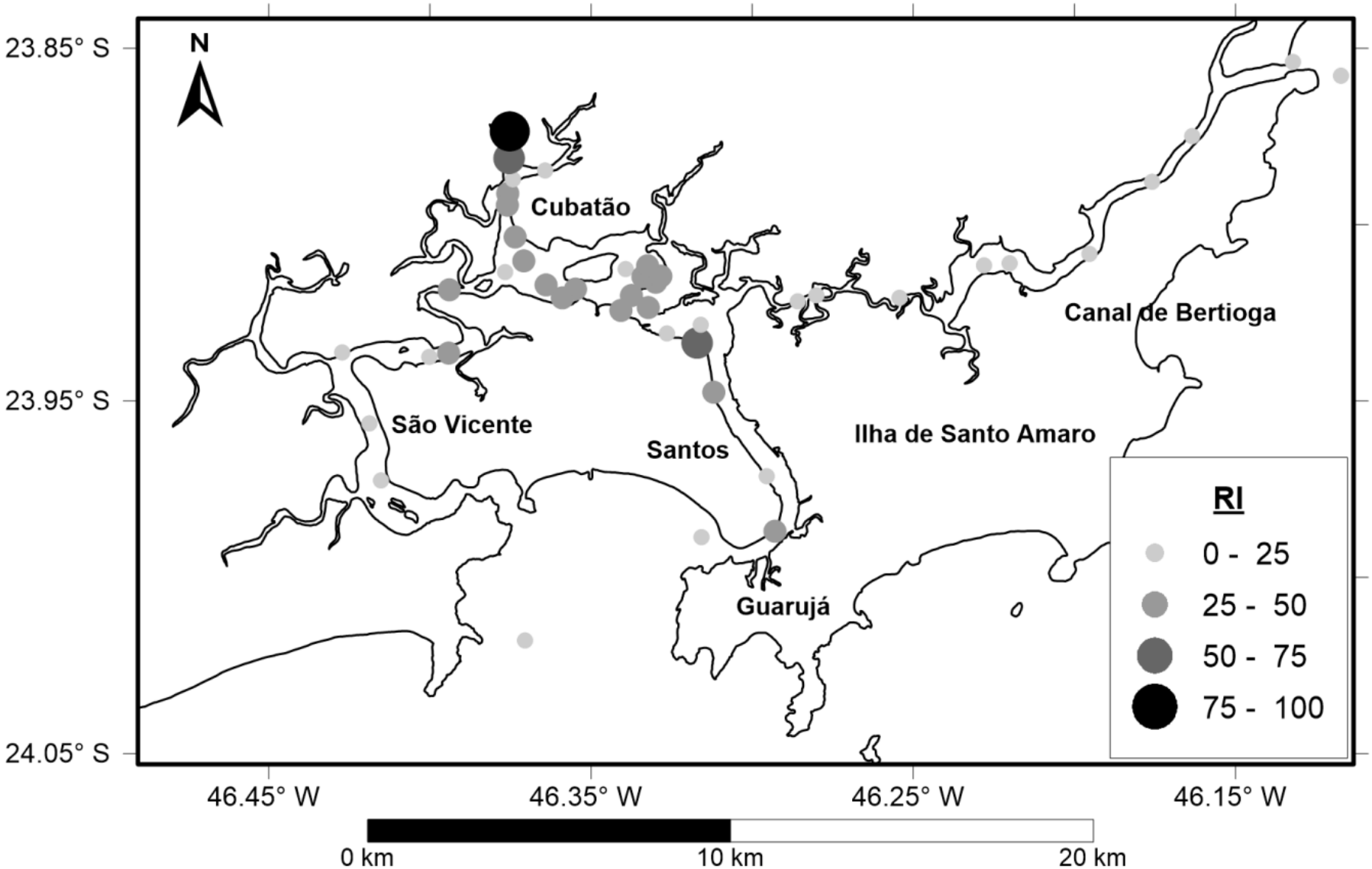


Figura 31. Distribuição espacial dos valores de RI na Baixada Santista, sem considerar o Hg

Assim como o SPI, o RI também apresenta uma correção para compensar níveis diferentes de metais com a introdução de elementos com nível tóxico diferente, porém em sua formulação, leva em consideração o FC. Dessa forma, o RI normaliza os dados a partir de valores basais, porém não leva em consideração a variação da concentração de acordo com o tamanho de grão.

É comum encontrar estudos que aplicam o índice utilizando o Hg (ex. GAO et al., 2016; LI et al., 2015a; NERM et al., 2016) e também não o utilizando (ex. PEJMAN et al., 2015; WANG et al., 2015b; YUAN et al., 2012). Neste estudo, a utilização do Hg apresentou grande diferença entre os valores, desta forma, é necessário atentar-se aos níveis de *background*, visto que a utilização do FC pode aumentar significantemente, uma vez que os valores de base são próximos à zero.

5.8. Intervalo de Predição (PI)

Este item foi baseado no artigo publicado na revista *Chemosphere* intitulado "*Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – Southeastern Brazil*" submetido dia 29 de junho de 2016 e publicado dia 02 de outubro de 2016, que tem como autores Bianca Sung Mi Kim, José Lourenço Friedmann Angeli, Paulo Alves de Lima Ferreira, Juliê Rosemberg Sartoretto, Carolina Miyoshi, Michel Michaelovich de Mahiques e Rubens Cesar Lopes Figueira e, encontra-se no ANEXO II.

A fim de verificar se a metodologia adotada se adequa ao objetivo proposto, o intervalo de predição foi calculado para o V (Figura 32), devido a este elemento apresentar características similares ao Sc, apresentando correlação positiva e significativa ($\alpha = 0,05$; $p < 0,05$).

Utilizando a equação obtida ($[V]_{bg} = 5{,}79 * [Sc] + 3{,}12$; $[V]_{bg} = \hat{y} \pm 2{,}84$), os valores de *background* de V foram calculados para todas as amostras da Baixada Santista e seu valor foi comparado aos valores obtidos quimicamente através de Teste-T em par para as médias. Os resultados apresentaram que não há diferença significativa entre os valores (α = 0,05; p > 0,05), comprovando que o V é um elemento normalizador e que as equações de *background* são válidas para o objetivo proposto.

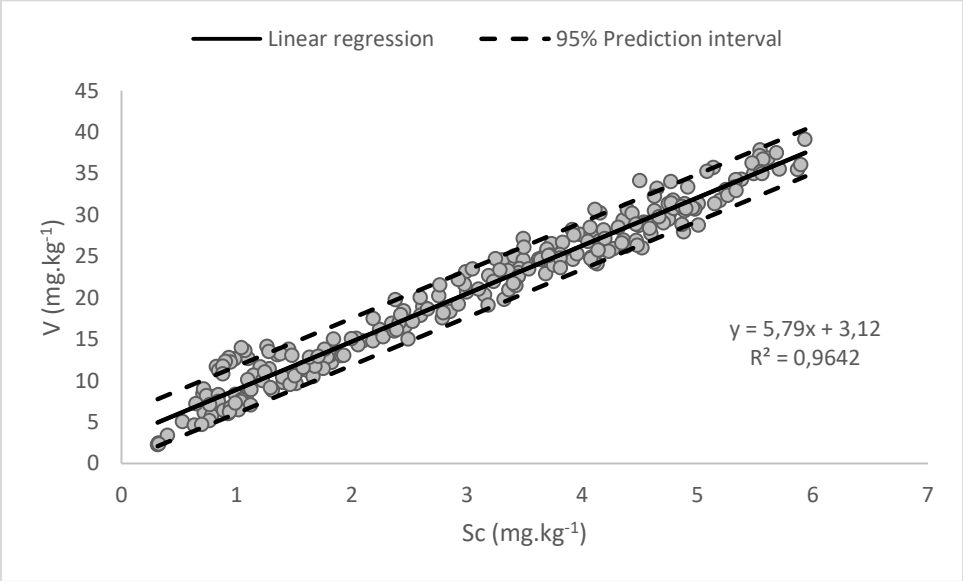


Figura 32. Intervalo de predição e linha de regressão para o V x Sc

Para calcular a equação de *background* para os outros elementos, todos os valores localizados acima e abaixo do intervalo de predição foram retirados e a curva de regressão foi ajustada para os novos valores. As equações encontradas bem como o coeficiente de correlação (α = 0,05; p < 0,05) e os erros associados a cada elemento encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18. Equações de *background*, coeficiente de determinação (R^2) e erros associados de cada elemento.

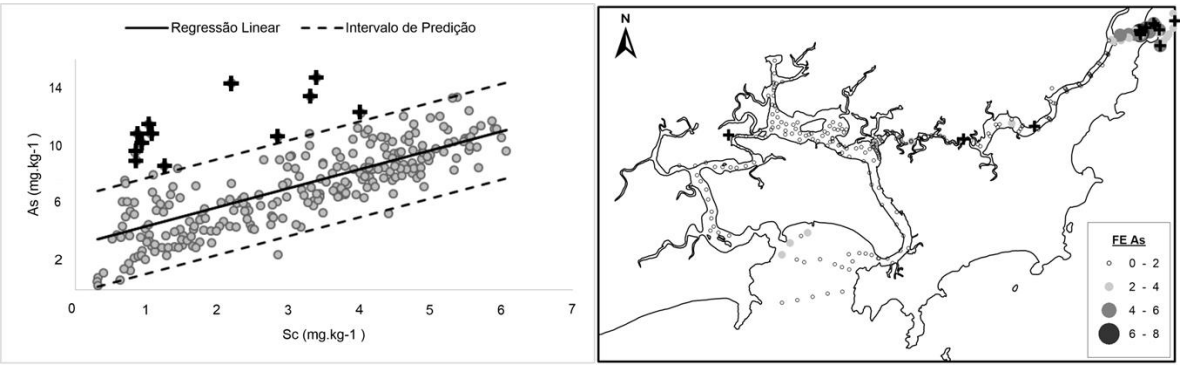
Elemento	Equação
As	$\hat{y} = 1{,}68 \times x + 1{,}29$ (R^2 = 0,87; p < 0,05) $[As]_{bg} = \hat{y} \pm 1{,}64$
Cr	$\hat{y} = 5{,}66 \times x + 1{,}47$ (R^2 = 0,94; p < 0,05) $[Cr]_{bg} = \hat{y} \pm 3{,}49$
Cu	$\hat{y} = 3{,}93 \times x - 1{,}75$ (R^2 = 0,87; p < 0,05) $[Cu]_{bg} = \hat{y} \pm 3{,}75$
Ni	$\hat{y} = 2{,}30 \times x + 0{,}33$ (R^2 = 0,92; p < 0,05) $[Ni]_{bg} = \hat{y} \pm 1{,}73$
Pb	$\hat{y} = 3{,}57 \times x + 0{,}19$ (R^2 = 0,92; p < 0,05) $[Pb]_{bg} = \hat{y} \pm 2{,}69$
Zn	$\hat{y} = 14{,}34 \times x + 3{,}03$ (R^2 = 0,88; p < 0,05) $[Zn]_{bg} = \hat{y} \pm 13{,}54$

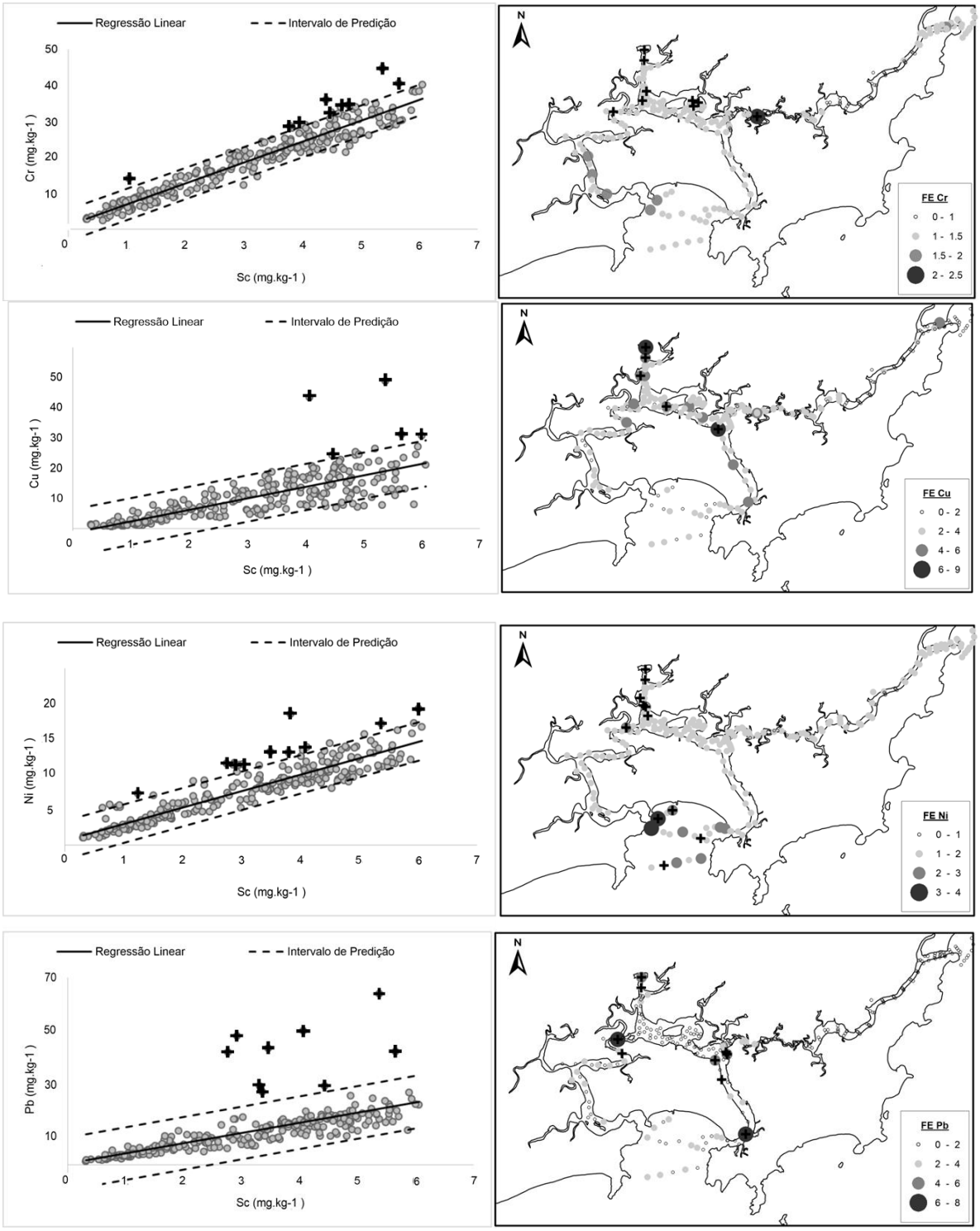
A partir das equações acima, o *background* foi calculado para cada amostra coletada a fim de realizar o cálculo novamente do FE utilizando V como normalizador, e este foi comparado utilizando Teste-T aos valores de FE calculados utilizando os valores basais de V obtidos em testemunhos da região. Na Tabela 19, é possível observar que a maioria dos elementos não apresentou diferença significativa entre os valores (α = 0,05; p > 0,05), sugerido que os resultados utilizando as equações de *background* apresentam, estatisticamente, valores equivalentes aos resultados utilizando valores de testemunhos. No caso do Cr, o valor p é considerado marginalmente significativo, podendo ser considerado também na avaliação.

Tabela 19. Média ± desvio padrão dos FE calculados utilizando valores de *background* de testemunhos e das equações obtidas através do intervalo de predição e valor p do Teste-T

Elemento	Testemunho	Intervalo de predição	Teste-T
As	1,14 ± 0,68	1,23 ± 0,71	p > 0.05
Cr	0,94 ± 0,55	1,05 ± 0,59	p = 0,048
Cu	1,59 ± 1,31	1,35 ± 4,10	p > 0.05
Ni	1,12 ± 0,72	1,11 ± 0,68	p > 0.05
Pb	1,49 ± 1,03	1,64 ± 1,91	p > 0.05
Zn	1,68 ± 1,39	1,47 ± 1,48	p > 0.05

A fim de validar o potencial do intervalo de predição no levantamento do enriquecimento de metais, a Figura 33 apresenta uma comparação entre o intervalo de predição e o FE. As cruzes em preto no mapa correspondem em qual estação as amostras enriquecidas dada pelo intervalo de predição se localizam. Pode ser observado que a maioria das amostras enriquecidas pelo FE corresponde as amostras enriquecidas pelo intervalo de predição, sugerindo que este método pode ser utilizado na avaliação do enriquecimento de amostras sem realizar o levantamento do valor de referência.




Regressão Linear
Intervalo de Predição
Cr (mg.kg-1)
Sc (mg.kg-1)
N
FE Cr
0 - 1
1 - 1.5
1.5 - 2
2 - 2.5
Regressão Linear
Intervalo de Predição
Cu (mg.kg-1)
Sc (mg.kg-1)
N
FE Cu
0 - 2
2 - 4
4 - 6
6 - 9
Regressão Linear
Intervalo de Predição
Ni (mg.kg-1)
Sc (mg.kg-1)
N
FE Ni
0 - 1
1 - 2
2 - 3
3 - 4
Regressão Linear
Intervalo de Predição
Pb (mg.kg-1)
Sc (mg.kg-1)
N
FE Pb
0 - 2
2 - 4
4 - 6
6 - 8

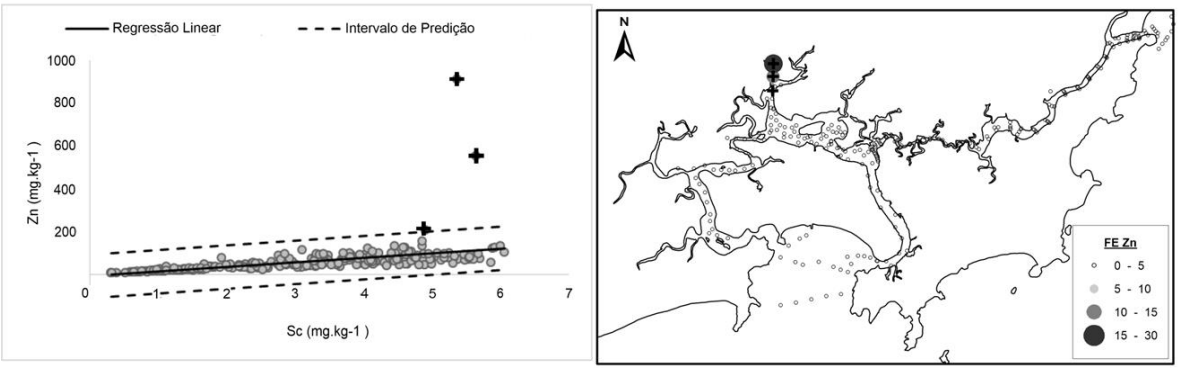


Figura 33. Comparação dos fatores de enriquecimento com o intervalo de predição e sua apresentação espacial para os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

A utilização desta ferramenta em estudos de contaminação resulta em um gráfico no qual a distância entre os limites de predição depende da concentração do metal e da intensidade da regressão linear, ou seja, quanto maior o coeficiente de correlação, mais estreito será o intervalo. De uma maneira geral, os limites representam uma estimativa estatística válida de uma amplitude de concentração de metal que é esperado em sedimentos não contaminados e, pontos localizados acima da curva superior são considerados enriquecidos. Vale ressaltar que como este índice é calculado utilizando uma ferramenta estatística baseada em 95% de confiança, algumas amostras não contaminadas podem localizar-se fora dos limites de predição.

O intervalo de predição apresenta uma ferramenta muito útil na determinação do *background* da região, visto que leva em consideração propriedades geoquímicas, especialmente o tamanho do grão e variabilidades naturais presentes. Em sua utilização é possível identificar amostras enriquecidas, porém não é possível identificar a magnitude deste enriquecimento, sendo necessárias outras ferramentas. Além disso, para o desenvolvimento do intervalo

de predição é necessário um grande volume de amostras (recomendado n > 50), que seja representativo da área, envolvendo amostras contaminadas e não contaminadas, e um conhecimento estatístico prévio, visto que a formulação matemática não é tão simples e rápida quanto os outros IQA presentes neste trabalho.

5.9. Efeito Adverso Biológico (EAB)

Este índice leva em consideração todos os elementos que se encontram nos SQGs, ou seja, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. O *mERM* foi calculado de quatro formas distintas: (a) utilizando todos os elementos (n = 8); (b) retirando o Cd do cálculo (n = 7), (c) retirando o Hg e (d) retirando ambos elementos. Nos *boxplot*s da Figura 34 são apresentados todos os resultados encontrados.

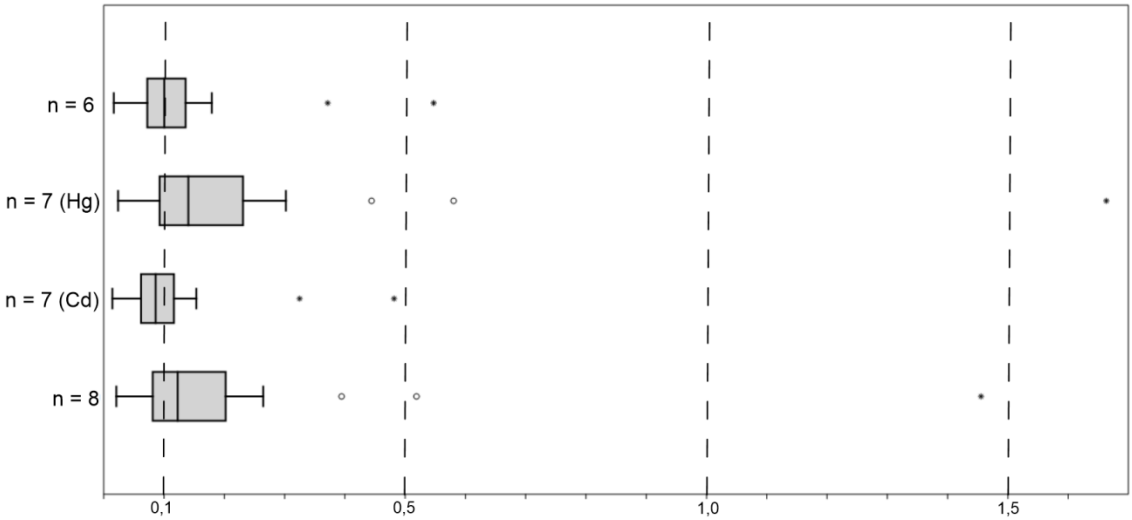


Figura 34. *Boxplot* dos valores de mERM encontrados de 4 formas distintas: retirando o Cd e Hg do cálculo (n = 6); retirando apenas Cd (n = 7 Hg); retirando apenas o Hg (n = 7 Cd) e, utilizando todos elementos (n = 8).

O cálculo de diferentes formas de se obter o *mERM* foi realizado para exemplificar como este IQA pode variar conforme a quantidade de metais é modificada. Se analisada a formulação matemática, conclui-se que uma amostra com múltiplos elementos coexistindo em concentrações proporcionais, ou seja, a contaminação ocorrendo através de todos os metais ou a não contaminação de nenhum, não apresenta diferenças entre os valores, ou seja, a distribuição dos dados será leptocúrtica, como é o caso dos cálculos do índice sem o Hg, porém se a amostra apresenta um elemento que se distingue dos demais (neste estudo o Hg), apresentando *outliers* ou valores extremos, o índice mostrará diferenças entre os resultados e apresentará maior amplitude devido a estes valores extremos, ou seja distribuição platicúrtica.

Como forma de apresentar o *mERM* como um índice para a avaliação da qualidade de um sedimento, optou-se por utilizar todos os elementos, visto que todos coexistem de formas distintas em cada amostra particular. A distribuição espacial do *mERM* pode ser observada na Figura 35. Assim, como os índices acima mencionados, os maiores valores concentraram-se na região do Alto Estuário Santista, com apenas um valor indicando EAB significativo, na entrada do Canal de Piaçaguera.

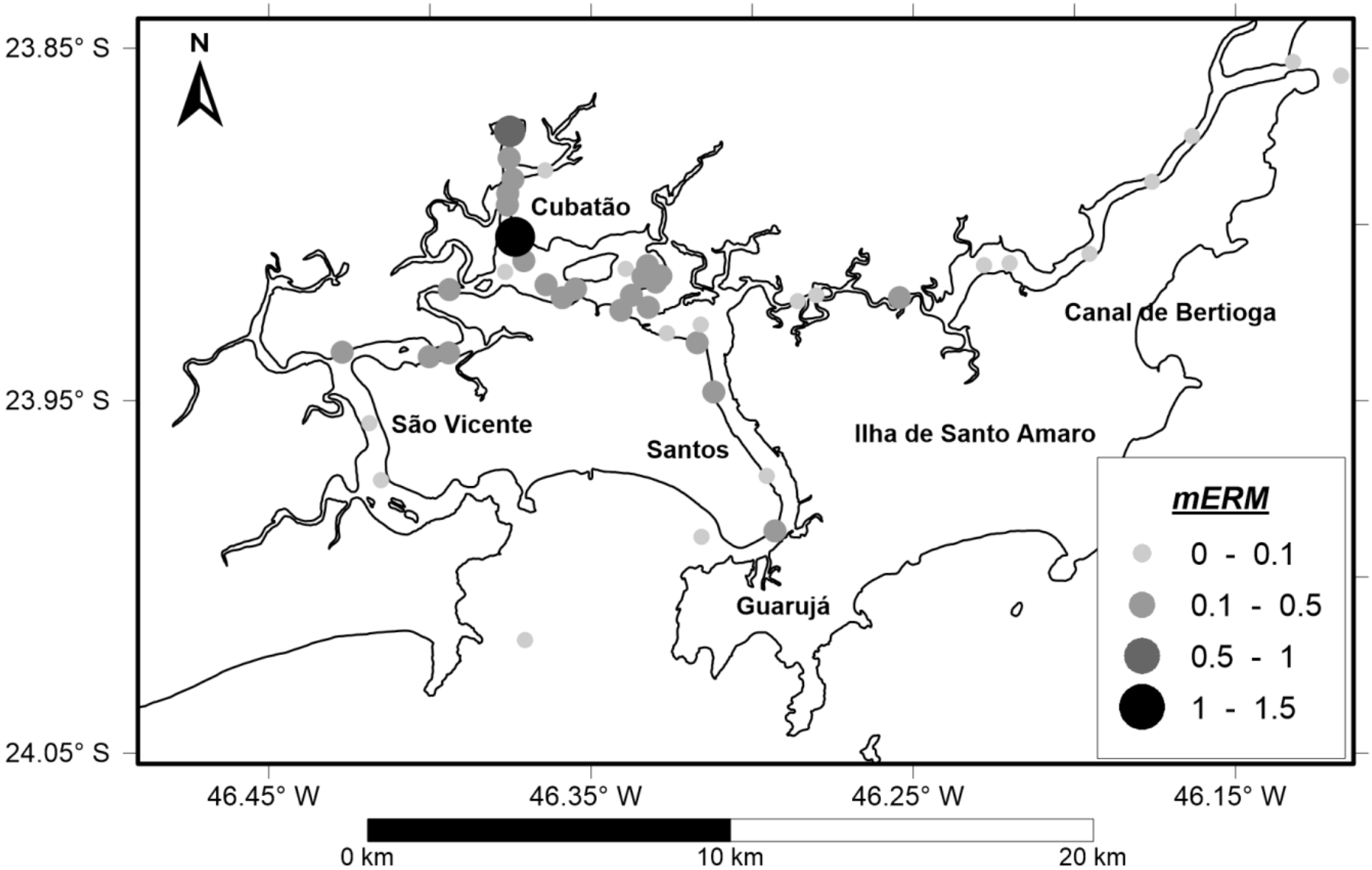


Figura 35. Distribuição dos valores de mERM na Baixada Santista considerando todos os metais traço listados

A utilização deste índice é semelhante aos SQGs, tendo em vista que é verificado o potencial de efeito adverso à biota. Desde o seu desenvolvimento por LONG et al. (2000), poucos trabalhos o utilizaram (ex. BUENO, 2016; ZHOU et al., 2014), tendo como predominância estudos verificando a contaminação de locais através dos SQGs nos quais o EAB se baseia (ex. GAN et al., 2013; TORRES et al., 2015; ZHENG et al., 2008). O SQG facilita estudos ambientais, porém é baseado na comparação de valores de cada metal individualmente, fazendo com que a interpretação seja aplicada separadamente, auxiliando na investigação de potenciais fontes. No caso do EAB, a avaliação teria um critério mais voltado para o âmbito ambiental, avaliando a amostra como um todo, tendo como conclusão o potencial efeito adverso à biota local.

5.10. Mercúrio e Cádmio

O Hg natural e antropogênico podem ser introduzidos no ambiente aquático através de deposição atmosférica, erosão, descarga industrial e agrícola (WANG et al., 2004). Em uma estimação de ULLRICH; TANTON; SVETLANA (2001) a concentração total de Hg em sedimentos superficiais varia de 0,02 a 0,4 mg kg^{-1} em rios não contaminados e pouco contaminados, e pode atingir 100 mg kg^{-1} em regiões urbanas, industriais e de mineração, visto que apresenta ampla utilização industrial, na agricultura, principalmente em fungicidas, na medicina, dentre outras (WANG et al., 2004; ZHANG; WONG, 2007). Devido ao seu potencial tóxico, seu uso foi reduzido com o tempo devido às restritas regulamentações, porém altas

concentrações continuam sendo encontradas em sedimento associados a usos industriais (BOENING, 2000).

Naturalmente, este elemento é originário da desgaseificação da crosta terrestre através de vulcões, e emissão pelos oceanos (BOENING, 2000; WANG et al., 2004), cuja interação é a maior fonte de Hg de todo o ciclo (ZHANG; JAEGLÉ; THOMPSON, 2014). Esta fração do Hg natural é encontrada em baixas concentrações (ULLRICH; TANTON; SVETLANA, 2001) e, devido a isto, seus valores basais tornam-se extremamente baixos.

Na avaliação do Hg sob a visão dos IQAs, deve-se atentar-se na utilização dos índices de enriquecimento baseado em *background*, visto que seus valores de referência apresentam contribuição litogênica muito próxima ao limite de quantificação do método, fazendo com que as razões tendam para altos valores em comparação aos outros metais estudados. Dessa forma, no estudo do Hg recomenda-se a utilização de índices de risco ecológico, ou aqueles que não normalizam os dados em função do nível basal, como o EAB e os SQGs.

Utilizando os SQGs para sua avaliação, das 44 amostras analisadas, 20 amostras excederam o Nível 1 estabelecido pela Resolução CONAMA 454/2012 e apenas uma amostra excedeu o Nível 2 referente ao nível de concentração igual a 1 $mg.kg^{-1}$. A distribuição espacial pode ser observada na Figura 37 e, os níveis que excederam a legislação vigente se agruparam na região do Alto Estuário Santista, incluindo um trecho do Canal de São Vicente. A concentração encontrada igual a 7,69 $mg.kg^{-1}$ localizada na abertura do Canal de Piaçaguera sugere que o local pode ser correspondente a um *hotspot*, nos quais o sedimento

contaminado com Hg, proveniente provavelmente do Complexo Industrial de Cubatão, tem competência de ser transportado e ali depositado.

Devido às múltiplas fontes existentes na região de estudo, é difícil investigar sobre a fonte de Hg neste ambiente, porém devido à proximidade dessas altas concentrações nas remediações do Complexo Industrial e a baixa hidrodinâmica do sistema, há um forte indicativo de que este Hg é proveniente de atividades industriais.

Estudos apontam que o Hg normalmente apresenta-se correlacionado positivamente e significantemente com o COT em virtude da sua forte afinidade com o COT associado à fração fina (CHAKRABORTY et al., 2014; GAO et al., 2016), porém esta relação não foi encontrada neste trabalho mesmo retirando a amostra #245 ([Hg]=7,67mg.kg^{-1}), considerada um *outlier* em avaliações estatísticas (Figura 36). Isto pode indicar que o Hg não está associado à fração orgânica, ou seja, o material orgânico não é o fator controlador de sua distribuição. Por outro lado, o Hg apresentou correlação significativa ($p<0.05$) com o Sc, Fe e porcentagem de finos, porém fraca para as três variáveis utilizando os valores sem a amostra #245 (Tabela 20), sugerindo que além da distribuição não ser definida pelo COT, pode ser que o elemento esteja associado ao material argiloso e aos hidróxidos de Fe e Mn.

(a) (b)

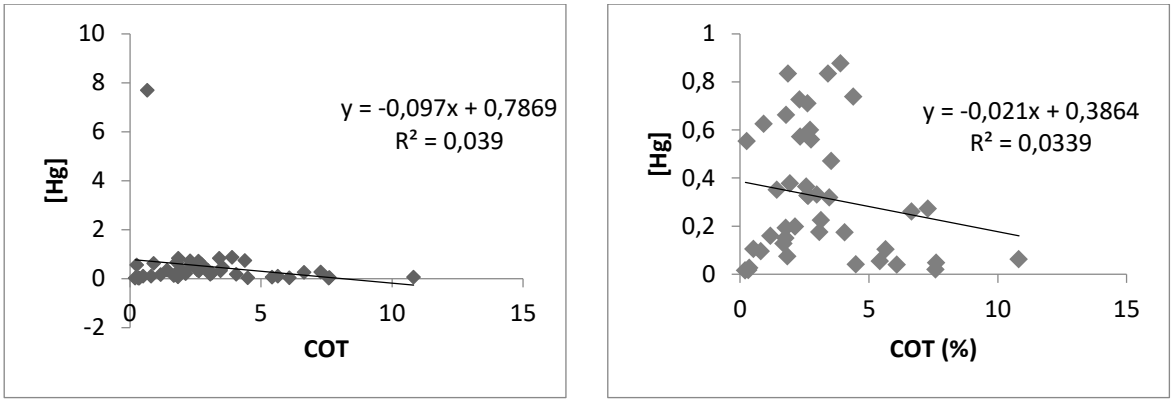


Figura 36. Gráfico de dispersão do COT(%) com a concentração de Hg (a) com amostra #245 (b) sem amostra #245.

Tabela 20. Matriz de correlação de Pearson (r) para os valores de Hg e parâmetros geoquímicos sem a amostra #245

	Hg ($mg.kg^{-1}$)	Finos (%)	$CaCO_3$ (%)	COT(%)	Fe ($mg.kg^{-1}$)	Sc ($mg.kg^{-1}$)
Hg($mg.kg^{-1}$)		<0,05			<0,05	<0,05
Finos(%)	0,34				<0,05	<0,05
$CaCO_3$(%)	-0,08	0,25				
COT(%)	-0,18	0,23	0,10			
Fe($mg.kg^{-1}$)	0,35	0,78	0,11	0,18		<0,05
Sc($mg.kg^{-1}$)	0,35	0,86	0,03	0,21	0,95	

Existem estudos que reportaram o Hg, também, em grandes intervalos (Tabela 21), indicando que este é um elemento complexo, apresentando fontes pontuais em atividades específicas. Os valores reportados apresentaram-se menores que este estudo, com exceção da China com valores próximos a este estudo e a América do Norte, que apresentou altos valores em lagos devido às

minerações de ouro existentes na Califórnia (YOUSSEF; El-SOROGY; AL-KAHTANY, 2016).

Tabela 21. Comparação das concentrações de Hg com outros países ($mg.kg^{-1}$)

País	Intervalo	Autor
China	0,001 – 8,8	GAO et al., 2016
Turquia	0,002 – 0,06	MÜLAYIM; BALKIS, 2015
Egito	0,001 – 0,169	ELKADY et al., 2015
Arábia Saudita	0,3 – 1,7	YOUSSEF; El-SOROGY; AL-KAHTANY, 2016
América do Norte	<10 – 303,255	FLECK et al., 2015
Baixada Santista - Brasil	0,02 – 7,69	Este estudo

O Cd é considerado uma substância prioritária e foi banida em diversos locais (ex. Ontario Ministry of Environment, 1992; ARET, 1994) devido ao seu potencial tóxico e não apresentar nenhuma função fisiológica, além de ser considerado um elemento carcinogênico para os humanos (PISCATOR, 1981; WRIGHT; WELBOURN, 1994).

A fonte antropogênica deste elemento é proveniente, principalmente, de fundição de metais como Cu, Ni e Zn, além de queima de combustíveis fósseis (NRIAGU; PACYNA, 1998; WRIGHT; WELBOURN, 1994) atingindo o meio ambiente através da descarga de efluentes industriais. Normalmente o Cd é encontrado em baixas concentrações (Tabela 22) comparada a outros metais no sedimento e encontra-se primariamente na fração biodisponível, sendo associado também a fração carbonática. Devido a isso, os íons de Cd existentes em

efluentes são adsorvidos no sedimento imediatamente, fazendo com que não seja transportado através de longas distâncias (TSAI; YU; HO, 2007).

Estas características geoquímicas deste elemento refletem em sua distribuição espacial. Na Baixada Santista, de todas as amostras analisadas, com exceção de duas amostras, o Cd encontrou-se abaixo do Limite de Quantificação do Método e, as amostras que apresentaram Cd, mesmo abaixo do SQG, indicam a forte presença de siderúrgicas localizadas na região industrial de Cubatão (Figura 38).

Tabela 22. Intervalo de concentração de Cd (mg.kg-1) em outros estudos

Area	Intervalo	Estudo
Reservatório Three Gorges, China	0,35 – 1,45	WEI et al., 2016
Trácia, Turquia	0,07 – 0,35	MÜLAYIM; BALKIS, 2015
Taiwan, China	< LDM – 3.57	TSAI; YU; HO, 2007
Península Ibérica	0,01 – 0,07	PREGO et al., 2013

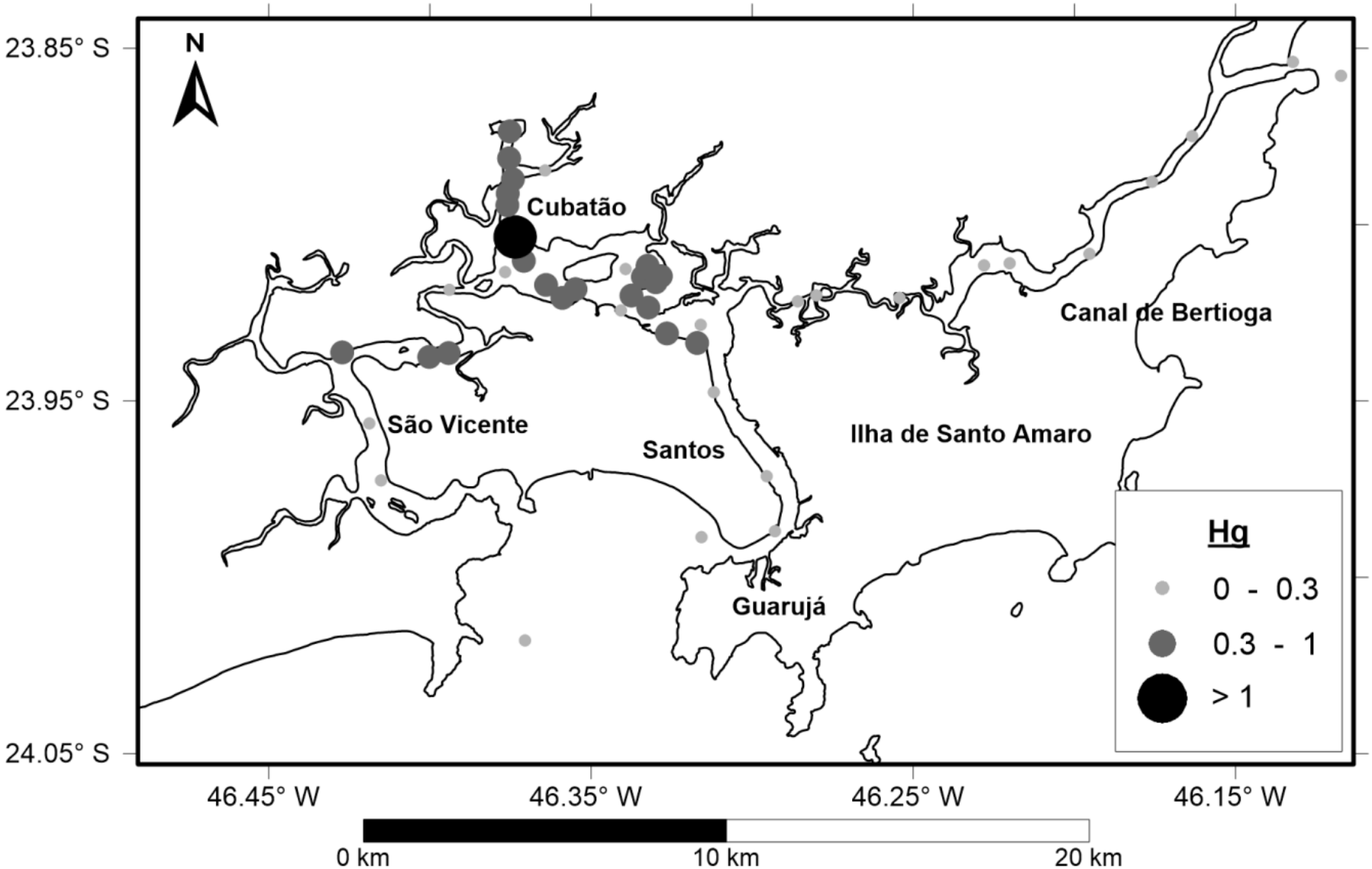


Figura 37. Distribuição espacial dos níveis de Hg ($mg.kg^{-1}$) de acordo com a classificação CONAMA 454/2012

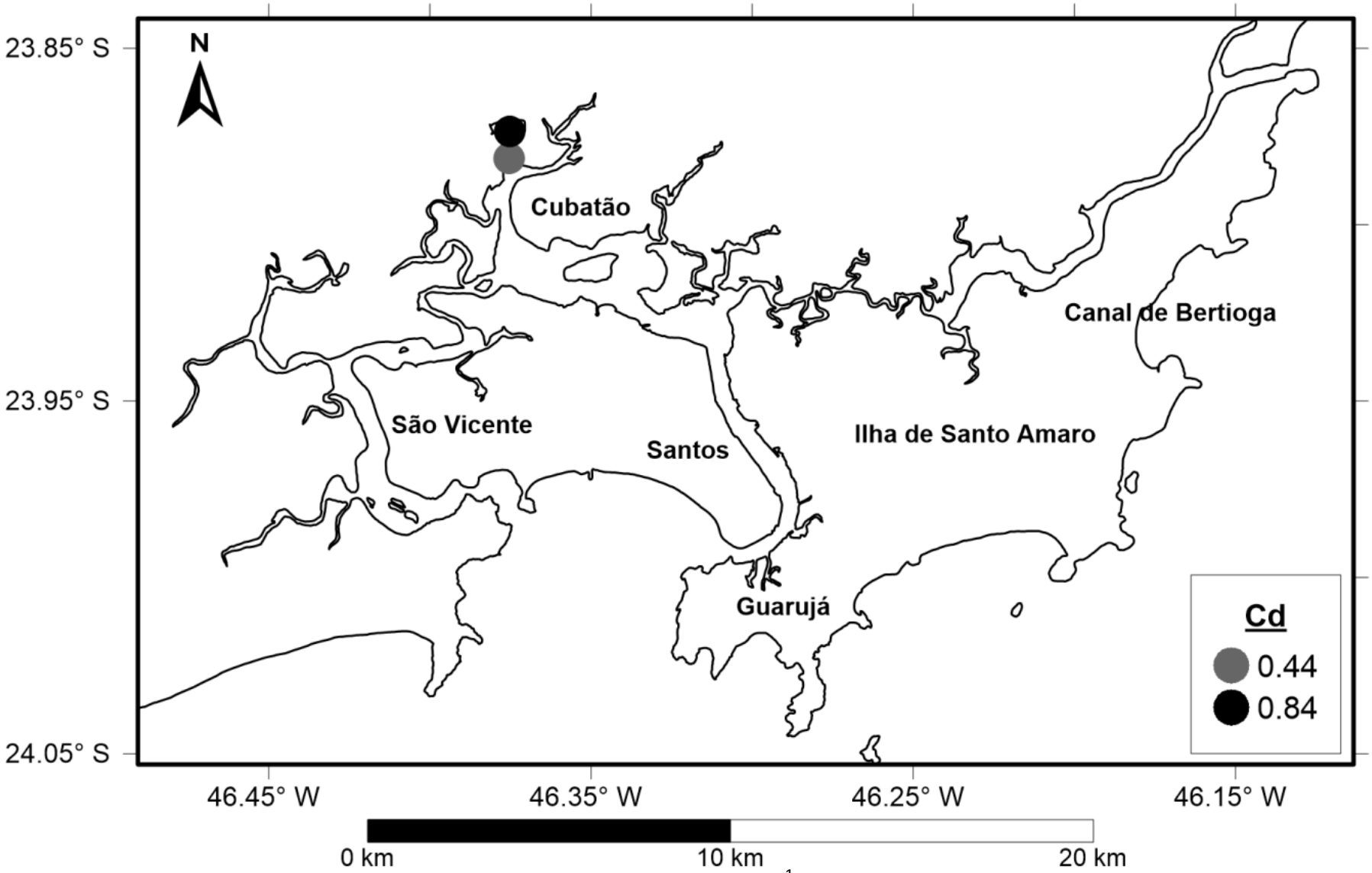


Figura 38. Distribuição espacial dos níveis de Cd ($mg.kg^{-1}$) encontrados na Baixada Santista

5.11. Situação ambiental na Baixada Santista e Avaliação dos IQAs

Os resultados de FE e $Igeo$ apresentaram situações similares para os elementos de Cr, Cu, Pb e Zn, porém distintas para o As e o Ni. Sendo que As apresentou enriquecimento maior na região de Bertioga o que não foi observado no $Igeo$ e o Ni apresentou enriquecimento maior na Baía de Santos e $Igeo$ maior no Canal de Piaçaguera. Os elementos serão discutidos individualmente abaixo.

O As foi o primeiro elemento químico que se obteve conhecimento sobre suas propriedades carcinogênicas, visto que no início de 1879 foram reportadas altas ocorrências de câncer de pulmão em operários devido à inalação de As (NEUBAUER, 1947; REIMANN et al., 2009; SMITH et al., 2002). Além disso, sua toxicidade já é bem conhecida desde o Império Romano no qual o arsenolito era comumente utilizado como veneno. Sua contaminação no ambiente é devido, principalmente, ao amplo uso em pesticidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas e, especialmente conservantes de madeira (CETESB, 2001; REIMANN et al., 2009). Na região de estudo, não há fontes industriais específicas deste contaminante (CETESB, 2001), porém um alto enriquecimento foi encontrado na região nordeste do Canal de Bertioga. Este enriquecimento se dá em amostras com menor teor de finos na região de Bertioga, ou seja, baixas concentrações de argilominerais, porém não se deve afirmar que seu valor deve-se apenas a granulometria.

Existem estudos na costa brasileira (COSTA et al., 2016; MIRLEAN et al., 2011; MIRLEAN et al., 2012) que apresentaram alto enriquecimento de As, provavelmente associado a introdução natural proveniente da formação Grupo Barreiras que se estende ao longo da costa do Brasil, da região norte ao sul do

Rio de Janeiro (VILAS BÔAS et al., 2001), que corrobora com a alta correlação existente com o Fe, resultando no intemperismo e erosão desta formação. Neste estudo, o alto enriquecimento de As encontrado pode ser explicado por atividades naturais de intemperismo e sedimentação, visto que o embasamento cristalino existente é enriquecido neste elemento.

O Cu e Zn São micronutrientes essenciais para organismos aquáticos, porém em uma concentração um pouco acima do presente em ambientes naturais podem ser tóxicos a biota (ABDALLAH, 2008; MEYLAN; BEHRA; SIGG, 2003; TONIETTO et al., 2015). Estes dois elementos são comuns nos mais diversos ramos industriais, sendo encontrados em efluentes domésticos e industriais (CETESB, 2001) além de ser comum sua utilização em tintas anti-corrosivas utilizadas em cascos de navios durante sua manutenção (ZHUANG; GAO, 2014). Diferente do Zn, o Cu não apresentou os maiores resultados dentro dos IQAs, porém foi um elemento ubíquo, apresentando valores de contaminação com distribuição espacial ampla ao longo do estuário de Santos e São Vicente. O Zn apresentou distribuição pontual localizada no interior do Canal de Piaçaguera, podendo indicar que o Cu tem ampla utilização na área de estudo, sendo proveniente tanto de efluentes domésticos, quanto industriais, e o Zn apenas industrial.

Com níveis muito próximos aos valores basais, o Cr não demonstrou contaminação marcante em nenhum índice. Este elemento na forma de sais foi amplamente utilizado como anticorrosivos nos sistemas de refrigeração de grande parte das indústrias (BERKOWITZ; DROR; YARON, 2008) na Baixada Santista (CETESB, 2001). Como em 1984 foi implantado um programa de controle da

poluição, todas as indústrias de Cubatão substituíram os sais de cromo por outras substâncias menos nocivas ao meio ambiente (CETESB, 2001), justificando os baixos níveis encontrados.

O Ni normalmente é encontrado em efluentes líquidos industriais como refinarias de petróleo, siderúrgicas e fábrica de fertilizantes e de celulose. Atinge o ambiente marinho através da erosão e dissolução de rochas e solos, assim como no ciclo biológico, *fallout* atmosférico e processos industriais (BERKOWITZ; DROR; YARON, 2008). Apresentou um enriquecimento moderado na região da baía de Santos, porém, assim como o As, esse enriquecimento pode ser atribuído a granulometria da amostra, uma vez que os maiores enriquecimentos são respectivos a amostras com porcentagem de finos igual a 1,61% e 1,79%. Observando os resultados de $Igeo$, é possível estabelecer uma tendência de maiores valores na região do Complexo Industrial de Cubatão, mais uma vez indicando forte influência antropogênica.

O Pb normalmente está associado à indústria de extração, beneficiamento e fundição do metal e ocorre como contaminante em efluentes industriais de refino de petróleo, petroquímicas e siderúrgicas (ABDALLAH, 2008). Além disso, tem uma ampla utilização em tintas, gasolina, solda e fabricação de baterias. É um elemento contaminante que causa preocupação na saúde pública em proporções globais (BERKOWITZ; DROR; YARON, 2008). Como mencionado acima, o Pb apresentou três amostras acima da legislação em locais diferentes, estes resultados corroboram com as características do Pb ser um elemento de ampla utilização, fazendo com que existam múltiplas fontes deste elemento na área de estudo, dificultando o levantamento da uma fonte específica.

Para detectar concentrações anômalas de metais em sedimento, normalmente, são utilizadas técnicas de correção com a granulometria, minerais inertes, elementos conservativos e níveis de *background* (BURUAEM et al., 2012; HORTELLANI et al., 2008; RUBIO; NOMBELA; VILAS, 2000). Dentre todos os parâmetros, o fator mais importante a se considerar é a granulometria da amostra, visto que é o parâmetro que mais influencia no controle da distribuição natural de metais traço natural no sedimento. Como um exemplo, RUBIO; NOMBELA; VILAS (2000) encontraram concentrações de Al, Fe, Ti, Cu e Zn em sedimentos lamosos 5 a 7 vezes maiores que em sedimentos arenosos, Pb e Cr os valores foram 3 vezes maiores e Ni, Co e As, as concentrações apresentaram-se 2 vezes maior. Dessa forma, os índices que normalizam os resultados pelo tamanho do grão resultam em informações mais consistentes, levando em consideração as características da amostra.

A utilização de IQAs pode simplificar os complexos processos geoquímicos existentes em cada estuário (CHAKRABORTY et al., 2014), sendo uma boa ferramenta para estudos de contaminação em ambientes estuarinos/marinhos degradados, porém é importante ressaltar que os aspectos que compõe cada índice podem diferir na interpretação (Tabela 23) visto que cada IQA apresenta suas vantagens e desvantagens, levando em consideração diferentes aspectos da amostra estudada. Dessa forma, em um estudo de contaminação, ao escolher o índice a ser aplicado, é importante saber se o índice se adequa aos objetivos propostos.

Em seu estudo, CAEIRO et al. (2005) classificou os índices em três conjuntos, nos quais os diferenciam de acordo com a utilização de um nível de

background e o potencial risco ecológico da amostra. Este estudo sugere a classificação através das características de normalização, tanto pelo (a) tamanho de grão quanto por um (b) valor de referência, e (c) índices agregativos ou não. Estes características foram escolhidas devido a sua importância em estudos de contaminação e facilidade de interpretação, como já descrito neste estudo. A avaliação de cada índice pode ser encontrada na Tabela 23, na presença das três letras (abc) o índice apresenta as três características e na ausência, o índice não apresenta nenhuma delas.

Dessa forma, é possível observar as similaridades entre os índices e classificá-los conforme sua utilização. Quando o índice possui as três letras, mais adequado seria na avaliação da saúde de um sistema como um todo, ou seja, a ordem de utilização dos índices seria SPI > FE ≈ Igeo ≈ PI > PLI ≈ RI > mERM > SQG. Como esta classificação é arbitrária deve-se atentar aos objetivos do estudo, neste caso, o estudo possui enfoque em uma avaliação geral, não se atentando em muitos detalhes aos metais individualmente.

Avaliando os resultados de todos os índices de uma forma conjunta, é possível afirmar que os IQAs de uma maneira geral, apresentaram uma concentração de altos valores nas proximidades do Complexo Industrial de Cubatão, indicando uma situação de contaminação mais agravante no interior do canal de Piaçaguera. Mesmo com todas as forças atuantes na região, a contaminação se restringe no interior do estuário, não atingindo regiões adjacentes, como por exemplo, a Baía de Santos e o Canal de Bertioga, fazendo com que o estuário de Santos e São Vicente se caracterize como uma barreira geoquímica, impedindo que a contaminação atinja a plataforma continental.

Tabela 23. Características dos índices utilizados neste estudo na Baixada Santista

Características	FE	$Igeo$	PLI	SPI	RI	mERM	SQG	PI
Classificação*	ab	ab	bc	abc	bc	c	-	ab
Necessidade de um valor de *background*	sim	sim	sim	sim	sim	não	não	não
Quais metais?	Todos	Todos	Todos	apenas com toxicidade	apenas com toxicidade	apenas listados	apenas listados	todos
Agrega os valores	não	não	sim	sim	sim	sim	não	não
Normalização para tamanho de grão	sim	Em laboratório	não	sim	não	não	não	sim
Uso consagrado?	sim	sim	não	sim	não	não	sim	não
Conhecimento matemático	+	++	+	++	+	+	não	+++

* A classificação é dada de acordo com as letras:

a. normalização pelo tamanho do grão
b. normalização por um valor de referência
c. índice que agrega todas as concentrações de metais

6. Conclusão

Níveis de metais e As foram quantificados em 257 amostras de sedimento superficial da Baixada Santista por ICP-OES. Além disso, para auxiliar a interpretação dos resultados, parâmetros geoquímicos como porcentagem de finos, COT, NT, $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ também foram obtidos. A partir destes valores, oito Índices de Qualidade Ambiental foram aplicados, dessa forma, foi possível fazer uma avaliação criteriosa dos diversos índices utilizados em estudos de contaminação de sedimentos.

Os dados de concentração levam a uma interpretação incerta, visto que levam em consideração as componentes litogênicas e antropogênicas além de apresentar variações conforme o tamanho do grão. Dessa forma, a utilização dos IQAs em regiões estuarinas/marinhas degradadas torna o estudo mais compreensível e fácil de interpretar uma vez que apresentam um nível de referência a se comparar e/ou normalizam estes valores, minimizando as variações nas propriedades geoquímicas naturais da amostra.

Dessa forma, três classificações foram propostas: (a) normalização pelo tamanho do grão; (b) Normalização utilizando um valor de background; (c) índices agregativos ou não. Através disto, foi possível compreender similaridades e ordená-los de acordo com sua adequabilidade em estudos ambientais. O SPI mostrou-se o mais robusto, seguido pelos índices, FE, $Igeo$ e PI. O PLI e o RI seguiram a classificação antes do *mERM* e dos SQGs, devido a normalização por um valor de background, porém não levam em conta o tamanho de grão.

De uma maneira geral, os índices apresentaram maiores valores na região do Canal de Piaçaguera, localização do Complexo Industrial de Cubatão enquanto

em outras regiões não houve contaminação significante. Estes resultados indicam que o Estuário de Santos e São Vicente atua como uma barreira geoquímica, ou seja, mesmo com todas as forçantes que ali existem, a contaminação é retida em seu interior evitando que esta atinja regiões adjacentes, bem como o Canal de Bertioga e a Baía de Santos.

7. Referências Bibliográficas

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**, v. 136, n. 1–3, p. 227–238, 2008.

ABRANTES, K.; SHEAVES, M. Food web structure in a near-pristine mangrove area of the Australian Wet Tropics. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 82, p. 597–607, 2009.

ADAMO, P. et al. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. **Chemosphere**, v. 61, n. 6, p. 800–809, 2005.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304–323, 2007.

AL RASHDI, S. et al. Distribution of heavy metals in the coastal area of Abu Dhabi in the United Arab Emirates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 97, n. 1–2, p. 494–498, 2015.

ARET (Accelerated reduction and elimination of toxicants). **The ARET substances selection process and guidelines**. ARET secretariat, Environment Canada, Hull, 1994.

BERKOWITZ, B.; DROR, I.; YARON, B. **Contaminant geochemistry: i**nteractions and transport in the subsurface environment. Israel: Springer, 2008.

BHUIYAN, M. A. H. et al. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 384–392, 2010.

BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1335–1351, 2000.

BORDON, I. C. C. et al. Metal concentration in sediments from the Santos Estuarine system: A recent assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1858–1865, 2011.

BUENO, C. **Evolución del enriquecimiento orgánico e impacto del ENOS en los sedimentos de la zona costera de Montevideo : un análisis en base a los isótopos estables de C y N**. Uruguay, Montevideo, Universidad de la República, 2016.

BURUAEM, L. M. et al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012.

CAEIRO, S. et al. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. **Ecological Indicators**, v. 5, n. 2, p. 151–169, 2005.

CANUEL, E. A.; HARDISON, A. K. Sources, Ages, and Alteration of Organic Matter in Estuaries. **Annual Review of Marine Science**, v. 8, n. 1, p. annurev-marine-122414-034058, 2016.

CARR, R. S. et al. Sediment Quality Assessment Studies of Tampa Bay , Florida. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 1218–1231, 1996.

CARVALHO, A. C. et al. **Development of an interpretive tool for assessment of metal enrichment in Florida freshwater sediment**. Tallahasse, Florida, 2002

CESAR, A. et al. Environmental assessment of dredged sediment in the major Latin American seaport (Santos, São Paulo-Brazil): An integrated approach. **The Science of the total environment**, v. 497–498, p. 679–87, 2014.

CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório técnico, 2001.

CHAKRABORTY, P. et al. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India - An assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, n. 1–2, p. 15–25, 2014.

CHAKRABORTY, P. et al. Impact of total organic carbon (in sediments) and dissolved organic carbon (in overlying water column) on Hg sequestration by coastal sediments from the central east coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1–2, p. 342–347, 2014.

CHOUERI, R. B. et al. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and

international sediment quality benchmarks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 320–331, 2009.

CONAMA. (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). **Resolução n°454**. 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.mma. gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>

COSTA, E. S. et al. Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil). **Regional Studies in Marine Science**, v. 6, p. 49–61, 2016.

DIOP, C. et al. Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. **Chemosphere**, v. 138, p. 980-987, 2015.

FLECK, J. A. et al. Mercury and methylmercury in aquatic sediment across western North America. **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 727–738, 2016.

FORSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. Chemical associations of heavy metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North Sea. **Rapports et Proces-verbaux des Reunions**, v. 181, p. 49–58, 1981.

FUJITA, M. et al. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. **Chemosphere**, v. 95, p. 628–634, 2014.

FUKUE, M. et al. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1 SPEC. ISS., p. 111–119, 2006.

FÚLFARO, V. J.; PONÇANO, W. L. **Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária**l Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia. **Anais**...Rio de Janeiro, Brasil: 1976.

GAN, H. et al. Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu Gulf, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1–2, p. 252–258, 2013.

GAO, B. et al. Pollution characteristics of mercury (Hg) in surface sediments of major basins, China. **Ecological Indicators**, v. 67, p. 577–585, 2016.

GHANI, A. S. et al. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 1, p. 1–12, 2013.

GONÇALVES, C. et al. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga Channel, southeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 61, n. 2, p. 149–160, 2013.

GREDILLA, A. et al. Spatial distribution of some trace and major elements in sediments of the Cávado estuary (Esposende, Portugal). **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 305–311, 2015.

GRYGAR, T. M. et al. Robust assessment of moderate heavy metal contamination levels in floodplain sediments: a case study on the Jizera River, Czech

Republic. **The Science of the total environment**, v. 452–453, p. 233–45, 2013.

GUAN, Q. et al. Distribution features and controls of heavy metals in surface sediments from the riverbed of the Ningxia-Inner Mongolian reaches , Yellow River , China. **Chemosphere**, v. 144, p. 29–42, 2016.

GUPTA, S. et al. Assessment of geo-accumulation index of heavy metal and source of contamination by multivariate factor analysis. **International Journal of Hazardous Materials**, v. 2, n. 2, p. 18–22, 2014.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HARARI, J.; DE CAMARGO, R. Numerical simulation of the tidal propagation in the coastal region of Santos (Brazil, 24°S 46°W). **Continental Shelf Research**, v. 23, n. 16, p. 1597–1613, 2003.

HERUT, B.; SANDLER, A. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. **New York: UNEP/MAP**, n. April, p. 1–23, 2006.

HO, H. H.; SWENNEN, R.; VAN DAMME, A. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near cua ong harbor, Ha Long Bay Vietnam. **Geologica Belgica**, v. 13, n. 1–2, p. 37–47, 2010.

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

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

JIANG, J. et al. Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 73, p. 87–94, 2013.

KALENDER, L.; ÇIÇEK UÇAR, S. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 134, p. 73–84, 2013.

KIM, B. S. M. et al. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 333–338, 2016.

KIM, B. S. M. et al. Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 166, p. 372–379, 2017.

KJERFVE, B.; MAGILL, K. E. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. **Marine Geology**, v. 88, n. 3–4, p. 187–199, 1989.

KOZIOROWSKA, K.; KULIŃSKI, K.; PEMPKOWIAK, J. Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition. **Continental Shelf Research**, v. 113, p. 38–46, 2016.

KUTNER, A. S. Levantamento sedimentológico de apoio na pesquisa e reconhecimento de áreas portuárias. I Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia. **Anais**...Rio de Janeiro, Brasil: 1976

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. v. 20, n. 1, p. 120–132, 2006.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using δ13C and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1–4, p. 29–57, 2006.

LI, C. et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, n. 1–2, p. 358–364, 2015b.

LI, H.; SHI, A.; ZHANG, X. Particle size distribution and characteristics of heavy metals in road-deposited sediments from Beijing Olympic Park. **Journal of Environmental Sciences**, v. 32, p. 228–237, 2015a.

LIN, C. et al. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 137, n. April, p. 329–342, 2008.

LONG, E. R. Degraded sediment quality in U.S. Estuaries : a review of magnitude and ecological implications. **Ecol. Appl.**, v. 10, n. 2, p. 338–349, 2000.

LONG, E. R.; FIELD, L. J.; MACDONALD, D. D. Predicting Toxicity in Marine Sediments with Numerical Sediment Quality Guidelines. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 714–727, 1998.

LONG, E. R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.

LORING, D. H. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. **Marine Chemistry**, v. 29, n. C, p. 155–168, 1990.

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.

MA, X. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v. 144, p. 264–272, 2016.

MACDONALD, D. D. et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253–78, 1996.

MAHU, E. et al. Distribution and enrichment of trace metals in marine sediments from the Eastern Equatorial Atlantic, off the Coast of Ghana in the Gulf of Guinea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, n. 1–2, p. 301–307, 2015.

MARTINS, C. C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n. 5–12, p. 452–458, 2011.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - Can we calculate it? **Environmental Geology**, v. 39, n. 9, p. 990–1000, 2000.

MEYLAN, S.; BEHRA, R.; SIGG, L. Accumulation of copper and zinc in Periphyton in response to dynamic variations of metal speciation in freshwater. **Environ. Sci. Technol**. v. 37, n. 11, p. 5204-5212, 2003.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. São Paulo: Edusp, 2002.

MIRLEAN, N. et al. Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. **Geo-Marine Letters**, v. 31, n. 1, p. 65–73, 2011.

MIRLEAN, N. et al. Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. **Continental Shelf Research**, v. 35, p. 129–136, 2012.

MÜLAYIM, A.; BALKIS, H. Toxic metal (Pb, Cd, Cr, and Hg) levels in Rapana venosa (Valenciennes, 1846), Eriphia verrucosa (Forskal, 1775), and sediment samples from the Black Sea littoral (Thrace, Turkey). **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, p. 215–222, 2015.

MÜLLER, V. G. Schadstoffe in sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. **Mitt. österr. geol. Ges.**, v. 79, p. 107–126, 1986.

NERM, A. E. et al. Distribution and ecological risk assessment of some heavy metals in coastal surface sediments along the red sea, Egypt. **International Journal of Sediment Research**, v. 31, n. 2, p. 164–172, 2016.

NEUBAUER, O. Arsenical cancer: a review. **British journal of cancer**, v. 1, n. 2, p. 192–251, 1947.

NEVES, M. G. F. P. **Estatística II: Correlação e Regressão**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: http:/www.ctec.ufal.br/professor/mgn/05CorrelacaoERegressao.pdf

Ontario Ministry of Environment. **Candidate substances list for bans or phase-outs**. Queen's Printer for Ontario, Toronto, 1992.

OTERO, E. et al. The distribution and δ13C of dissolved organic carbon and its humic fraction in estuaries of southeastern USA. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 56, n. 5–6, p. 1187–1194, 2003.

PANG, H.-J. et al. Contamination, distribution, and sources of heavy metals in the sediments of Andong tidal flat, Hangzhou bay, China. **Continental Shelf Research**, v. 110, p. 72–84, 2015.

PAULA FILHO, F. J. et al. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 424–428, 2015.

PEJMAN, A. et al. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study. **Ecological Indicators**, v. 58, p. 365–373, 2015.

PERILLO, G. M. E. Definition and geomorfologic classification of Estuaries. In: PERILLO, G. M. E.; PICOLLO, M. C.; PINO-QUIVIRA (Eds.). . **Geomorfology and Sedimentology of Estuaries**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. p. 17–49.

PETERSON, B. et al. The Distribution and Stable Carbon Isotopic Composition of Dissolved Organic Carbon in Estuaries. **Estuaries**, v. 17, n. 1B, p. 111–121, 1994.

PISCATOR, M. Role of cadmium in carcinogenesis with special reference to cancer of the prostate. **Environ. Health Perspect,** v. 40, p. 107-120, 1981.

PREGO, R. et al. Trace metals in the NE Atlantic coastal zone of Finisterre (Iberian Peninsula): Terrestrial and marine sources and rates of sedimentation. **Journal of Marine Systems**, v. 126, p. 69–81, 2013.

PRIJU, C. P.; NARAYANA, A. C. Spatial and Temporal Variability of Trace Element Concentrations in a Tropical Lagoon, Southwest Coast of India: Environmental Implications. **Journal of Coastal Research**, n. Special Issue 39, p. 1053–1057, 2006.

PRITCHARD, D. W. What is an estuary: physical view of point. In: LAUFF, G. H. (Ed.). . **Estuaries**. Washington: American Association for the Advance of Science, 1967. p. 3–5.

RABEE, A. et al. Using Pollution Load Index (PLI) and Geoaccumulation Index (I-Geo) for the Assessment of Heavy Metals Pollution in Tigris River Sediment in Baghdad Region. **Journal of Al-Nahrain University**, v. 14, n. 4, p. 108–114, 2011.

REMEIKAITĖ-NIKIENĖ, N. et al. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 157, p. 75–81, 2016.

RIBEIRO, A. P. et al. Enrichment diagram (ED). **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 25, n. 4, p. 467–479, 2014.

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): An assessment of metal pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 968–980, 2000.

RYBA, S. A.; BURGESS, R. M. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, súlfur, and oxygen concentrations in marine sediments. **Chemosphere**, v. 48, p. 139–147, 2002.

SAMPEI, Y.; MATSUMOTO, E. C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan - Usefulness as an organic source indicator -. **Geochemical Journal**, v. 35, n. 3, p. 189–205, 2001.

SARTORETTO, J. R. **Níveis de metais e semimetais em colunas sedimentares recentes coletadas no Canal de Bertioga**. Universidade de São Paulo, 2011.

SINGH, M.; MULLËR, G.; SINGH, I. B. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1–4, p. 35–54, 2002.

SMITH, A. H. et al. Arsenic epidemiology and drinking water standards. **Science**, v. 296, p. 2145–2146, 2002.

SONG, Y. et al. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **The Science of the total environment**, v. 482–483, p. 80–91, 2014.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611–627, 2000.

SZEFER, P. et al. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 3, p. 293–304, 1998.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273–1285, 1964.

TOMLINSON, D. L. et al. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. **Helgolander Meeresuntersuchungen**, v. 33, p. 566–575, 1980.

TONIETTO, A. E. et al. Chemical behavior of Cu, Zn, Cd, and Pb in a eutrophic reservoir: speciation and complexation capacity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 20, p. 15920–15930, 2015.

TORRES, R. J. et al. A Critical Comparison of Different Approaches to Sediment-Quality Assessments in the Santos Estuarine System in Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 1, p. 132–147, 2015.

TORRES, R. J. et al. Effects of dredging operations on sediment quality: Contaminant mobilization in dredged sediments from the Port of Santos, SP, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, n. 5, p. 420–432, 2009.

TSAI, L. JYUR; YU, K. CHUNG; HO, S. T. Cadmium distribution in sediment profiles of the six main rivers in southern Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 630–639, 2007.

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). **Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter:** Reference methods for marine pollution studies No. 63, UNEP 1995.

USEPA. **Method 3050B.** Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2, December 1996.

USEPA. **Method 7471b.** Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 2, January 1998.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 355–364, 2011.

VILAS BÔAS, G. S.; SAMPAIO, F. J.; PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: Depositional mechanisms and processes. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 73, n. 3, p. 416–427, 2001.

WAKIDA, F. T. et al. Heavy metals in sediments of the Tecate River, Mexico. **Environmental Geology**, v. 54, n. 3, p. 637–642, 2007.

WANG, J. et al. Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. **Catena**, v. 129, p. 30–38, 2015a.

WANG, Q. et al. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - A literature review. **Environmental Pollution**, v. 131, n. 2, p. 323–336, 2004.

WANG, Z. et al. Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 43–53, 2015b.

WEI, X. et al. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: The impact of water impoundment. **Ecological Indicators**, p. 667–675, 2016.

WILSON, G. P. et al. Variability of organic 13C and C/N in the Mersey Estuary, U.K. and its implications for sea-level reconstruction studies. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 64, n. 4, p. 685–698, 2005.

WILSON, J. G.; JEFFREY, D. W. Europe-wide indices for monitoring estuarine quality. In: KRAMER, K. J. M. (Ed.). . **Biological Indicator of Pollution**. Dublin, Ireland: Royal Irish Academy, 1987. p. 225–242.

WRIGHT, D. A.; WELBOURN, P. M. Cadmium in the aquatic environment: a review of ecological, physiological, and toxicological effects on biota. **Environmental Reviews**, v. 2, n. 2, p. 187–214, 1994.

XIA, P. et al. Geochemical characteristics of heavy metals in coastal sediments from the northern Beibu Gulf (SW China): the background levels and recent contamination. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 5, p. 1337–1344, 2012.

XING, L. et al. Assessment of the sources of sedimentary organic matter in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea using biomarker proxies. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 176, p. 67–75, 2016.

XU, G. et al. Distribution and source of heavy metals in the surface sediments from the near-shore area, north Jiangsu Province, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 275–281, 2014.

YUAN, H. et al. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 10, p. 2151–2159, 2012.

YOUSSEF, M.; EL-SOROGY, A.; AL-KAHTANY, K. Distribution of mercury in molluscs, seawaters and coastal sediments of Tarut Island, Arabian Gulf, Saudi Arabia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 124, p. 365–370, 2016.

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. **Science of the Total Environment**, v. 470–471, p. 925–933, 2014.

ZHANG, Y.; JAEGLÉ, L.; THOMPSON, L. Natural biogeochemical cycle of mercury in a global three-dimensional ocean tracer model. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 28, p. 553–570, 2014.

ZHANG, L.; WONG, M. H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. **Environment International**, v. 33, n. 1, p. 108–121, 2007.

ZHENG, N. et al. Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. **Environmental Pollution**, v. 154, n. 1, p. 135–142, 2008.

ZHOU, G. et al. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 139, p. 53–67, 2014.

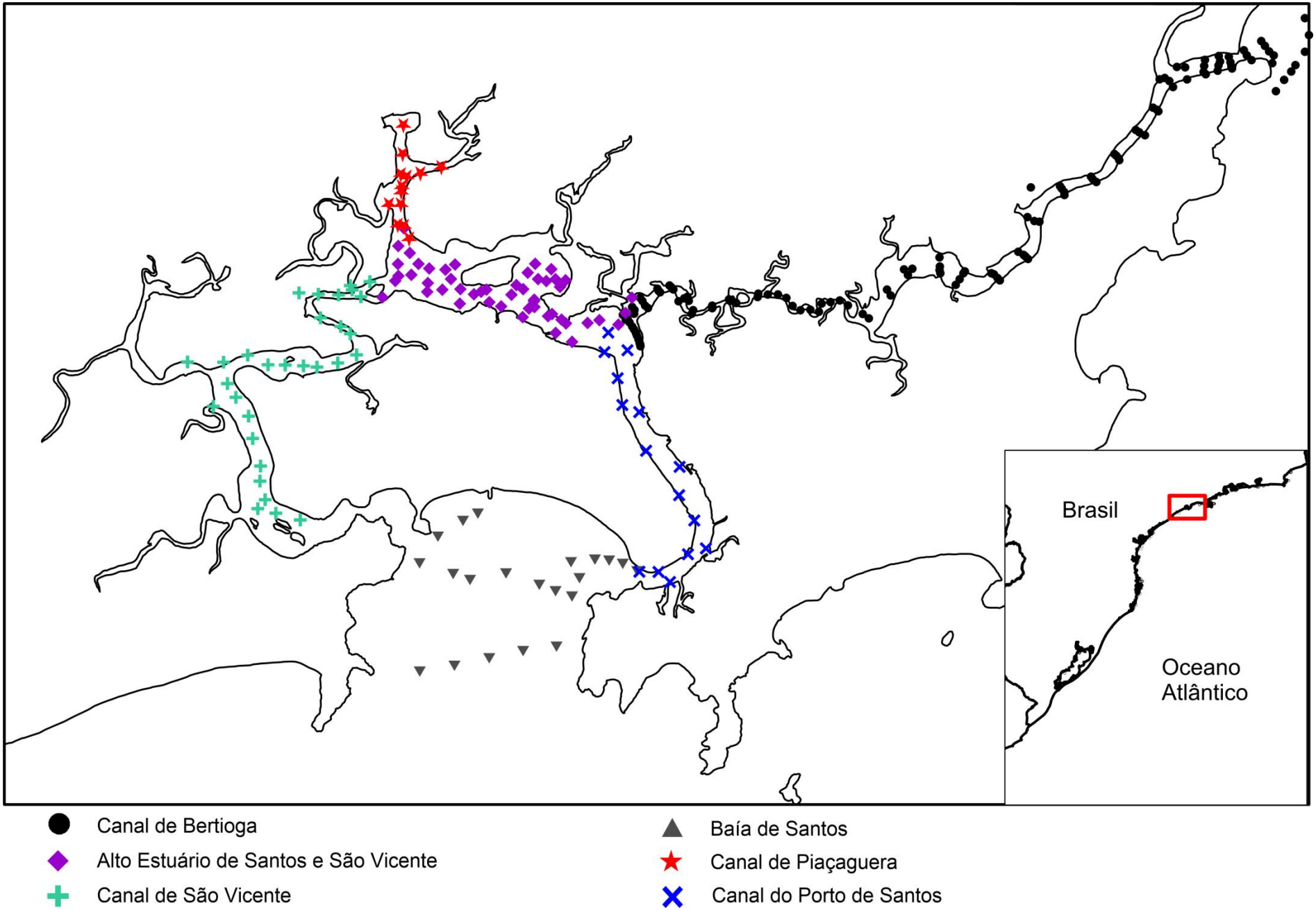
ZHUANG, W.; GAO, X. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Inconsistency between two commonly used criteria. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 352–357, 2014.

APÊNDICE

Tabela A. 1 Resumo dos Índices aplicados neste estudo para estudar a contaminação de metais traço

Índice	Descrição	Equação	Classificação	Autor
Fator de Enriquecimento (FE)	Avalia o enriquecimento do metal em relação aos níveis basais utilizando um elemento normalizador	$FE = \frac{(M/X)_{amostra}}{(M/X)_{bg}}$	< 2 mínimo; 2-5 moderado; 5-20 significante; 20-40 alto; >40 extremo	SUTHERLAND (2000); SZEFER et al. (1998)
Sediment Pollution Index (SPI)	Indica a saúde da amostra considerando o enriquecimento e a toxicidade dos elementos	$SPI = \frac{\sum(FE_i \,.\, W)}{\sum W}$	0-2 níveis naturais; 2-5 fraca; 5-10 moderada; 10-20 alta; > 20 extrema	SINGH; MULLËR; SINGH (2002)
Pollution Load Index (PLI)	Agrega as concentrações utilizando o Fator de Concentração	$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \text{ x } FC_2 \text{ x } FC_3 \text{ x} \ldots \text{x} FC_i}.$ Onde $FC_i = \frac{(M)_{Amostra}}{(M)_{bg}}$	0 ausência; 1 níveis basais; > 1 deterioração progressiva	TOMLINSON et al. (1980)
Efeito Adverso Biológico (EAB)	Equivalente ao SQG, porém avalia o efeito adverso considerando todos os elementos	$mERM = \frac{\sum\left(\frac{Mi}{ERM_i}\right)}{n}$	< 0,01 sem efeito; 0,10-0,50 potencial; 0,50-1,5 moderado; > 1,5 significativo	LONG et al. (1995); LONG et al. (2000)
Índice de Geoacumulação ($Igeo$)	Avalia a contaminação de cada metal na fração mais fina da amostra	$Igeo = \log_2\left(\frac{M_n}{1{,}5.\,Bg_n}\right)$	< 0 ausência;1-2 moderada; 3-4 forte; > 5 extrema	MÜLLER (1986)
Intervalo de predição (PI)	Estabelece uma equação de background em função de um normalizador e o enriquecimento sem um nível de referência	$\hat{y} - E < y < \hat{y} + E$ onde $E = t_{crítico} * SE * \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{n * (x_0 - \bar{x})^2}{n * (\sum x^2) - (\sum x)^2}}$ $SE = \sqrt{\frac{(\sum y^2) - b_0 * (\sum y) - b_1 * (\sum xy)}{n - 2}}$	Amostras localizadas acima do intervalo superior de predição são consideradas enriquecidas	KIM et al. (2017)
Índice de Risco Ecológico (RI)	Similar ao SPI, avalia o risco ecológico associando a toxicidade com o fator de concentração	$E_{ir} = T_{ri}.FC_i$ $RI = \sum_{i=1}^{n} E_{ir}$	< 150 baixo; 150-300 moderado; 300-600 considerável; > 600 muito alto	HAKANSON (1980)
Sediment Quality Guideline (SQG)	Avalia a probabilidade de ocorrer efeitos adversos a biota através de dois níveis	-	Nível 1: menor probabilidade; Nível 2: maior probabilidade	CONAMA (2012)

Figura A1. Mapa de distribuição das amostras classificadas por região na área de estudo


Brasil
Oceano
Atlântico
Canal de Bertioga
Alto Estuário de Santos e São Vicente
Canal de São Vicente
Baía de Santos
Canal de Piaçaguera
Canal do Porto de Santos

ANEXO I

Tabela 24. Latitude e Longitude dos pontos de coleta no Complexo Estuarino Santos e São Vicente

Estação	Latitude	Longitude	Estação	Latitude	Longitude	Estação	Latitude	Longitude
# 01	23,86467	46,1229	# 27	23,8602	46,14318	# 53	23,89895	46,19275
# 02	23,86168	46,12052	# 28	23,86157	46,14858	# 54	23,89007	46,19377
# 03	23,85948	46,11847	# 29	23,85827	46,15153	# 55	23,89792	46,19475
# 04	23,85778	46,11725	# 30	23,85838	46,14915	# 56	23,90707	46,19742
# 05	23,85427	46,1145	# 31	23,86358	46,15265	# 57	23,9079	46,19585
# 06	23,84987	46,11333	# 32	23,86198	46,15372	# 58	23,9083	46,19532
# 07	23,84538	46,11452	# 33	23,86118	46,15505	# 59	23,90897	46,19458
# 08	23,85143	46,12713	# 34	23,86153	46,15652	# 60	23,91462	46,20273
# 09	23,8527	46,12608	# 35	23,86903	46,15842	# 61	23,91398	46,20342
# 10	23,85417	46,12487	# 36	23,86958	46,1573	# 62	23,91302	46,20443
# 11	23,85522	46,12352	# 37	23,86998	46,15688	# 63	23,91273	46,20518
# 12	23,85728	46,12395	# 38	23,8763	46,16077	# 64	23,91223	46,21285
# 13	23,85647	46,12993	# 39	23,8755	46,16243	# 65	23,91275	46,21327
# 14	23,8552	46,13132	# 40	23,8749	46,16343	# 66	23,9143	46,21435
# 15	23,85387	46,13217	# 41	23,88125	46,16962	# 67	23,9158	46,21548
# 16	23,85558	46,13652	# 42	23,8817	46,16905	# 68	23,91273	46,21993
# 17	23,85703	46,13605	# 43	23,88238	46,16838	# 69	23,91192	46,22017
# 18	23,85813	46,13578	# 44	23,88288	46,1682	# 70	23,91095	46,22008
# 19	23,85868	46,13558	# 45	23,88865	46,17482	# 71	23,90855	46,22018
# 20	23,85927	46,13973	# 46	23,88785	46,17588	# 72	23,91172	46,23045
# 21	23,85787	46,1395	# 47	23,88725	46,17637	# 73	23,91155	46,22803
# 22	23,85682	46,13905	# 48	23,88973	46,18533	# 74	23,9132	46,22932
# 23	23,85538	46,13943	# 49	23,89038	46,18485	# 75	23,91705	46,23537
# 24	23,8564	46,14342	# 50	23,89128	46,18412	# 76	23,9186	46,2343
# 25	23,858	46,14365	# 51	23,89208	46,18405	# 77	23,92465	46,24062
# 26	23,8596	46,14382	# 52	23,89913	46,19128	# 78	23,92348	46,24238

Estação	Latitude	Longitude
# 79	23,92122	46,24667
# 80	23,91992	46,24902
# 81	23,92035	46,25168
# 82	23,92075	46,25427
# 83	23,9229	46,25505
# 84	23,92237	46,25753
# 85	23,9225	46,2604
# 86	23,92137	46,26267
# 87	23,91925	46,26447
# 88	23,91833	46,2669
# 89	23,91837	46,26985
# 90	23,91902	46,27278
# 91	23,91813	46,2726
# 92	23,9206	46,27895
# 93	23,92005	46,28007
# 94	23,91962	46,28107
# 95	23,92175	46,28583
# 96	23,92128	46,28592
# 97	23,92197	46,2859
# 98	23,92247	46,29143
# 99	23,92343	46,29182
# 100	23,92013	46,29565
# 101	23,91935	46,29402
# 102	23,91897	46,2931
# 103	23,92002	46,29268
# 104	23,91702	46,29715
# 105	23,91635	46,29782
# 106	23,91597	46,29827

Estação	Latitude	Longitude
# 107	23,91777	46,30098
# 108	23,91737	46,30143
# 109	23,91682	46,30175
# 110	23,92193	46,30448
# 111	23,92128	46,30532
# 112	23,92007	46,3061
# 113	23,91923	46,30675
# 114	23,92163	46,30907
# 115	23,92243	46,30838
# 116	23,92342	46,3085
# 117	23,9237	46,31177
# 118	23,92498	46,31092
# 119	23,92487	46,31038
# 120	23,9257	46,30983
# 121	23,9268	46,30905
# 122	23,92757	46,30853
# 123	23,92848	46,30798
# 124	23,9292	46,30768
# 125	23,93018	46,30723
# 126	23,93115	46,30693
# 127	23,93202	46,30668
# 128	23,9192	46,30913
# 129	23,92324	46,31097
# 130	23,9263	46,31303
# 131	23,92512	46,31854
# 132	23,92599	46,3282
# 133	23,92406	46,33339
# 134	23,9201	46,33746

Estação	Latitude	Longitude
# 135	23,91428	46,33627
# 136	23,91431	46,33124
# 137	23,91588	46,34255
# 138	23,91707	46,3512
# 139	23,91829	46,35482
# 140	23,91426	46,36147
# 141	23,91148	46,36776
# 142	23,90739	46,37337
# 143	23,90088	46,37506
# 144	23,89117	46,37585
# 145	23,88655	46,37595
# 146	23,89445	46,37942
# 147	23,89988	46,37685
# 148	23,90554	46,3767
# 149	23,91029	46,3768
# 150	23,91475	46,37757
# 151	23,91909	46,38129
# 152	23,91894	46,3875
# 153	23,91601	46,39058
# 154	23,91848	46,39397
# 155	23,91827	46,39981
# 156	23,9245	46,3992
# 157	23,9268	46,39333
# 158	23,9287	46,39056
# 159	23,93429	46,38875
# 160	23,93642	46,39419
# 161	23,93751	46,40021
# 162	23,93719	46,40411

Estação	Latitude	Longitude
# 163	23,93698	46,40939
# 164	23,93691	46,41435
# 165	23,93437	46,42023
# 166	23,93623	46,42723
# 167	23,94188	46,4261
# 168	23,94551	46,42366
# 169	23,95047	46,41999
# 170	23,95636	46,41881
# 171	23,96364	46,41653
# 172	23,96762	46,41671
# 173	23,97253	46,41519
# 174	23,97609	46,4121
# 175	23,97788	46,40504
# 176	23,91793	46,40541
# 177	23,97489	46,41732
# 178	23,94787	46,43017
# 179	23,93616	46,43764
# 180	23,88626	46,37031
# 181	23,99425	46,29812
# 182	23,98538	46,28773
# 183	23,96385	46,29533
# 184	23,9494	46,30702
# 185	23,93307	46,31042
# 186	23,99325	46,3243
# 187	23,92203	46,33892
# 188	23,9176	46,35273
# 189	23,91533	46,36815
# 190	23,8873	46,37615

Estação	Latitude	Longitude
# 191	23,98903	46,32675
# 192	23,98833	46,31983
# 193	23,98861	46,31572
# 194	23,98947	46,31178
# 195	23,99142	46,30761
# 196	23,99809	46,32647
# 197	23,99669	46,33122
# 198	23,995	46,33591
# 199	23,99199	46,34554
# 200	23,99372	46,35596
# 201	23,99215	46,36083
# 202	23,98932	46,37055
# 203	23,98229	46,36523
# 204	23,97813	46,35799
# 205	23,9762	46,35368
# 206	24,0179	46,37049
# 207	24,01637	46,36045
# 208	24,01439	46,3504
# 209	24,01249	46,3406
# 210	24,01132	46,33094
# 211	23,99154	46,30697
# 212	23,9916	46,30144
# 213	23,98693	46,29292
# 214	23,97801	46,29109
# 215	23,97133	46,29548
# 216	23,9596	46,30503
# 217	23,94752	46,3119
# 218	23,94046	46,31326

Estação	Latitude	Longitude
# 219	23,93356	46,31707
# 220	23,9284	46,31596
# 221	23,92586	46,32196
# 222	23,93085	46,32644
# 223	23,92849	46,33118
# 224	23,92499	46,32949
# 225	23,92351	46,33223
# 226	23,92433	46,34073
# 227	23,92165	46,33733
# 228	23,91972	46,33738
# 229	23,91694	46,34058
# 230	23,91259	46,33926
# 231	23,9148	46,3339
# 232	23,91634	46,32992
# 233	23,9146	46,32833
# 234	23,91166	46,33245
# 235	23,91025	46,3371
# 236	23,91841	46,34396
# 237	23,92148	46,34694
# 238	23,92038	46,35036
# 239	23,92077	46,35891
# 240	23,91693	46,35874
# 241	23,91709	46,36396
# 242	23,91765	46,36833
# 243	23,91498	46,3849
# 244	23,91715	46,39003
# 245	23,91345	46,37666
# 246	23,91315	46,37292

Estação	Latitude	Longitude
# 247	23,91043	46,36028
# 248	23,9118	46,36306
# 249	23,91027	46,37086
# 250	23,9035	46,37356

Estação	Latitude	Longitude
# 251	23,90017	46,37507
# 252	23,89448	46,37597
# 253	23,88976	46,37568
# 254	23,88715	46,37426

Estação	Latitude	Longitude
# 255	23,88464	46,36425
# 256	23,88119	46,37543
# 257	23,87356	46,37523

Tabela 25. Teores de metais e As em $mg.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino de Santos e São Vicente

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 01	4724,31	7,49	0,27	9,21	1,05	11063,70	160,83	2,72	4,54	1,28	11,40	16,77
# 02	3991,02	6,30	0,24	8,89	0,88	11486,80	184,87	2,71	4,17	1,15	10,62	17,23
# 03	4562,30	5,93	0,27	9,26	0,94	11920,20	173,89	2,79	4,43	1,21	11,66	17,52
# 04	5388,62	6,60	0,24	9,87	1,31	12582,00	245,95	3,19	4,79	1,35	13,12	19,02
# 05	3974,71	7,99	0,22	8,19	0,87	10570,60	189,85	2,48	4,33	1,10	12,64	15,04
# 06	4470,96	8,60	0,25	8,87	1,61	11194,50	239,27	2,95	4,86	1,26	14,11	16,98
# 07	3848,28	9,70	0,22	7,23	0,86	10635,30	177,17	2,31	3,55	0,98	12,63	13,97
# 08	3426,49	10,26	0,23	7,00	0,90	9589,70	178,82	2,21	3,41	0,93	12,77	12,98
# 09	3963,33	10,82	0,21	7,47	1,13	10823,70	214,99	2,47	3,66	1,07	13,62	15,42
# 10	2870,71	9,99	0,20	5,84	0,79	8786,71	143,45	1,89	3,02	0,83	11,68	11,59
# 11	3233,22	9,52	0,19	5,74	0,77	9059,03	185,52	1,87	3,16	0,85	11,22	11,97
# 12	4299,59	5,50	0,23	8,70	1,07	11523,50	222,34	2,56	4,19	1,15	10,64	16,93
# 13	3892,98	12,40	0,17	7,08	1,76	10186,40	187,60	2,52	4,05	0,95	12,21	14,17
# 14	3435,14	12,02	0,19	7,52	1,52	10241,30	175,57	2,48	3,99	0,90	12,31	13,76
# 15	3995,41	11,51	0,21	8,17	1,42	11226,80	281,05	2,81	4,18	1,04	13,96	16,73
# 16	9348,79	14,35	0,34	16,36	4,90	20047,20	332,18	6,28	8,72	2,21	22,42	38,73
# 17	3579,28	10,82	0,17	7,77	1,27	9652,59	162,54	2,58	3,52	0,88	11,74	13,49
# 18	3476,09	9,71	0,17	6,53	1,24	8390,61	173,33	2,21	3,26	0,88	10,80	12,83
# 19	6896,35	8,40	0,19	9,38	2,86	11375,30	163,85	3,56	5,10	1,45	13,77	20,26
# 20	5020,30	6,80	0,15	5,63	1,67	9103,93	306,76	2,18	3,22	1,10	10,10	18,23

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 21	2972,81	7,62	0,13	5,22	0,70	6943,41	109,35	1,97	2,51	0,71	8,39	9,97
# 22	3857,38	6,05	0,12	4,68	1,25	6485,74	172,84	1,78	2,63	0,84	8,02	12,31
# 23	4920,00	7,16	0,21	9,90	7,59	9292,64	178,89	3,90	5,71	1,38	13,25	24,21
# 24	4911,30	4,26	0,11	6,44	2,48	6442,97	75,40	2,49	3,17	0,99	8,34	13,01
# 25	2797,43	7,37	0,13	5,67	1,69	7168,52	108,36	1,94	3,02	0,72	8,98	10,47
# 26	3223,67	5,06	0,11	3,77	1,86	5720,57	158,57	1,41	2,51	0,72	6,14	11,29
# 27	6255,85	6,38	0,22	9,41	2,95	12385,00	219,00	3,55	5,06	1,48	13,06	23,53
# 28	2988,61	5,44	0,12	6,15	1,13	6765,36	85,82	2,20	3,02	0,78	8,07	13,13
# 29	5791,63	2,94	0,15	6,49	2,44	6999,96	68,53	2,54	3,66	1,23	9,98	17,92
# 30	3039,19	6,10	0,12	5,61	1,25	6963,38	87,94	1,90	2,85	0,74	8,17	10,69
# 31	12346,80	10,86	0,42	21,00	6,06	17809,40	283,16	8,16	10,16	3,31	24,57	37,67
# 32	3550,10	5,25	0,14	6,14	1,57	6935,30	78,54	2,16	2,79	0,84	8,30	12,11
# 33	2305,14	3,56	0,06	4,15	0,80	3593,08	37,90	1,46	1,91	0,53	5,03	7,45
# 34	5249,83	3,77	0,16	9,41	2,08	6375,74	76,28	3,02	4,01	1,28	13,50	16,46
# 35	10867,20	5,81	0,29	15,51	3,94	13224,50	179,81	6,12	6,66	2,62	18,91	28,43
# 36	5808,32	3,06	0,09	5,39	3,07	6015,42	68,33	2,15	2,93	1,08	8,06	18,00
# 37	13545,00	6,57	0,32	15,72	5,83	16362,60	190,13	5,94	8,77	2,59	20,03	36,42
# 38	9397,23	4,73	0,23	10,86	3,84	8108,76	124,94	4,40	5,15	2,10	14,79	28,49
# 39	5341,73	3,83	0,11	5,39	1,70	5819,05	70,58	2,17	3,03	1,05	7,71	15,75
# 40	15557,40	6,93	0,38	18,58	4,86	17179,30	210,65	7,31	7,08	3,19	22,66	39,26
# 41	8324,16	4,72	0,22	10,10	2,69	9988,96	90,73	3,79	4,39	1,61	11,22	21,91
# 42	5229,06	3,00	0,16	6,74	3,26	5149,36	83,65	2,59	3,64	1,41	9,75	22,06
# 43	9304,36	3,73	0,16	7,34	2,30	8980,07	91,21	3,01	4,18	1,53	11,04	23,17
# 44	16519,30	8,56	0,37	16,45	6,12	19255,60	326,36	6,31	8,95	2,99	23,13	43,72
# 45	20644,70	6,77	0,33	20,08	6,38	18152,60	230,47	7,48	9,43	3,67	24,98	37,34
# 46	5646,26	3,64	0,10	3,93	1,26	5685,20	62,81	1,67	2,30	0,93	6,02	16,38
# 47	17920,10	6,56	0,33	14,66	4,51	17883,90	219,44	5,85	7,00	3,23	21,97	39,68
# 48	7881,23	3,08	0,14	7,66	2,87	7371,86	71,88	3,32	4,18	1,52	9,65	18,74

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 49	11641,10	4,54	0,27	12,03	3,82	12604,00	159,92	4,70	6,23	2,47	16,57	30,17
# 50	6196,36	2,94	0,15	6,04	4,17	8179,95	89,06	2,37	3,93	1,31	8,82	22,11
# 51	25451,40	8,49	0,46	22,14	7,29	23014,20	286,37	8,73	10,67	4,36	29,37	46,68
# 52	24240,60	11,50	0,60	25,34	11,81	26935,50	496,71	9,88	16,13	4,77	34,02	64,88
# 53	30089,20	13,38	0,60	28,70	12,80	30195,90	534,86	11,05	17,12	5,38	34,29	69,14
# 54	26402,80	10,92	0,55	25,51	11,01	26213,80	408,63	10,08	14,36	4,79	31,76	61,01
# 55	19290,10	11,22	0,50	21,36	7,80	20718,30	312,39	8,87	12,32	3,98	27,63	52,45
# 56	31220,90	12,41	0,66	29,10	10,89	31424,10	418,59	12,30	16,97	5,54	37,83	69,07
# 57	9453,73	5,64	0,27	9,05	3,93	11736,20	123,62	3,66	5,41	1,83	12,18	31,04
# 58	5866,92	3,35	0,11	4,94	2,14	5485,40	50,00	2,17	3,31	1,04	7,07	16,17
# 59	30390,20	12,06	0,57	26,07	10,25	27187,80	308,71	10,75	14,78	5,14	35,74	65,14
# 60	29658,40	8,82	0,59	21,41	9,79	28044,80	344,53	9,12	15,94	4,75	31,34	66,32
# 61	34689,40	11,41	0,70	30,29	13,03	33052,00	477,89	12,81	18,10	5,71	35,52	74,21
# 62	20075,60	10,83	0,56	22,43	10,06	23694,60	385,50	8,74	13,60	4,08	27,72	56,56
# 63	16687,00	14,74	0,54	19,06	7,17	21686,40	286,37	7,94	11,47	3,41	25,02	46,36
# 64	33661,50	11,74	0,61	33,13	7,83	31423,20	324,88	12,09	12,93	5,87	35,50	52,97
# 65	30568,50	10,49	0,61	28,50	13,07	29352,50	385,26	11,09	15,80	5,49	35,00	67,34
# 66	32670,20	11,06	0,63	29,11	12,79	28777,70	333,91	11,48	16,12	5,61	36,85	68,89
# 67	11488,30	7,38	0,33	11,35	4,38	13995,10	155,45	4,68	6,19	2,21	15,16	31,90
# 68	24428,70	9,07	0,63	26,19	12,91	27265,00	252,16	10,28	16,93	4,88	27,97	66,32
# 69	17909,90	7,86	0,39	15,92	6,65	20021,20	175,28	6,08	8,43	3,15	20,34	35,11
# 70	8999,73	7,19	0,26	9,27	4,63	12056,60	109,68	3,90	5,77	1,70	11,97	26,17
# 71	25185,10	9,60	0,57	26,51	12,54	27451,80	354,06	10,36	15,70	4,89	31,34	64,18
# 72	15790,30	7,44	0,42	12,23	5,85	19613,90	201,84	5,23	7,49	3,00	20,71	44,04
# 73	22351,60	8,34	0,53	23,08	11,40	26326,60	227,00	8,88	14,46	4,20	25,78	57,53
# 74	23954,60	9,35	0,72	27,48	11,45	27163,80	387,51	12,07	17,32	5,01	28,77	65,08
# 75	22923,90	8,36	0,56	22,11	10,39	25210,10	194,88	10,34	14,09	4,27	25,91	64,38
# 76	18445,40	9,46	0,56	23,10	11,71	25751,80	212,75	9,29	14,31	3,92	24,64	59,37

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 77	15293,10	9,60	0,56	22,42	11,80	22575,00	235,31	9,45	14,62	3,68	24,59	60,39
# 78	22120,60	9,91	0,67	26,02	11,63	26723,20	278,27	12,66	17,14	4,36	26,93	70,29
# 79	13676,10	10,52	0,55	25,32	12,21	17964,90	225,23	9,68	15,51	4,19	28,19	58,18
# 80	19831,10	10,58	0,75	26,96	13,95	26687,90	365,88	11,81	18,81	4,38	26,22	63,48
# 81	18436,70	12,28	0,57	23,29	7,35	27352,30	184,53	9,26	11,57	4,03	32,86	44,60
# 82	21239,00	10,48	0,52	25,52	7,57	24695,20	217,79	9,32	11,55	4,65	33,22	47,70
# 83	16448,80	10,45	0,50	22,46	7,81	24058,30	199,46	8,39	11,76	3,91	28,24	42,55
# 84	19535,50	10,60	0,50	24,38	11,61	24387,40	250,22	9,21	14,44	4,31	28,51	56,21
# 85	18961,90	11,10	0,43	21,13	8,14	23779,00	348,45	8,63	12,33	4,13	24,08	49,21
# 86	22022,20	9,50	0,43	24,87	6,94	24201,90	440,11	9,58	13,19	4,90	25,37	44,31
# 87	20677,20	12,07	0,54	24,98	8,41	25711,10	262,27	9,03	12,22	4,63	32,26	45,69
# 88	20183,20	10,30	0,59	25,30	14,27	25777,70	328,29	10,49	17,16	4,47	28,87	70,52
# 89	25378,20	11,93	0,50	27,03	7,45	25906,50	548,09	10,35	12,70	5,01	31,37	48,96
# 90	21838,40	9,68	0,57	26,79	15,26	26786,70	378,10	10,21	17,73	4,76	30,04	69,02
# 91	22920,70	10,31	0,55	25,76	12,42	27297,70	265,65	9,69	15,35	4,70	29,15	60,99
# 92	27386,60	10,31	0,61	29,57	16,99	29770,40	341,55	10,99	18,80	5,34	34,27	75,86
# 93	24459,80	8,69	0,45	22,19	6,85	24079,50	178,35	8,06	10,80	4,53	29,12	45,12
# 94	25634,40	8,11	0,61	25,73	18,89	27430,10	263,77	10,32	18,84	4,75	29,46	79,45
# 95	4850,99	4,51	0,25	14,10	5,81	13244,60	105,04	2,52	6,90	1,04	7,47	25,10
# 96	19949,80	7,18	0,50	20,25	14,49	23687,00	254,85	8,26	16,20	3,68	22,90	67,82
# 97	28996,00	10,02	0,63	26,52	20,31	30199,80	274,27	10,81	25,85	4,89	30,52	94,39
# 98	23732,40	13,31	0,53	31,00	7,56	28780,30	630,04	11,26	14,67	5,32	33,35	49,50
# 99	10597,90	6,29	0,24	11,31	4,08	13206,20	138,96	4,68	4,95	2,35	16,91	25,59
# 100	20200,00	9,48	0,62	26,45	19,62	27788,70	408,39	10,28	20,40	4,49	28,73	84,36
# 101	8986,29	6,03	0,33	13,29	11,25	13710,70	144,38	5,51	10,90	2,28	15,69	47,72
# 102	20363,60	9,21	0,48	21,13	13,86	22351,90	194,60	8,34	14,11	3,74	26,51	62,69
# 103	17851,80	9,30	0,55	19,89	14,88	23214,10	197,22	7,95	15,20	3,25	24,73	72,64
# 104	9231,43	4,41	0,21	10,15	6,06	8932,31	97,94	4,28	6,67	2,04	15,10	33,72

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 105	16913,00	8,80	0,46	19,28	11,57	20689,30	330,13	8,09	14,79	3,49	27,14	69,27
# 106	31180,70	8,50	0,60	30,14	23,29	26595,90	240,21	12,20	20,15	5,69	37,50	93,88
# 107	6396,68	4,19	0,15	7,44	4,75	6688,61	82,79	3,04	5,02	1,48	10,69	23,81
# 108	7664,39	5,16	0,20	8,82	6,97	8696,81	207,70	3,73	6,51	1,80	13,48	32,47
# 109	13930,40	8,41	0,37	17,49	5,59	16148,90	129,80	6,47	7,20	3,10	21,05	31,71
# 110	19957,40	9,35	0,54	24,69	16,26	22921,60	284,15	9,68	18,05	4,39	30,66	72,57
# 111	15674,20	8,09	0,42	19,55	9,01	16877,40	143,24	7,68	10,10	3,62	24,68	44,31
# 112	7944,16	4,16	0,19	10,15	6,41	8045,43	91,17	4,11	7,21	1,81	13,03	31,83
# 113	15543,70	8,72	0,49	20,17	11,78	19776,60	252,46	7,81	13,40	3,49	24,54	86,29
# 114	10802,30	5,51	0,26	12,93	6,58	11765,00	125,83	4,99	8,31	2,24	16,19	37,53
# 115	5674,92	4,04	0,18	8,06	4,67	6693,31	70,31	3,28	5,44	1,40	10,43	26,41
# 116	13567,20	7,76	0,47	23,13	8,14	14545,40	320,17	8,95	10,81	4,82	30,99	44,99
# 117	16713,90	8,39	0,48	22,62	13,48	21290,20	311,50	8,65	16,18	3,93	27,56	71,19
# 118	7802,31	4,90	0,25	12,58	6,80	10785,80	120,38	4,65	10,52	1,79	12,85	34,80
# 119	6590,16	4,18	0,21	10,61	5,93	8727,50	92,47	4,04	6,73	1,67	12,16	30,27
# 120	7909,78	4,83	0,24	10,43	7,99	11258,30	140,01	4,17	8,81	1,76	13,77	36,59
# 121	18694,60	6,63	0,27	14,20	7,50	18776,70	208,19	5,58	8,55	2,60	17,88	35,17
# 122	22400,00	8,23	0,45	24,04	14,84	21740,10	236,92	9,38	29,37	4,44	30,20	65,40
# 123	12240,40	9,01	0,36	16,34	11,01	15240,30	146,74	6,34	14,84	2,66	18,66	56,45
# 124	17182,50	7,71	0,39	20,72	14,12	17641,00	212,83	7,53	43,43	3,46	23,50	72,08
# 125	25615,30	10,52	0,62	30,97	21,28	27123,80	403,15	11,75	22,55	5,54	37,15	89,79
# 126	25850,10	10,63	0,63	31,11	21,14	29154,10	454,63	11,66	21,59	5,57	36,71	90,22
# 127	25236,70	10,27	0,64	31,26	21,08	28934,30	408,99	11,76	23,77	5,48	36,26	92,47
# 128	13939,40	5,80	0,41	15,31	8,49	15895,30	146,74	7,12	10,91	2,41	16,97	44,74
# 129	10700,60	6,06	0,39	14,79	6,63	16933,40	207,05	6,03	11,29	2,06	14,31	46,72
# 130	23737,80	8,50	0,66	26,28	12,28	28477,90	566,12	10,85	16,58	4,08	24,89	62,94
# 131	26541,80	8,90	0,64	26,45	11,35	27396,60	433,37	10,90	18,45	4,15	26,87	62,93
# 132	36498,40	9,70	0,82	32,82	16,05	33341,70	842,87	13,43	19,06	5,55	35,21	75,19

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 133	28760,20	11,10	0,81	32,26	16,43	33349,90	913,77	12,96	21,01	5,25	33,06	75,86
# 134	29806,70	9,57	0,75	31,77	15,16	30155,20	657,58	13,01	18,52	5,19	31,73	75,98
# 135	28874,80	8,48	0,85	34,44	16,80	33735,70	361,12	13,72	19,08	4,80	30,76	89,13
# 136	42819,30	9,61	0,97	40,24	20,91	37855,90	309,35	16,67	22,28	6,07	38,60	103,72
# 137	27132,20	10,74	1,00	31,58	14,92	37985,40	401,44	13,49	18,79	4,71	29,02	106,38
# 138	30300,50	8,95	0,84	30,43	15,06	31792,50	927,38	12,34	18,10	4,98	30,71	70,97
# 139	36591,00	9,98	0,87	33,87	18,33	35739,30	897,29	14,10	20,32	5,56	34,98	80,66
# 140	12701,40	4,43	0,40	15,41	6,84	15308,30	171,68	6,92	8,40	2,18	14,76	41,98
# 141	22373,00	7,63	0,87	29,00	17,08	29935,40	293,04	13,38	15,98	4,05	26,81	94,77
# 142	29953,10	9,79	1,01	35,16	21,90	37255,40	461,26	15,64	19,25	5,09	35,25	99,85
# 143	20810,70	7,33	0,81	28,19	17,18	28538,90	327,08	18,50	15,43	3,83	26,67	92,50
# 144	34565,60	11,16	1,26	38,35	24,35	43667,40	767,92	15,79	26,92	5,90	36,06	119,92
# 145	36130,10	11,16	1,24	38,20	26,99	43159,70	642,87	17,26	24,47	5,94	39,11	126,26
# 146	39785,40	10,58	1,21	38,31	30,74	43798,20	501,80	19,28	22,58	6,01	43,42	133,64
# 147	20206,80	5,32	0,68	25,01	14,65	23658,50	234,50	13,16	9,30	3,49	26,08	65,14
# 148	17678,60	6,46	0,62	21,10	12,44	21882,60	194,12	11,32	9,76	2,98	21,62	59,94
# 149	19644,80	8,57	0,88	28,77	13,82	31187,40	279,02	13,13	14,00	3,80	24,67	99,38
# 150	32370,80	8,40	0,79	31,16	16,25	31214,10	372,22	13,92	17,25	4,77	31,45	75,42
# 151	26977,70	9,51	0,85	30,53	17,61	31459,50	555,22	12,94	18,49	4,56	29,06	79,92
# 152	22277,50	7,50	0,65	24,96	14,19	24746,20	885,57	10,60	15,55	3,81	25,20	65,54
# 153	17850,70	4,50	0,52	21,21	8,74	18624,80	196,69	11,57	6,13	2,76	20,24	45,55
# 154	16390,20	7,25	0,55	19,08	12,32	19429,50	140,29	10,32	48,19	2,93	22,20	52,09
# 155	21748,40	8,11	0,84	28,85	15,97	28172,70	622,29	12,50	16,82	4,01	39,41	78,03
# 156	27676,50	9,24	0,93	32,47	20,14	32442,50	503,60	13,91	22,33	4,96	30,87	93,62
# 157	8815,27	3,33	0,33	11,66	8,34	10484,60	119,32	5,39	9,08	1,75	11,47	36,02
# 158	18911,60	10,01	0,76	24,28	17,38	23707,80	230,61	11,26	29,41	3,31	28,60	79,04
# 159	26415,00	10,15	1,04	34,91	22,27	34291,90	766,02	14,16	24,83	5,27	32,35	99,49
# 160	29659,50	9,55	0,84	28,68	16,95	30055,20	443,39	11,89	17,53	4,60	27,74	79,25

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 161	16197,30	6,09	0,55	18,86	11,39	19018,30	206,29	8,24	13,20	2,85	18,34	52,72
# 162	36323,30	8,29	0,88	32,85	18,77	32254,50	382,08	13,69	19,07	5,34	32,94	84,88
# 163	5979,67	2,66	0,28	8,63	4,98	9051,65	72,19	3,47	5,93	1,12	7,05	35,62
# 164	22320,50	7,09	0,78	20,97	11,04	28598,80	229,61	9,29	11,91	3,32	19,78	94,69
# 165	23574,30	7,95	0,89	27,32	17,73	27797,70	260,47	11,84	19,85	4,11	24,28	84,01
# 166	15789,10	4,25	0,48	14,35	10,56	16303,30	158,58	6,34	10,03	2,49	15,01	51,19
# 167	7617,88	3,05	0,27	12,16	3,89	8566,90	133,25	4,54	9,33	1,66	10,48	21,20
# 168	4021,89	2,23	0,18	6,35	1,95	5074,88	46,46	2,63	3,48	0,84	7,49	11,09
# 169	1767,11	0,83	0,04	3,12	1,23	1596,76	27,91	1,29	1,65	0,32	2,45	5,81
# 170	3615,31	0,70	0,08	4,70	1,51	3025,65	22,49	1,81	2,53	0,63	4,61	10,04
# 171	1693,82	0,54	0,04	2,75	1,16	1782,99	14,68	0,95	1,30	0,31	2,28	6,63
# 172	4209,94	1,34	0,15	5,81	3,72	4307,98	37,95	2,18	3,31	0,78	5,73	14,76
# 173	7489,76	2,95	0,30	10,40	5,76	10147,60	126,29	4,31	6,45	1,47	9,53	28,90
# 174	10295,60	4,95	0,40	14,40	5,40	13393,70	119,13	5,87	5,75	1,84	15,02	34,88
# 175	1816,28	1,19	0,11	3,53	1,43	3311,73	35,96	1,16	1,92	0,40	3,39	7,13
# 176	15573,60	13,41	0,69	23,86	6,60	24478,90	210,49	9,84	11,47	3,32	28,27	38,66
# 177	6790,59	2,37	0,22	9,18	3,29	8051,08	73,44	3,46	4,87	1,30	9,14	20,90
# 178	1906,45	0,30	0,05	2,80	0,96	1532,66	11,03	0,97	1,71	0,33	2,32	6,02
# 179	17340,20	9,28	0,56	20,12	4,63	21058,80	305,24	8,58	9,15	3,05	23,46	32,08
# 180	8301,53	4,44	0,41	12,59	8,44	12357,20	127,50	5,91	10,78	1,68	11,71	46,50
# 181	22894,70	10,11	0,56	24,43	12,60	23659,90	500,91	9,90	17,25	4,16	30,22	46,98
# 182	11701,00	4,37	0,31	13,48	9,08	11424,30	200,86	5,48	8,93	2,27	15,30	31,48
# 183	9328,97	4,10	0,28	11,94	9,43	10966,60	127,68	5,14	12,55	1,91	12,99	32,92
# 184	21860,80	7,83	0,57	24,43	18,44	20591,90	377,88	9,76	17,85	4,14	25,74	60,06
# 185	24841,90	7,62	0,65	26,19	18,53	22832,50	492,71	10,60	17,93	4,47	26,92	63,60
# 186	13817,90	5,91	0,43	16,71	9,16	14076,00	252,16	7,11	10,40	2,79	17,58	37,86
# 187	22189,80	7,88	0,61	23,83	16,51	20903,80	420,39	10,01	15,85	4,08	24,73	63,24
# 188	25410,20	7,80	0,69	26,43	20,93	23993,30	546,33	10,70	17,84	4,52	26,02	68,34

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 189	23251,30	7,74	0,65	25,48	8,34	21450,90	384,46	10,27	11,85	4,34	26,61	39,93
# 190	22401,40	7,10	0,71	25,62	20,53	23547,70	189,75	13,80	10,94	4,11	30,64	63,85
# 191	12892,70	6,02	0,44	16,90	4,17	19924,90	305,76	9,13	8,20	2,37	15,96	25,68
# 192	3521,55	1,86	0,15	5,29	1,47	7059,12	95,47	2,19	3,21	0,76	5,14	15,04
# 193	2929,85	1,46	0,10	4,95	2,16	5259,06	134,10	3,71	3,40	0,70	4,69	13,84
# 194	6302,70	3,50	0,28	10,75	4,75	9935,79	324,52	6,99	6,95	1,51	10,59	26,10
# 195	8661,15	3,44	0,29	10,71	5,03	11420,50	159,39	4,31	6,84	1,58	11,59	28,52
# 196	5089,98	3,29	0,22	6,06	1,59	8758,09	140,13	2,18	3,33	1,02	6,47	15,87
# 197	16015,00	9,02	0,53	21,47	10,33	23799,80	680,19	11,58	16,96	2,89	25,80	43,97
# 198	6679,37	3,70	0,33	11,35	4,95	11692,50	236,00	4,93	7,91	1,63	12,80	27,58
# 199	3275,82	2,31	0,27	7,55	1,29	9091,05	119,28	5,33	3,73	0,89	6,41	16,04
# 200	12627,00	5,51	0,48	16,20	6,43	16686,80	391,41	6,77	9,15	2,45	18,42	35,80
# 201	5613,19	3,14	0,29	8,51	1,66	11911,00	131,39	2,95	4,18	1,13	8,92	17,83
# 202	2930,81	3,66	0,22	6,43	0,79	9603,30	104,92	5,23	3,56	0,65	7,21	11,11
# 203	3385,59	3,76	0,24	7,13	1,51	10202,00	133,57	5,69	5,41	0,77	7,09	13,82
# 204	13696,30	6,45	0,55	18,52	7,19	22980,40	506,12	8,45	10,21	2,38	19,75	49,71
# 205	5002,03	5,42	0,42	10,79	2,11	12416,90	195,76	7,31	6,39	1,25	11,05	27,17
# 206	10623,30	6,26	0,47	15,78	7,00	17820,60	456,60	9,04	10,96	2,19	17,49	35,23
# 207	13515,10	10,64	0,51	20,56	10,70	19103,40	848,17	11,35	16,99	2,86	25,59	45,89
# 208	4103,97	2,69	0,27	8,14	1,29	10071,20	118,18	5,32	3,21	0,95	6,76	15,80
# 209	17430,60	9,22	0,61	22,03	11,27	25992,10	849,72	11,43	17,73	3,03	26,52	43,32
# 210	3499,80	2,39	0,27	8,02	0,89	9227,33	148,59	5,64	3,65	0,94	6,22	17,94
# 211	4414,89	2,12	0,21	7,53	2,70	8727,42	72,10	2,82	3,31	0,99	7,27	20,58
# 212	9168,54	4,06	0,36	14,30	7,83	14324,60	134,15	5,87	7,56	2,00	15,03	44,98
# 213	15361,80	5,11	0,47	19,46	14,77	18478,50	152,87	7,36	42,03	2,77	21,55	89,53
# 214	16184,90	8,55	0,53	23,15	16,35	21368,60	409,48	8,90	16,44	3,70	25,88	73,75
# 215	14863,70	6,67	0,49	21,27	14,38	18486,60	359,24	8,29	14,11	3,45	23,02	62,56
# 216	16948,20	6,50	0,56	22,90	18,80	20287,30	300,22	9,51	17,10	3,72	25,12	76,95

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 217	15970,50	6,15	0,52	24,06	13,99	18282,90	180,08	8,27	27,24	3,36	23,29	59,62
# 218	16114,10	7,02	0,51	21,67	17,66	19432,10	227,17	8,35	15,85	3,75	23,93	74,18
# 219	18996,50	6,41	0,65	28,22	43,40	20693,20	207,23	10,56	50,05	4,07	28,48	122,78
# 220	15152,80	6,43	0,50	20,39	12,71	17035,10	181,67	7,80	13,22	3,45	22,57	55,69
# 221	18650,00	6,62	0,58	22,65	16,02	19956,10	309,17	8,82	14,08	3,81	24,77	77,91
# 222	7942,13	2,95	0,29	10,92	3,94	10515,00	95,38	4,21	6,57	1,71	12,92	25,37
# 223	15103,20	5,85	0,56	20,61	16,22	17547,20	206,67	7,95	13,59	3,36	20,98	92,50
# 224	15416,80	6,22	0,59	21,73	18,60	19345,90	352,51	8,27	14,13	3,43	21,47	95,57
# 225	19380,50	7,46	0,69	26,02	19,78	23032,60	341,65	10,02	18,24	4,20	27,16	91,59
# 226	17504,70	6,74	0,62	24,50	18,08	19809,50	318,56	9,24	15,13	3,81	23,64	79,21
# 227	17482,80	6,65	0,49	20,37	9,30	18083,60	162,85	7,99	10,76	3,40	21,74	44,84
# 228	19662,90	7,46	0,52	21,97	7,82	19380,40	163,37	8,75	9,67	3,54	23,47	42,53
# 229	12514,70	5,47	0,48	16,10	12,72	14620,00	100,16	6,40	7,97	2,39	16,12	55,71
# 230	9006,87	3,27	0,53	14,90	5,54	16802,40	108,91	5,90	6,56	1,93	13,04	78,27
# 231	24303,50	8,72	0,72	32,23	20,17	25625,70	145,52	12,24	18,31	4,63	30,52	90,48
# 232	22719,10	7,15	0,90	29,08	17,12	26414,00	125,48	11,20	16,20	4,23	25,59	98,77
# 233	23833,30	6,69	0,86	30,90	17,90	27282,70	121,48	11,63	17,12	4,48	26,34	98,04
# 234	25029,50	8,35	0,91	33,89	19,56	25433,80	148,62	12,67	17,43	4,67	29,77	107,24
# 235	26924,80	5,29	0,83	36,00	16,90	25509,10	147,47	13,29	14,18	4,42	33,31	99,06
# 236	14340,20	5,01	0,47	17,30	12,32	17667,70	213,66	7,04	11,01	2,80	18,18	69,27
# 237	22396,50	8,48	0,70	25,78	19,96	25292,10	337,97	10,08	15,65	4,14	25,75	105,36
# 238	12992,60	4,19	0,28	13,40	3,45	11150,60	121,73	5,29	6,29	2,53	17,14	21,54
# 239	25811,50	7,92	0,84	28,03	22,75	26796,20	341,84	10,72	16,96	4,61	27,73	123,78
# 240	21058,10	9,12	0,95	28,88	24,28	27250,60	289,74	11,66	17,30	4,47	28,90	131,19
# 241	27472,10	8,47	0,89	29,71	24,25	27746,30	296,50	12,29	16,34	4,87	31,00	131,97
# 242	24014,50	8,40	0,92	28,93	22,10	25887,00	262,55	11,54	16,41	4,59	28,36	123,47
# 243	26507,80	11,34	0,98	33,31	26,41	31246,60	171,95	14,77	16,24	5,20	38,73	96,84
# 244	16631,70	4,36	0,39	17,09	6,10	14751,30	140,60	6,54	7,88	3,18	19,12	38,57

Estação	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 245	10718,50	4,91	0,43	16,18	10,91	14381,40	71,78	7,20	8,34	2,43	17,94	52,33
# 246	17063,60	6,91	0,55	22,64	9,92	18869,50	105,18	9,02	10,10	3,64	24,58	49,73
# 247	14805,30	4,98	0,61	20,25	10,76	17110,20	91,83	8,72	10,91	2,93	19,21	73,34
# 248	19761,60	6,58	0,84	26,73	16,94	22774,10	122,79	11,17	14,80	3,96	25,28	90,59
# 249	17862,00	6,43	0,80	25,30	17,84	22618,80	124,32	11,17	12,73	3,71	25,11	99,38
# 250	22142,50	8,59	0,87	32,44	20,17	25982,80	133,35	14,38	18,01	4,50	34,13	68,90
# 251	18017,30	6,05	0,58	20,96	11,79	19775,20	104,62	9,34	10,79	3,29	23,36	61,19
# 252	22493,40	7,98	1,48	33,44	25,26	29124,60	243,94	12,48	20,25	4,87	28,85	155,41
# 253	24955,90	7,15	1,72	33,97	24,51	33610,60	183,54	13,72	20,21	4,92	33,36	204,73
# 254	16028,60	4,54	0,93	21,12	11,49	21341,20	114,19	9,86	10,28	3,12	26,85	114,83
# 255	15813,10	2,41	0,78	18,70	9,56	18262,30	101,36	8,21	9,16	2,86	25,91	93,65
# 256	28416,30	9,14	1,96	36,19	31,80	32960,90	229,73	13,27	34,37	5,15	31,35	454,84
# 257	25225,00	9,97	2,64	40,41	48,95	39328,10	302,69	13,87	54,36	4,90	30,76	740,32

Tabela 26. Teores de metais e As em $mg.kg^{-1}$ na fração fina de sedimentos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente

Amostras	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	V	Zn
# 4	14,1210	0,0064	33,0482	12,7223	14,9483	21,5380	5,4531	42,3607	92,3920
# 15	11,9230	0,0075	32,4946	12,9316	13,9822	21,7686	5,5542	42,0338	79,3770
# 34	11,0002	0,0052	26,8352	13,2238	12,3510	22,1672	5,7623	38,7982	86,5854
# 40	11,9181	0,0097	29,6150	13,5510	12,4984	20,5596	5,4266	39,4286	81,5939
# 46	7,8077	0,0066	26,8330	12,3388	12,5950	17,4895	4,9594	33,8858	90,0570
# 58	5,2450	0,0035	16,6756	7,4902	7,5925	10,1289	3,1186	18,9739	46,4799
# 70	9,6869	0,0059	29,4184	7,9454	11,2798	15,7466	4,9674	34,7572	44,7423
# 73	8,5068	0,0061	30,7731	9,8691	12,5127	16,4613	5,5586	34,4503	69,8425
# 82	8,8580	0,0082	33,8322	22,0801	14,8398	28,4646	5,6285	36,4116	98,3472
# 93	9,2545	0,0087	37,1735	17,9290	15,4941	21,7971	6,5326	45,3806	88,9798
# 95	10,3019	0,0072	31,5333	18,5107	13,6073	22,7053	5,0803	35,7372	89,0221
# 124	8,2157	0,0047	21,3995	6,3689	8,4157	20,7395	3,2004	28,2554	75,9622

# 134	9,9830	0,0098	37,4635	18,5153	15,4071	22,6828	6,0492	38,9061	87,2198
# 139	11,3197	0,0081	36,4059	21,5275	15,2049	24,4293	5,7746	39,1146	91,7803
# 144	11,8935	0,0157	45,5185	27,8940	19,1746	29,7315	6,9678	46,4146	154,3610
# 154	12,4659	0,0123	37,5295	24,9444	15,6625	33,7371	5,9476	43,8270	100,8810
# 156	11,0679	0,0101	43,2384	25,2888	18,0477	30,6215	6,6674	44,3322	118,0810
# 160	10,7358	0,0114	41,6213	24,6895	16,9968	27,4573	6,5150	42,3597	108,4000
# 161	11,1662	0,0093	40,9294	24,3868	16,8197	26,7437	6,4210	42,3147	104,0410
# 166	10,4971	0,0123	36,1889	26,3290	15,8890	29,7385	5,4716	34,5269	139,1120
# 170	9,2528	0,0108	32,7645	17,1428	15,6856	22,5190	5,0514	34,7510	132,2630
# 173	8,0309	0,0104	39,0040	21,6888	16,8774	27,1202	6,4066	40,7709	127,5050
# 193	9,5869	0,7668	33,3799	18,6630	12,2599	22,7696	5,5662	37,5223	84,6246
# 199	6,5438	0,3123	14,4347	5,4977	5,3889	13,8120	2,2931	18,0162	48,4466
# 206	12,6801	0,6931	31,1804	14,9340	11,7391	20,9334	5,1529	37,7656	74,7723
# 209	14,7114	0,7906	35,8465	16,4312	13,8482	23,0367	6,0958	45,3933	76,3653
# 213	11,8093	0,7758	31,0876	33,1928	12,7709	44,1113	4,8184	34,0151	158,1350
# 215	10,8454	0,7599	34,0524	23,5855	13,0439	23,2411	5,6157	35,8101	105,3260
# 217	10,8555	0,8091	32,6678	26,1322	12,4906	24,4831	5,3381	33,8095	101,5060
# 219	9,9388	0,9488	36,9113	55,7448	14,2064	45,4588	5,7003	37,0868	186,1790
# 220	11,0972	0,8009	33,2672	22,5435	12,5609	22,9782	5,4750	34,3511	92,7418
# 222	10,4431	0,8981	38,5349	28,6416	14,3182	24,7016	6,3817	38,3326	110,3760
# 225	16,9847	1,6139	46,9088	29,4398	16,1231	18,4515	6,0319	61,6937	144,3300
# 226	10,7825	0,9688	36,8629	27,6337	13,2679	20,8477	5,9590	36,7358	124,2490
# 230	8,2308	0,8177	30,7409	17,4550	11,6435	15,1074	4,6148	28,4592	127,5200
# 231	9,3076	0,9209	40,3301	25,5314	14,2753	22,6488	6,0754	37,4845	116,3650
# 232	8,9982	1,1280	37,7087	23,4585	13,1370	21,9733	5,3262	30,2861	133,7680
# 233	9,8419	1,0192	39,1810	23,7044	13,5173	21,2656	5,5163	30,9709	125,2610
# 234	9,5876	1,0604	42,2498	26,5099	15,3764	21,1220	6,0420	35,7735	144,2470
# 238	7,6056	0,5701	27,4681	8,4411	9,8372	13,1172	5,2588	28,9911	53,5410
# 239	12,0847	0,7848	27,6797	12,6679	11,9161	17,1663	2,9262	25,9393	126,2000

# 241	11,1411	1,1152	37,7729	30,8515	13,9709	20,3236	6,0130	35,8912	175,3550
# 245	10,5852	0,8913	33,6380	24,7665	13,5273	17,3062	5,2509	35,6311	112,8070
# 249	10,0357	1,2188	37,8172	28,3764	15,6441	21,5882	5,8087	36,1271	156,3400
# 250	11,7302	1,1589	42,9893	27,0245	17,6267	29,7571	6,2140	41,7235	94,0599
# 252	11,1635	1,9678	44,5854	33,8445	15,4443	27,3762	6,3470	35,8782	210,4830
# 254	10,5630	2,2447	36,0638	31,1939	14,2556	30,0470	5,3188	32,1181	302,0690
# 255	11,0579	2,5254	44,5523	33,7708	16,0332	32,5151	6,8410	43,1433	341,2810
# 256	10,3226	4,6500	89,0852	79,9943	16,3558	46,3527	12,4572	36,6392	552,0900
# 257	13,2175	6,5174	103,8150	112,2860	18,6755	77,2189	12,4407	40,5237	983,9000
Base	17,7724	1,0068	38,6789	32,4292	16,7119	14,8157	6,8994	50,5600	73,8867

Tabela 27. Teores de Hg em sedimento superficial em $\mu g.kg^{-1}$ no Complexo Estuarino de Santos e São Vicente

Estação	Hg	Estação	Hg	Estação	Hg	Estação	Hg
# 04	25,7823	# 139	330,671	# 219	326,76	# 241	470,601
# 15	15,1226	# 144	738,55	# 220	126,716	# 245	224,388
# 40	150,269	# 154	192,523	# 222	364,351	# 249	833,895
# 46	16,4313	# 160	710,283	# 225	350,785	# 250	7688,81
# 58	105,057	# 161	725,64	# 226	197,546	# 252	661,888
# 70	54,6468	# 166	571,884	# 230	175,573	# 254	377,759
# 73	62,3008	# 170	47,4346	# 231	559,736	# 255	173,729
# 82	272,818	# 173	19,7381	# 232	834,205	# 256	625,434
# 93	102,979	# 213	260,054	# 233	875,787	# 257	552,982
# 95	73,6834	# 215	94,8413	# 234	599,997	# 193	40,1768
# 134	325,058	# 217	158,559	# 239	319,126	# 206	38,9369

Tabela 28. Porcentagem de fração fina (%finos), de carbonato de cálcio (%$CaCO_3$), carbono organito total (COT), nitrogênio total (NT), $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ em sedimento superficial do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 01	15,17	6,77	0,20	< L.D.	-25,65	< L.D.
# 02	6,88	7,56	0,10	< L.D.	-25,91	< L.D.
# 03	5,54	5,96	0,19	< L.D.	-25,91	< L.D.
# 04	7,07	8,05	0,37	0,02	-25,51	2,57
# 05	2,45	7,16	0,10	< L.D.	-25,98	< L.D.
# 06	5,18	8,97	0,23	0,02	-24,81	4,11
# 07	2,17	6,94	0,11	< L.D.	-25,67	< L.D.
# 08	2,08	5,84	0,15	< L.D.	-26,27	< L.D.
# 09	1,88	3,78	0,19	< L.D.	-20,66	< L.D.
# 10	1,39	16,67	1,92	< L.D.	-26,19	< L.D.
# 11	1,48	10,24	0,17	< L.D.	-26,80	< L.D.
# 12	28,33	7,11	0,25	< L.D.	-25,41	< L.D.
# 13	1,98	9,05	0,16	< L.D.	-25,27	< L.D.
# 14	1,90	5,45	0,12	< L.D.	-27,04	< L.D.
# 15	1,80	8,68	0,20	< L.D.	-27,26	< L.D.
# 16	13,72	19,22	0,84	0,10	-27,50	3,59
# 17	1,50	7,57	0,14	< L.D.	-25,51	< L.D.
# 18	1,40	7,40	0,17	< L.D.	-27,16	< L.D.
# 19	14,80	15,59	0,24	0,04	-24,92	2,75
# 20	2,99	15,29	0,10	0,02	-25,80	2,78
# 21	2,40	4,77	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
# 22	1,79	10,97	0,09	< L.D.	-25,00	< L.D.
# 23	9,80	9,35	0,44	0,05	-25,95	3,19
# 24	6,47	10,17	0,22	0,03	-25,30	2,03
# 25	2,39	5,79	0,13	< L.D.	-26,03	< L.D.
# 26	1,70	19,84	0,10	< L.D.	-25,43	< L.D.
# 27	7,19	15,75	0,43	0,03	-26,81	4,08
# 28	2,99	4,85	0,12	0,01	-25,75	-0,51

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 29	8,70	8,71	0,15	0,03	-26,79	1,37
# 30	2,29	4,55	0,11	< L.D.	-26,94	< L.D.
# 31	42,29	13,48	4,14	0,16	-27,49	3,73
# 32	4,80	5,19	0,15	0,02	-26,07	-0,80
# 33	2,30	3,94	0,10	< L.D.	-26,35	< L.D.
# 34	12,29	7,83	0,13	0,04	-26,00	3,23
# 35	41,10	13,33	1,21	0,11	-26,45	3,71
# 36	7,15	10,89	0,17	0,04	-26,93	3,15
# 37	34,30	7,17	0,60	0,11	-22,54	3,70
# 38	21,10	10,09	0,31	0,09	-27,20	3,26
# 39	6,30	11,34	0,15	0,04	-26,67	3,50
# 40	52,34	12,93	1,76	0,10	-26,98	2,16
# 41	17,20	11,51	0,39	0,05	-26,94	2,60
# 42	7,70	5,65	0,11	0,03	-25,68	1,58
# 43	6,55	3,93	0,20	0,04	-26,69	2,05
# 44	33,46	18,49	1,34	0,13	-27,09	2,95
# 45	52,29	12,95	2,48	0,10	-25,47	5,26
# 46	2,71	12,22	0,32	0,02	-26,29	-1,24
# 47	35,56	11,26	1,92	0,09	-27,17	1,82
# 48	12,62	6,50	0,19	0,04	-26,77	1,64
# 49	28,19	9,79	1,04	0,10	-26,55	1,63
# 50	10,23	8,12	0,37	0,05	-26,79	2,45
# 51	61,34	20,76	2,31	0,24	-26,86	2,51
# 52	87,21	21,32	6,36	0,46	-26,49	3,22
# 53	93,88	24,43	6,97	0,41	-26,75	3,55
# 54	87,64	26,61	5,33	0,39	-27,42	2,25
# 55	55,02	19,49	5,51	0,28	-27,36	3,88
# 56	92,05	22,91	8,43	0,38	-26,38	4,07

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 57	20,43	10,81	0,97	0,09	-29,74	2,83
# 58	10,65	9,99	0,52	0,06	-28,05	2,79
# 59	78,07	22,41	7,50	0,33	-26,57	3,64
# 60	57,29	28,79	3,54	0,29	-27,28	4,28
# 61	91,93	17,50	5,68	0,42	-25,96	5,25
# 62	70,33	28,91	6,62	0,39	-27,29	4,00
# 63	56,17	20,54	2,76	0,33	-27,32	3,65
# 64	92,53	28,26	2,61	0,14	-24,73	5,03
# 65	98,13	28,46	10,69	0,51	-27,05	3,97
# 66	90,56	25,04	7,25	0,48	-27,04	3,22
# 67	28,50	14,82	2,95	0,10	-27,97	0,48
# 68	95,52	21,06	6,52	0,34	-26,88	2,87
# 69	76,66	46,38	4,33	0,35	-26,36	3,05
# 70	49,55	64,78	5,43	0,24	-27,76	3,15
# 71	97,30	22,92	6,96	0,35	-26,66	2,95
# 72	34,37	18,03	0,84	0,13	-27,33	3,38
# 73	97,30	23,36	10,82	0,52	-26,73	3,76
# 74	96,11	20,50	9,37	0,34	-26,40	2,97
# 75	92,70	29,35	8,60	0,36	-26,39	3,02
# 76	94,81	23,96	13,93	0,57	-27,02	3,15
# 77	95,00	23,32	7,86	0,44	-26,97	2,46
# 78	94,80	27,24	7,55	0,38	-26,87	4,31
# 79	95,95	19,86	12,31	0,43	-26,71	2,45
# 80	97,50	15,43	7,72	0,35	-26,43	2,57
# 81	94,04	17,56	8,37	0,32	-26,77	1,47
# 82	89,68	20,83	7,29	0,29	-26,92	1,42
# 83	94,61	17,96	11,28	0,34	-26,52	1,35
# 84	95,80	22,83	5,98	0,34	-26,38	2,40

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 85	85,81	26,05	3,60	0,15	-26,48	3,50
# 86	99,11	14,76	2,49	0,01	-24,65	2,51
# 87	95,00	14,41	6,56	0,29	-26,50	1,39
# 88	91,80	23,30	6,38	0,30	-26,62	2,63
# 89	93,40	18,25	1,60	0,12	-24,61	4,51
# 90	94,61	24,77	4,42	0,29	-26,19	2,98
# 91	94,90	20,80	6,65	0,31	-26,48	2,27
# 92	93,26	27,86	4,30	0,29	-26,40	2,31
# 93	70,87	19,54	5,65	0,18	-27,12	1,55
# 94	88,92	27,85	3,73	0,27	-26,20	2,95
# 95	43,15	66,77	1,84	0,32	-24,18	4,68
# 96	75,50	14,29	3,49	0,23	-25,01	4,30
# 97	87,33	29,24	4,44	0,32	-26,46	4,51
# 98	98,60	19,16	2,26	0,14	-24,66	5,19
# 99	33,69	11,01	0,64	0,06	-26,90	1,96
# 100	94,66	18,97	4,97	0,29	-25,89	3,56
# 101	41,58	12,78	0,33	0,10	-26,73	3,18
# 102	64,74	19,22	3,10	0,21	-27,10	3,68
# 103	66,07	19,75	2,61	0,28	-26,29	3,23
# 104	25,55	9,22	0,21	0,05	-26,39	2,95
# 105	68,68	24,12	3,67	0,17	-25,05	4,66
# 106	90,92	28,35	3,91	0,34	-25,14	3,72
# 107	21,31	18,78	0,36	0,06	-25,97	2,76
# 108	26,77	27,76	0,26	0,07	-25,22	3,25
# 109	45,72	20,52	2,26	0,11	-26,98	2,18
# 110	68,11	15,77	0,88	0,21	-25,43	2,65
# 111	54,38	25,26	3,04	0,21	-26,79	2,40
# 112	24,21	9,35	0,63	0,05	-26,15	1,99

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 113	49,50	10,43	0,88	0,14	-25,95	3,18
# 114	60,44	5,88	1,91	0,09	-25,93	1,50
# 115	20,94	10,75	0,71	0,05	-26,54	3,29
# 116	75,84	18,09	1,43	0,10	-24,22	4,39
# 117	65,01	19,11	2,55	0,17	-25,55	3,61
# 118	29,48	11,34	0,58	0,07	-27,50	3,22
# 119	27,81	7,11	0,96	0,04	-26,59	3,10
# 120	29,08	15,80	0,35	0,09	-25,62	4,28
# 121	40,63	15,76	1,04	0,08	-25,67	3,93
# 122	66,04	18,99	0,69	0,16	-25,35	3,45
# 123	33,90	11,89	0,29	0,09	-25,69	2,51
# 124	48,62	18,97	1,28	0,14	-24,98	3,18
# 125	89,78	19,52	4,78	0,25	-24,96	3,20
# 126	95,83	28,32	2,76	0,23	-24,91	3,29
# 127	94,90	18,19	2,93	0,24	-24,36	4,04
# 128	34,63	7,88	0,61	0,12	-26,44	13,05
# 129	36,47	10,12	0,68	0,13	-26,20	15,20
# 130	90,62	14,39	2,30	0,18	-25,32	10,74
# 131	77,66	13,28	1,70	0,15	-25,72	14,76
# 132	95,79	24,37	2,46	0,20	-24,95	11,13
# 133	90,99	23,21	1,91	0,19	-24,91	11,59
# 134	97,87	24,79	2,64	0,20	-25,18	11,71
# 135	85,00	21,79	2,97	0,20	-26,38	10,07
# 136	95,14	23,29	3,52	0,22	-26,06	10,38
# 137	64,41	15,92	1,64	0,16	-26,53	12,90
# 138	92,79	19,11	2,46	0,20	-24,86	11,23
# 139	96,56	24,36	2,99	0,20	-25,66	10,21
# 140	28,77	4,66	0,29	0,09	-25,26	18,29

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 141	74,80	16,60	1,96	0,17	-26,66	13,02
# 142	88,48	19,81	2,53	0,18	-26,48	12,33
# 143	53,08	13,91	0,73	0,13	-26,28	13,87
# 144	94,80	24,96	4,40	0,24	-26,69	10,50
# 145	53,01	22,30	3,98	0,16	-27,30	12,96
# 146	80,93	28,18	5,12	0,31	-26,14	9,70
# 147	30,21	5,57	0,32	0,10	-26,34	18,03
# 148	48,82	9,92	0,90	0,13	-27,00	13,88
# 149	55,16	14,59	2,17	0,14	-27,53	13,00
# 150	49,49	13,28	0,95	0,11	-24,72	16,16
# 151	64,30	11,99	1,53	0,19	-26,30	10,61
# 152	63,83	11,77	0,44	0,17	-25,41	13,35
# 153	10,49	7,24	0,15	0,07	-25,76	22,84
# 154	44,49	15,75	1,78	0,10	-27,48	16,12
# 155	57,40	22,41	0,80	0,15	-25,59	14,13
# 156	91,50	20,14	2,92	0,20	-25,89	10,56
# 157	18,37	5,83	0,21	0,10	-25,76	18,24
# 158	30,50	17,99	0,87	0,12	-26,19	14,72
# 159	65,24	16,45	1,38	0,19	-26,18	11,06
# 160	99,29	29,38	2,62	0,21	-25,71	11,47
# 161	95,31	23,36	2,30	0,20	-25,73	10,73
# 162	23,75	11,85	0,29	0,10	-26,18	16,18
# 163	84,57	22,68	2,66	0,20	-25,73	10,96
# 164	15,50	12,92	0,30	0,08	-26,49	17,88
# 165	34,92	11,69	1,73	0,11	-26,69	14,02
# 166	53,50	16,59	2,33	0,13	-26,76	12,23
# 167	34,51	46,21	0,59	0,15	-26,68	12,38
# 168	24,79	10,26	0,21	0,07	-26,17	20,75

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 169	9,57	6,09	0,16	0,07	-26,76	19,07
# 170	1,75	3,09	7,61	0,05	-34,38	27,81
# 171	5,63	3,14	7,82	0,06	-34,38	24,96
# 172	2,57	2,62	6,68	0,05	-34,38	26,67
# 173	6,53	3,84	7,59	0,06	-34,38	22,67
# 174	36,81	14,51	2,31	0,31	-27,55	7,26
# 175	9,10	7,68	0,54	0,14	-26,99	12,49
# 176	2,88	2,80	6,63	0,05	-34,38	27,48
# 177	56,33	13,63	4,79	0,15	-27,08	12,02
# 178	14,17	5,53	0,38	0,08	-25,61	18,89
# 179	7,11	2,79	0,15	0,06	-27,26	21,39
# 180	67,44	11,05	2,09	0,10	-27,02	14,28
# 181	88,81	19,24	2,79	0,22	-24,39	9,89
# 182	37,84	9,76	0,63	0,09	-24,11	14,64
# 183	33,09	6,88	0,82	0,09	-25,71	16,15
# 184	78,25	15,51	2,48	0,16	-25,25	11,04
# 185	95,85	19,94	2,89	0,19	-25,66	10,34
# 186	62,94	11,24	1,05	0,10	-25,55	14,86
# 187	94,51	19,36	2,53	0,18	-25,23	10,92
# 188	94,79	21,46	2,55	0,18	-25,29	10,95
# 189	88,07	14,39	2,12	0,14	-25,37	12,67
# 190	60,78	10,72	1,03	0,10	-27,12	16,12
# 191	61,06	16,89	1,02	0,15	-25,68	10,00
# 192	7,59	4,70	8,04	0,12	-34,38	11,88
# 193	8,75	9,08	6,65	0,12	-34,38	11,33
# 194	25,73	22,32	0,16	0,15	-23,95	10,11
# 195	17,71	11,94	0,24	0,11	-25,78	11,00
# 196	8,95	14,58	7,14	0,11	-34,38	11,50

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 197	80,93	16,29	3,03	0,28	-24,43	7,61
# 198	42,53	11,10	0,44	0,15	-24,12	9,76
# 199	10,27	3,89	8,90	0,09	-34,38	12,33
# 200	41,44	11,62	0,44	0,16	-23,89	9,67
# 201	5,49	5,80	7,61	0,10	-34,38	11,96
# 202	1,61	3,46	7,04	0,10	-34,38	11,91
# 203	1,79	3,19	8,19	0,09	-34,38	11,98
# 204	32,52	20,40	1,21	0,21	-25,33	8,47
# 205	7,82	6,50	8,33	0,12	-34,38	12,05
# 206	56,71	12,18	0,81	0,23	-24,20	8,24
# 207	97,62	29,63	3,23	0,33	-24,01	9,43
# 208	7,74	5,18	8,90	0,08	-34,38	22,65
# 209	97,54	25,01	3,69	0,32	-24,53	8,86
# 210	4,35	4,43	6,95	0,06	-34,38	27,10
# 211	7,95	5,65	7,77	0,06	-34,38	23,51
# 212	26,16	10,29	0,78	0,12	-25,00	13,92
# 213	39,61	24,33	1,18	0,14	-23,48	13,14
# 214	84,49	15,18	2,48	0,21	-24,21	10,01
# 215	82,31	16,33	2,62	0,19	-24,45	10,87
# 216	72,76	20,47	1,44	0,18	-24,30	11,17
# 217	61,56	12,50	1,68	0,14	-24,55	12,61
# 218	77,59	26,43	2,23	0,18	-23,78	11,56
# 219	68,95	17,41	2,58	0,19	-24,48	9,60
# 220	67,14	12,08	1,42	0,14	-25,11	14,28
# 221	74,58	11,41	2,17	0,15	-25,06	11,60
# 222	85,08	18,04	2,14	0,15	-25,46	10,98
# 223	71,70	16,78	1,94	0,18	-24,55	11,04
# 224	87,16	15,77	3,28	0,20	-24,63	11,47

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 225	83,84	12,88	3,08	0,20	-25,26	10,80
# 226	87,84	18,39	2,76	0,19	-24,91	9,92
# 227	68,83	8,02	1,42	0,12	-25,62	13,12
# 228	75,96	10,82	2,78	0,14	-25,89	12,97
# 229	47,03	8,96	0,80	0,10	-27,11	14,52
# 230	21,85	8,54	1,86	0,08	-27,32	16,32
# 231	90,38	13,57	3,90	0,19	-26,37	10,99
# 232	87,25	10,73	2,73	0,20	-25,74	10,57
# 233	90,22	9,42	3,46	0,20	-26,01	10,19
# 234	93,62	15,91	3,54	0,23	-26,32	9,41
# 235	72,55	10,67	3,85	0,19	-27,30	10,71
# 236	73,77	10,60	2,18	0,17	-25,17	11,06
# 237	85,17	16,31	2,67	0,22	-24,80	9,95
# 238	38,54	9,15	0,26	0,08	-25,59	22,81
# 239	96,57	21,11	3,14	0,23	-24,82	9,95
# 240	94,56	15,36	3,85	0,22	-26,06	9,62
# 241	95,97	19,49	3,41	0,23	-25,83	9,70
# 242	95,15	20,27	3,09	0,20	-25,60	9,87
# 243	92,84	13,89	4,80	0,22	-27,39	7,67
# 244	65,52	10,83	1,06	0,09	-24,42	17,99
# 245	41,71	8,47	0,67	0,10	-27,18	14,69
# 246	73,23	8,57	1,74	0,14	-26,68	13,35
# 247	44,20	8,34	1,07	0,11	-26,57	13,82
# 248	71,25	10,04	1,85	0,16	-26,38	11,72
# 249	69,38	10,54	1,79	0,12	-26,72	12,27
# 250	68,51	11,33	1,93	0,11	-27,05	15,17
# 251	59,81	7,22	2,13	0,10	-27,08	14,35
# 252	93,69	13,88	4,06	0,19	-27,08	8,71

Estação	%finos	%$CaCO_3$	COT	NT	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
# 253	98,67	17,36	5,11	0,15	-27,34	10,01
# 254	25,96	8,18	0,92	0,10	-26,32	14,85
# 255	21,32	9,13	0,27	0,10	-26,75	15,85
# 256	97,82	17,88	4,50	0,19	-26,40	9,44
# 257	81,53	16,90	6,08	0,20	-25,50	9,84

ANEXO II

Artigos completos publicados em periódicos indexados

- KIM, B. S. M. et al. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 333–338, 2016.
- KIM, B. S. M. et al. Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 166, p. 372–379, 2017.

Marine Pollution Bulletin 103 (2016) 333–338

Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul

Baseline

Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil

Bianca Sung Mi Kim *, Alexandre Barbosa Salaroli, Paulo Alves de Lima Ferreira, Juliê Rosemberg Sartoretto, Michel Michaelovich de Mahiques, Rubens Cesar Lopes Figueira

Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (IOUSP), Pça. Do Oceanográfico, 191, Butantã, São Paulo 05508 120, Brazil.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 August 2015
Received in revised form 26 October 2015
Accepted 22 December 2015
Available online 7 January 2016

Keywords:
Santos São Vicente Estuary
Pollution assessment
Enrichment factor
ICP-OES

ABSTRACT

The Baixada Santista, besides being an important estuarine system, is responsible for most of the international trade and economic development in the region because of the Santos Port and the Cubatão Industrial Complex. The aim of this study is to assess heavy metal contamination of the Santos São Vicente Estuary using enrichment factors (EFs) and sediment quality guidelines (SQGs). Thus, superficial sediment samples were subjected to acid digestion and analyzed (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, V, and Zn) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results indicated an absence of contamination, with the EFs indicating moderate enrichment. As and Pb presented higher enrichment probably due to the natural processes of weathering and sedimentation, and the influence of human activity. This conjoint analysis showed that potentially polluting activities are of concern as the highest values converge near the Cubatão Industrial Complex, which correspond to intense urbanization and industrial activity.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Economic growth has been deeply associated with estuarine systems; this is because of the geomorphological and hydrodynamic features of the system, which present numerous advantages for human settlement. About 60% of the big cities around the world are located in the coastal zone (MacGranahan et al., 2008). In Brazil, 14 of 25 metropolitan areas are found in estuaries, where the major petrochemical poles and harbor systems are located (Luiz-Silva et al., 2006).

The mixing of riverine water with seawater affects the estuarine physicochemical characteristics thereby resulting in the formation of an area that facilitates the deposition of particulate matter and their associated contaminants. These features prevent the sediment from reading the continental shelf, restraining all the contaminants inside it.

The study of sediment-associated metals is very important since heavy metals affect the ecosystem as a whole and human health through the processes of bioaccumulation and biomagnification (Buccolieri et al., 2006).

Measuring the heavy metal content in sediments can be useful in assessing the environmental quality of the sediments (Caccia et al., 2003). However, the total metal concentration is not a good indicator for predicting whether the element is of natural or anthropogenic origin. Thus, in recent decades, different metal assessment indices applied to the estuarine environments have been developed toward the study of pollution control and environmental management (Szefer et al., 1998; Tomlinson et al., 1980; Singh et al., 2002). The enrichment factor (EF; e.g., Xia et al., 2012; Maanan et al., 2015; Islam et al., 2015) and the sediment quality guidelines (SQGs; e.g., Filho et al., 2015; Chakraborty et al., 2014; Zhuang and Gao, 2014) has been widely used. These indices provide good interpretations with regard to the evaluation of the degree of contamination, as they compare the results for the contaminants' contents with different baseline or background levels and with the corresponding quality guidelines proposed by various authors (Caeiro et al., 2005).

The Santos São Vicente Estuary is a good example where human pressures are continuously introducing contaminants into the environment. The area, located at southeastern Brazil, hosts the largest harbor of South America, ranking as the 39th busiest harbor (CODESP, 2011), and the largest industrial pole of Brazil, with approximately 1100 industries, including petrochemicals, pharmaceuticals, and steel (CBH-BS, 2011). All this human influence may indicate an enrichment of some heavy metals at the end of the 19th century, when Santos Harbor was inaugurated, and to the 1970s, when Santos Harbor activities expanded (Tessler et al., 2006). In this context, the main goal of this work is to assess heavy metal contamination in surface sediments in the Santos-São Vicente Estuary (located at the Baixada Santista) by applying EFs and SQGs.

The study area lies at the Baixada Santista, which is located between 23.85°S and 46.50°W and 24°S and 46.10°W. The area covers nearly 2.423 km^2 relative to around 1% of the São Paulo State. The Santos São Vicente estuarine system, including the Santos Port and the Cubatão

* Corresponding author.
E-mail address: bianca.kim@usp.br (B.S.M. Kim).

http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041
0025-326X/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Industrial Complex, can be divided based on the potential sources of contaminants and Bertioga Channel, a pristine environment. The system is mainly affected by the semidiurnal tides with an average amplitude of 0.27 m at quadrature and 1.23 m at syzygy (Harari et al., 1990).

For the present study, 180 sampling stations were chosen for the collection of surface sediment samples (Fig. 1) in 2014. The first station was randomly taken and the others at regular intervals aimed to embrace a homogeneous sampling grid representative of the study area. The surface sediment samples were taken using cable-operated sediment samplers (Van Veen grabs), then transferred to polyethylene containers, and transported for laboratory analysis. The samples were then lyophilized and homogenized.

In order to analyze the fraction containing the environmental contaminants such as fine grains, carbonate, and organic matter, the samples were subjected to partial acid digestion following the method SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996). About 1.0 g of dried sediment aliquot was taken in a 50-ml beaker and then 5 ml of HNO_3, 2.5 ml of H_2O_2 (30% V/V), and 5 ml of HCl were added at 90 °C. Subsequently, all the treated samples were filtered and diluted to 50 ml with ultrapure water (Milli-Q). Trace metals (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, V, and Zn) were analyzed using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Two certified reference materials (SS-1 and SS-2) from EnvironMAT™ CRM SPC Science were subjected to the same analytical procedures in order to evaluate the precision and accuracy of the method (Table 1). All results were within the recommended range of USEPA (1996), between 75% and 125%.

The method detection limit (MDL) was based on seven replicates with known concentration. The standard deviation values of the seven replicates were multiplied by the Student's *t*-value (3.143) for 99% confidence interval. The method quantification limit (MQL) was determined considering five times MDL, dilution factor, and the sediment weight sample. The emission line, MDL, and MQL for each element are given in Table 2.

The pollution assessment was conducted using the EFs defined by Szefer et al. (1998) (Eq. (1)).

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{X}\right)_{sample}}{\left(\frac{M}{X}\right)_{background}} \quad (1)$$

Table 1
Recovery values for the certified reference materials.

Element	Reference material	Recovery (%)
As	SS-1	99.55
	SS-2	99.47
Cd	SS-1	87.59
	SS-2	91.25
Cr	SS-1	95.14
	SS-2	93.52
Cu	SS-1	98.88
	SS-2	97.22
Ni	SS-1	90.15
	SS-2	91.66
Pb	SS-1	82.36
	SS-2	83.03
Zn	SS-1	75.04
	SS-2	94.11

where M is the concentration of the heavy metal of interest and X the normalization element.

According to Caeiro et al. (2005), the EF is classified as a background enrichment index; in other words, it requires reference levels of heavy metals in sediments. The average shale contents, crust contents, and preindustrial levels of heavy metals have been used as the reference baseline levels, but it is well known that the regional background depends on the local geological properties, which might be different from the globe-scale references such as the mentioned crust contents (Jiang et al., 2013).

Thus, the sediment core samples collected from Largo do Candinho were used as a regional background (Gonçalves et al., 2013). The normalization factor must be a particle-size proxy element in order to distinguish between geogenic and anthropogenic heavy metal provenance (Jiang et al., 2013). The natural variability of the heavy metal content, usually dependent on the sediment particle size distribution, must be taken into account (Kersten and Smedes, 2002). These elements could be Al, Fe, V, or Sc; for this study, the chosen normalization element was Sc because it is lithogenic, not an environmental contaminant, conservative that is not affected by early diagenetic processes, and is associated with the fine fraction (Dias and Prudêncio, 2008).

The enrichment allows categorization of the contamination scenarios. Sutherland (2000) proposed five classes for a comparative study.

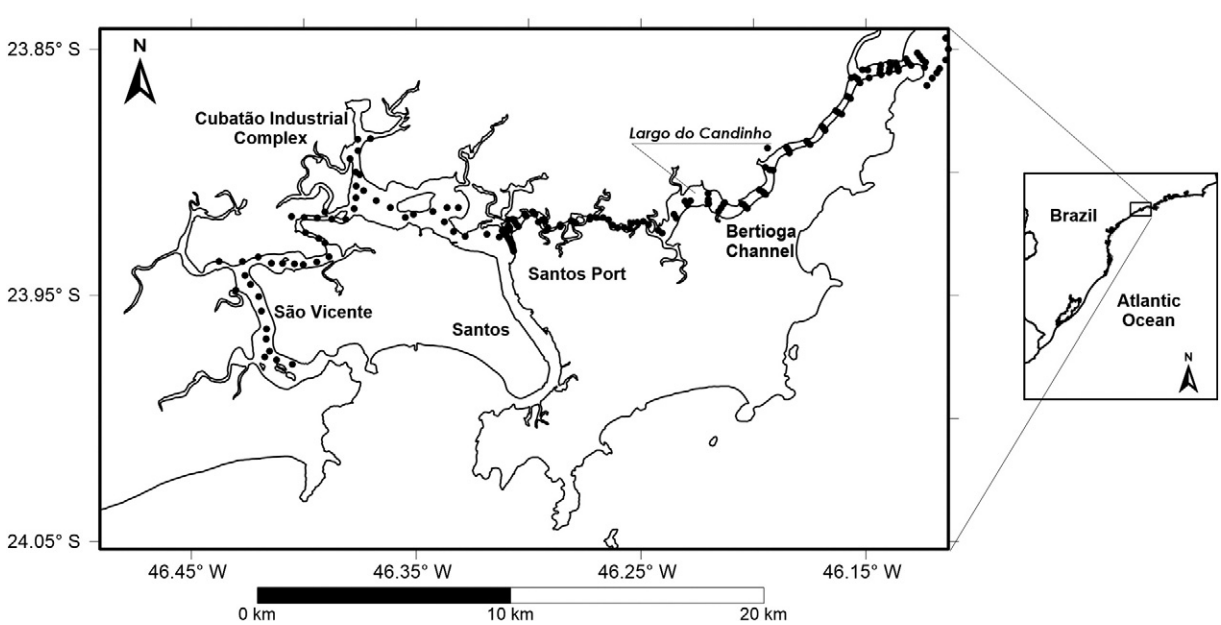


Fig. 1. Santos-São Vicente Estuary with sampling stations.

Table 2
Emission line, method detection limit (MDL), and method quantification limit (MQL) for each element.

Element	λ (nm)	MDL (mg·kg^{-1})	MQL (mg·kg^{-1})
Al	396.15	0.30	1.60
As	188.98	0.10	0.40
Cd	214.44	0.10	0.60
	226.50		
Cr	267.72	0.10	0.50
Cu	327.40	0.07	0.30
Fe	238.20	0.20	1.20
Mn	257.61	0.20	1.00
Ni	231.60	0.05	0.30
Pb	220.35	0.10	0.70
V	292.40	0.20	1.00
Zn	213.86	0.40	2.00

1. EF < 2: Depletion to minimal enrichment suggestive of no or minimal pollution
2. EF 2–5: Moderate enrichment, suggestive of moderate pollution
3. EF 5–20: Significant enrichment, suggestive of a significant pollution signal
4. EF 20–40: Very highly enriched, indicating a very strong pollution signal
5. EF > 40: Extremely enriched, indicating an extreme pollution signal

Furthermore, the obtained EF results were compared with the SQG. There are many SQGs, such as the probable effect level (PEL) given by MacDonald et al. (1996) and the threshold effect level/probable effect level (TEL/PEL) (Long et al., 1995). However, the Brazilian legislation for the classification of sedimentary materials (CONAMA 454/2012) (CONAMA, 2012) was used in this study. Table 3 presents the levels given in this Brazilian legislation; Level 1 is the limit under which no adverse effects on biological community are observed and Level 2 is the probable level at which adverse effects in the biological community could occur.

The value ranges of all the studied heavy metals (Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, V, and Zn) are given in Table 4, and Fig. 2 presents a boxplot showing only the EFs for As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn because of their potential toxicity and anthropogenic source. The spatial distributions of the Cu, Ni, and Zn levels were similar to each other with high concentrations near the Cubatão Industrial Complex. The levels of Cr and Pb were highest in the upper estuary and in the nearby harbor; in particular, Pb levels correspond to a value greater than Level 1 from CONAMA 454/2012. However, other metals showed a different spatial distribution pattern, with high concentrations in the middle of the Bertioga Channel.

All the EF values present medians < 2, with the exception of Cu. In this entire dataset, only As and Pb had EF values > 5, which means significant enrichment. Arsenic showed the highest and more heterogenous values, ranging from 0.85 to 9.53.

The outliers from As and Pb are remarkable. These values correspond to a significant enrichment according to Sutherland (2000). Arsenic is a metalloid and its toxicity has been well known since the Roman Empire, when arsenolite was often used as a poison. Its source as a contaminant can be related to its extraction and processing methods. Moreover, this element is commonly used in pigment production, wood preservation, and pesticides (Reimann et al., 2009). There is no specific source for As in the region, which indicates enrichment not directly related to anthropogenic actions, as none of its levels were above Level 1 from CONAMA 454/2012. Furthermore, Gonçalves et al. (2013) noticed that the enrichment followed the trends of the Santos Harbor growth in 1892 and the local rainy and dry seasons. Harbor and urban construction activities, dredging, and discharge of wastes may cause changes in the sedimentological pattern, and consequently disrupt the processes of weathering and sedimentation by acting on the rocks naturally enriched in As. The authors also suggest that this enrichment is probably due to natural processes.

Table 3
The threshold effect and probable effect levels from the Brazilian legislation (CONAMA 454/2012).

Element	Level 1 (mg·kg^{-1})	Level 2 (mg·kg^{-1})
As	19	70
Cd	1.2	7.2
Pb	46.7	218
Cu	34	270
Cr	81	370
Ni	20.9	51.6
Zn	150	410

Table 4
Range of heavy metal concentrations (minimum–maximum) in surface sediments in the Santos-São Vicente Estuary.

Element	Range (mg·kg^{-1})	Mean ± standard deviation
Al	1693.82–42819.30	15877.12 ± 10023.15
As	0.29–14.74	7.73 ± 3.03
Cr	2.75–40.23	18.21 ± 9.70
Cu	0.70–30.73	8.87 ± 6.42
Fe	1532.66–43798.20	18893.93 ± 9858.74
Mn	11.03–927.38	258.90 ± 182.21
Ni	0.94–19.27	7.41 ± 4.28
Pb	1.29–48.19	11.41 ± 7.57
Sc	0.31–6.06	3.04 ± 1.68
V	2.27–43.42	21.15 ± 10.04
Zn	5.81–133.64	47.68 ± 28.38

Regarding the Pb outliers, it must be considered that this element is associated with Pb ore extraction and processing industry, and it is found as a contaminant in wastes of petrochemical and steel production, activities which are performed at the Cubatão Industrial Complex. In vertebrates, it normally causes behavioral disturbances and affects growth and its inorganic compounds are carcinogenic (Jakimska et al., 2011). The outliers of Pb can be related to the industrial activities and urban wastes and those values are all above Level 1 of the Brazilian legislation. Besides this sample, which is located in the upper estuary, there is another sample near the Santos Port that showed a Pb content greater than the median of the dataset. Its high concentration with moderate enrichment from this area may indicate a harbor influence due to the local circulation into the Bertioga Channel.

The spatial distribution of As was different from that of the other elements, with the highest enrichment at the northeastern part of the Bertioga Channel (Fig. 3a), while the EF did not exceed 4 in the rest of the channel and at the Santos-São Vicente Estuary. Cr and Ni presented very similar behaviors with levels between 0.59–1.99 and 0.69–1.91, respectively. Both showed a homogeneous spatial distribution, with the highest values also at the Cubatão Industrial Complex (Fig. 3b and d). Cu and Zn varied from 0.61 to 4.57 for Cu and 1.12 to 3.93 for Zn, and both showed a trend toward high enrichment near the Cubatão Industrial Complex (Fig. 3c and f). Lead presented values between 0.93 and 7.30 and, unlike As, showed the highest values at the upper estuary, near the Cubatão Industrial Complex (Fig. 3e).

Normally, Pb, Cu, Cr, Ni, and Zn are found in industrial sewage and in small fractions in domestic sewage, and maybe this is why most of the moderate enrichment values are found close to the industrial complex. Cu and Cr presented very similar spatial patterns; however, Cr showed lower values probably due to the pollution control that occurred in 1984 which forced the exchange of chromium salts, used in tanneries and as an anticorrosive agent in cooling systems, for others less harmful to the environment. The lower values suggest that the area does not present human influence as expected, since the weak hydrological conditions provide a potential for metal accumulation on the fine sediment fraction.

A Pearson correlation analysis was performed with heavy metals and mud content (Table 5) and all elements had shown a positive and

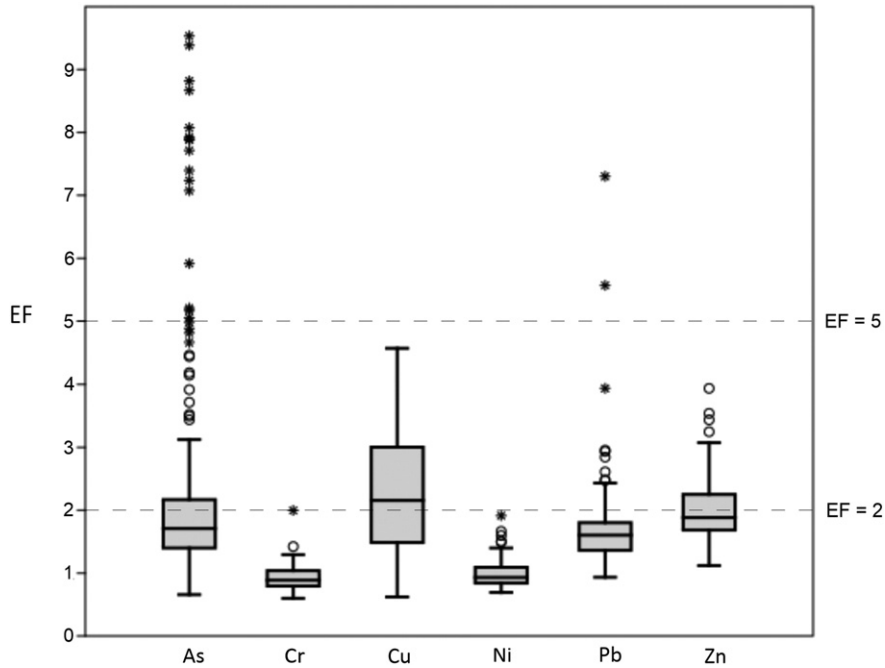


Fig. 2. Boxplot showing the enrichment factors of As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn (1 column).

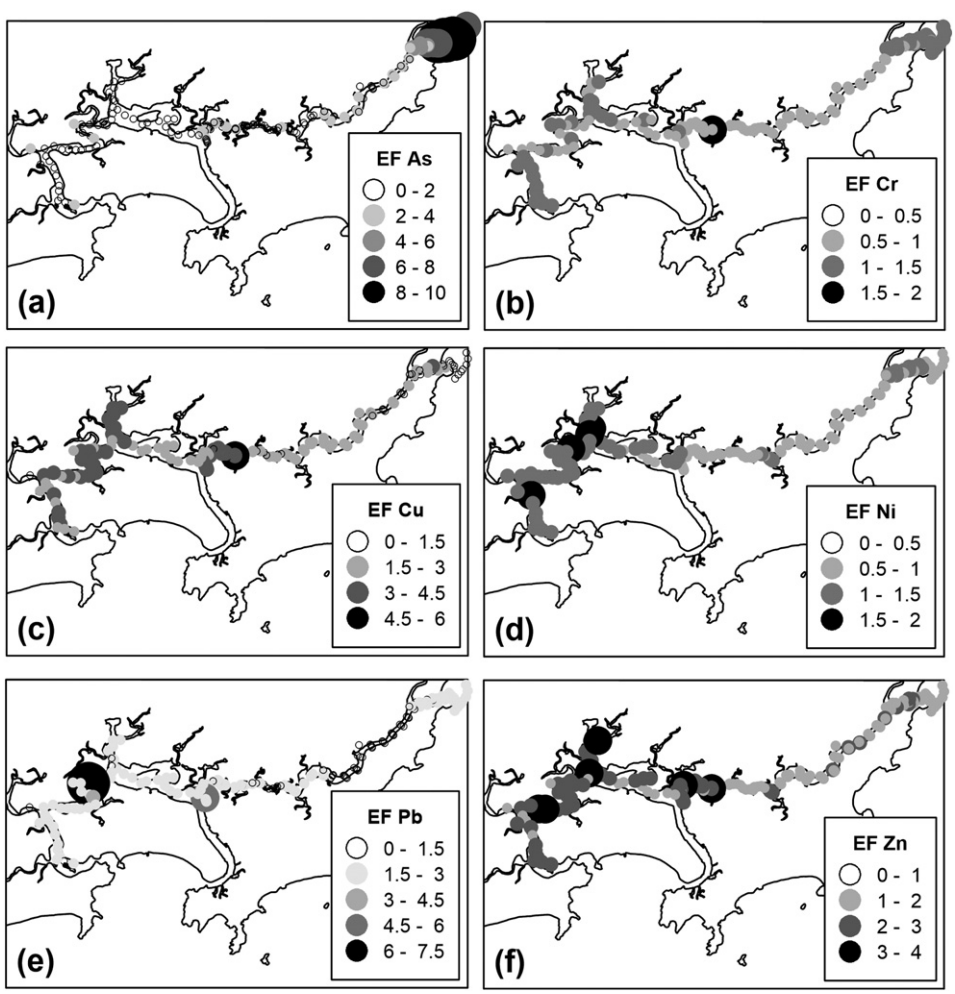


Fig. 3. Spatial distribution of the enrichment factors (EFs) at Baixada Santista. (a) As, (b) Cr, (c) Cu, (d) Ni, (e) Pb, and (f) Zn.

Table 5
Pearson's correlation matrix for heavy metals and mud content ($\alpha = 0.05$, all data $p < 0.05$).

	Al	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sc	V	Zn
Al											
As	0.59										
Cr	0.95	0.66									
Cu	0.85	0.46	0.89								
Fe	0.95	0.70	0.97	0.87							
Mn	0.75	0.61	0.77	0.66	0.79						
Ni	0.93	0.59	0.98	0.90	0.96	0.74					
Pb	0.77	0.51	0.81	0.85	0.78	0.60	0.80				
Sc	0.96	0.67	0.97	0.85	0.94	0.74	0.93	0.79			
V	0.93	0.75	0.96	0.83	0.94	0.74	0.92	0.78	0.97		
Zn	0.89	0.52	0.92	0.96	0.92	0.68	0.93	0.84	0.88	0.86	
% mud	0.81	0.54	0.83	0.73	0.80	0.61	0.78	0.69	0.87	0.82	0.74

significant correlation ($\alpha = 0.05$). As Al, Fe, Sc, and V are conservative elements unaffected by anthropogenic activities, and showed a strong and significant correlation with mud content, they may be considered as good particle-size proxy elements. This means that if there is correlation between these parameters and the heavy metal content, these values would correspond to the background values. In general, most of the elements neither showed hazardous levels nor anomalous values; this can be observed through the high level of correlation existing among themselves, especially with Sc, Al, Fe, and V (conservative elements in the sediments of the region), and also with different sources and geochemical behaviors. For instance, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn showed positive correlation among themselves and also with the mud content, thus suggesting the absence of contamination. Few samples showed some signs of contamination and all of them were located near the Cubatão Industrial Complex, which is in agreement with the EF values reported by Bordon et al. (2011). Arsenic showed significant correlation but less Pearson's correlation coefficient when compared with the others, maybe because it is a metalloid, different from the others, and might have naturally enriched occurrence on the Brazilian shelf sediment (Mirlean et al., 2012; Gonçalves et al., 2013), indicating that some samples may not be directly enriched by human activity.

The SQGs are based on the comparison with values that could cause deleterious effects on the biological community; these are quite simple to use and easy to understand. From the results, SQG showed only one value that could be of concern, corresponding to a sample that is above Level 1 from CONAMA 454/2012 (CONAMA, 2012); however, nothing else could be suggested besides knowing which concentration could cause adverse effects. The results from EF showed that As and Pb were significantly enriched. When using EF, the grain-size effects on chemical data are reduced using Sc as a particle-size proxy element, and hence it would be possible to deduce the real trends rather than those superimposed by grain size effects (UNEP, 1995). By taking into account a normalizer element in the mathematical formulation, it is possible to evaluate if there is removal (EF < 1 — levels below the reference values) or introduction (EF > 1 — levels above reference values) and how many times above/below the reference level these elements could be found on a sample. Thus, EF presents an advantage, providing an insight into the occurrence of heavy metals in the environment.

A comparison with other estuaries around the world was made and it is given in Table 6. Some locations showed higher levels, as reported by Ghani et al. (2013) and Muniz et al. (2015) when compared to those found in this present study. Even being a port area, Sá et al. (2006) at the Paranaguá Port presented the lowest values from all port studies. Bryan and Langston (1992) observed extremely high levels of metals next to the Mylor Port, at the Restromguet Creek Estuary (UK) when compared with this study. Comparing estuaries, Diop et al. (2015) reported considerably high values, except for Zn at the Saint Louis Estuary (Senegal). Wang et al. (2015) found similar EF values at the Pearl River Estuary.

High metal concentration does not necessarily indicate contamination. Therefore, with only the information of total metal concentration, one cannot predict whether the element has a natural or an anthropogenic source. By analyzing the EFs, from the levels of metals and comparing the EFs to the quality guidelines, this study suggests that Bertioga Channel presents pristine conditions. However, the regions around the Santos Port and the Cubatão Industrial Complex showed minimal to significant enrichment for some elements. These low contamination levels might be from the severe restrictions imposed since 1984.

2. Conclusions

The main purpose of this study was to apply the two types of sediment quality index to assess heavy metal contamination in the Santos São Vicente Estuary. Results revealed that even with all the stress this system undergoes, most of the analyzed heavy metals did not show high contamination levels, considering the results gathered with SQG and EF, perhaps due to the decrease in non-treated sewage release. Nevertheless, potentially polluting activities are of concern as the values converge to the regions close to the intense urbanized areas and

Table 6
Comparison of metal concentration (C) in superficial sediments ($mg \cdot kg^{-1}$) and enrichment factor (EF) with other studies in the world.

Site	Type	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Study
Eastern Harbor, Egypt	C	4.01–16.21	NA	3.80–129.20	NA	1.30–112.09	2.90–206.89	Ghani et al. (2013)
	EF	13.32–73.34	NA	3.56–64.36	NA	3.24–139.14	3.41–37.27	
Montevideo Harbor, Uruguay	C	NA	35.97–145.83	51.26–243.39	21.81–28.42	17.45–180.22	102.23–508.70	Muniz et al. (2015)
Paranaguá Port, Brazil	C	<0.001–5.9	5.05–40.50	0.10–4.47	<0.1–58.5	<0.001–0.4	<0.4–44.1	Sá et al. (2006)
Estuaries of United Kingdom	C	6.4–1740	24–207	7.0–2398	17–58	20–2753	59–2821	Bryan and Langston (1992)
Saint Louis Estuary, Senegal	C	NA	47.8–105	21.8–121	8.24–27.6	63.9–1308	8.98–88.5	Diop et al. (2015)
Pearl River Estuary, China	EF	1–2.57	0.89–1.33	1.96–20.38	0.82–1.18	1.02–1.18	0.91–2.42	Wang et al. (2015)
Santos-São Vicente Estuary	C	0.29–14.74	2.75–40.23	0.70–30.73	0.94–19.27	1.29–49.19	5.81–133.64	This study
	EF	0.65–9.53	0.59–1.99	0.61–4.57	0.69–1.91	0.93–7.30	1.12–3.93	

NA: not available.

industrial parks. Therefore, environmental monitoring must be conducted continuously, paying close attention to the sources of heavy metals.

Acknowledgments

Financial support for this study was mainly provided by FAPESP (no. 2009/01211-0 and no. 2011/50581-4), Oceanographic Institute of University of São Paulo (IOUSP), and Laboratory of Inorganic Marine Chemistry (LaQiMar).

References

Bordon, I.C.A.C., Sarkis, J.E.S., Gobbato, G.M., Hortellani, M.A., Peixoto, C., 2011. Metal concentration in sediments from the Santos Estuarine System: a Recent Assessment. J. Braz. Chem. Soc. 22 (10), 1858–1865.

Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992. Bioavailability, accumulation, and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environ. Pollut. 76, 89–131. http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(92)90099-V.

Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Leo, A., Maci, A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). Mar. Chem. 99, 227–235. http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.009.

Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A., 2003. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. Mar. Pollut. Bull. 46, 1420–1433. http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00288-1.

Caeiro, S., Costa, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. Ecol. Indic. 5, 151–169. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2005.02.001.

CBH-BS (Comitê da Bacia Hidrográfica da Baixada Santista), 2011. Relatório de situação: recursos hídricos da Baixada Santista. Available at: http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/RELATORIO/CRH/CBH-BS/1573/rs%202011%20cbh-bs%20versao%20final.pdf.

Chakraborty, P., Ramteke, D., Chakraborty, S., Nath, B.N., 2014. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments aroud India — an assessment. Mar. Pollut. Bull. 78, 15–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.044.

CODESP (Companhia Docas do estado de São Paulo), 2011. Porto de Santos: Relatório anual 2011. Available at: http://201.33.127.41/down/relatorio/Relatorio2011.pdf.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n.454, 2012,. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Available at: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693 (de 01 de novembro de).

Dias, M.I., Prudêncio, M.I., 2008. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. Microchem. J. 88, 136–141. http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2007.11.009.

Diop, C., Dewaelé, D., Cazier, F., Diouf, A., Ouddane, B., 2015. Assessment of trace metals contamination levels, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa. Chemosphere 138, 980–987. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.041.

Filho, F.J., Lacerda, L.D., Marins, R.V., Aguiar, J.E., Peres, T.F., 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. Mar. Pollut. Bull. 91 (2), 424–428. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.022.

Ghani, A.S., Zokm, G., Shobier, A., Othman, T., Shreadah, M., 2013. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Egypt. J. Aquat. Res. 39, 1–12. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2013.03.001.

Gonçalves, C., Figueira, R.C.L., Sartoretto, J.R., Salaroli, A.B., Kim, B.S.M., Mahiques, M.M., 2013. Evaluation of anthropic influences in an estuarine system of Southeastern Brazilian Coast by applying enrichment factors. E3S Web of Conferences 1:32010 http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130132010.

Harari, J., Mesquita, A.R., Marone, E., França, C.A.S., Camargo, R., 1990. Technical report of the project flow measurements in the Bay of Santos. FUNDESPA (50 pp.).

Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Mamun, M.H., Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. Ecol. Indic. 48, 282–291. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016.

Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K., Namiesnik, J., 2011. Bioaccumulation of metals in tissues marine animals, part I: the role and impact of heavy metals on organisms. Pol. J. Environm. Stud. 20 (5) 117–112.

Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. J. Asian Earth Sci. 73, 87–94. http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.04.014.

Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. J. Environ. Monit. 4, 109–115. http://dx.doi.org/10.1039/B108102K.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ. Manag. 19 (1), 81–97. http://dx.doi.org/10.1007/BF02472006.

Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., Machado, W., 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Quím. Nova 29, 256–263. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000200016.

Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O., Zourarah, B., 2015. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. Ecol. Indic. 48, 616–626. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.09.034.

MacDonald, D.D., Carr, S., Calder, F.D., Long, E.D., Ingersoll, C.G., 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. Ecotoxicology 5, 253–278. http://dx.doi.org/10.1007/BF00118995.

MacGranahan, G., Balk, C., Anderson, B., 2008. Risks of climate change for urban settlements in low elevation coastal zones. In: Martine, G., MacGranahan, G., Montgomery, M., Fernández-Castilla, R. (Eds.), The New Global Frontier: Urbanization, Poverty and Environment in the 21st Century. Earthscan, United Kingdom (London), pp. 165–182.

Mirlean, N., Medeanic, S., Garcia, F.A., Travassos, M.P., Baisch, P., 2012. Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. Cont. Shelf Res. 35, 129–136. http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2012.01.006.

Muniz, P., Venturini, N., Martins, C.C., Munshi, A.B., García-Rodriguez, F., Brugnoli, E., Dauner, A.L.L., Bícego, M.C., García-Alonso, J., 2015. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): a 12-year comparison. Braz. J. Oceanogr. 63 (3), 311–330. http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592015088506303.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: the effects of scale. Appl. Geochem. 1147–1167 http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.013.

Sá, F., Machado, E.C., Angulo, R.J., Veiga, F.A., Brandini, N., 2006. Arsenic and heavy metals in sediments near Paranaguá Port, Southern Brazil. J. Coast. Res. Spec. Issue 39, 1066–1068.

Singh, M., Müller, G., Singh, I.B., 2002. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. Water Air Soil Pollut. 141, 25–54. http://dx.doi.org/10.1023/A:1021339917643.

Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Cases Solutions 39 (6), 611–627. http://dx.doi.org/10.1007/s002540050473.

Szefer, P., Kusak, A., Szefer, K., Glasby, G.P., Jankowska, H., Wolowicz, M., Ali, A.A., 1998. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. Appl. Geochem. 13, 293–304. http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00098-X.

Tessler, M.G., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Fukomoto, M.M., Ciapina, E.M.P., 2006. 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 (Available at: http://siaiacad09.univali.br/ics2004/arquivos/144_tessler.pdf).

Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. Helgoländer Meeresun. 33 (1–4), 566–575. http://dx.doi.org/10.1007/BF02414780.

UNEP (United Nations Environment Programme), 1995. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 63 (February).

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2. Available at: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf (December, 1996).

Wang, Z.-H., Feng, J., Nie, X.-P., 2015. Recent environmental changes reflected by metals and biogenic elements in sediments from the Guishan Island, the Pearl River Estuary, China. Estuar. Coast. Shelf Sci. 164, 493–505. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2015.08.002.

Xia, P., Meng, X., Feng, A., Yin, P., Zhang, J., Wang, X., 2012. Geochemical characteristics of heavy metals in coastal sediments from the northern Beibu Gulf (SW China): the background levels and recent contamination. Environ. Earth Sci. 66, 1337–1344. http://dx.doi.org/10.1007/s12665-011-1343-y.

Zhuang, W., Gao, X., 2014. Assessment of heavy metal impact on sediment quality of the Xiaoqinghe estuary in the coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: inconsistency between two commonly used criteria. Mar. Pollut. Bull. 83, 352–357. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.039.

Chemosphere 166 (2017) 372–379

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Use of a chemometric tool to establish the regional background and assess trace metal enrichment at Baixada Santista – southeastern Brazil

Bianca Sung Mi Kim*, José Lourenço Friedmann Angeli, Paulo Alves de Lima Ferreira, Juliê Rosemberg Sartoretto, Carolina Miyoshi, Michel Michaelovich de Mahiques, Rubens Cesar Lopes Figueira

Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (IOUSP), Pça. Do Oceanográfico, 191, Butantã, SP 05508 120 Brazil

HIGHLIGHTS

- The background values were calculated using Prediction interval.
- Enrichment Factor was calculated without reference value.
- Prediction interval is a good tool on evaluations of trace metal contamination.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 June 2016
Received in revised form
15 September 2016
Accepted 26 September 2016

Handling Editor: Martine Leermakers

Keywords:
Enrichment factor
Background values
Heavy metal

ABSTRACT

The trace metals in sediments consist of two components, anthropogenic and lithogenic or natural, which can cause misinterpretations for what actually exists in sediments. Normally, to investigate trace metal background levels, indices are applied in order to normalize the values and reduce natural variability, but it is well known that using the average shale or crust content is not the best choice and vertical sediment profiles are not always available. The purpose of this study is to use a prediction interval to assess metal enrichment without a reference level and to assess a regional background level using the same tool. The levels of eight elements were submitted to a partial digestion technique and analyzed by ICP-OES. The enrichment factor results suggested that using background values from the prediction interval and using values from vertical sediment profiles yield statistically similar results. Furthermore, the background equations present more realistic data than other methods because they consider the mud content of the samples. Thus, a prediction interval can be a useful tool to establish a regional background and assess trace metal enrichment.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Environmental changes are not only driven by a variety of natural forces but also by human impact. The interaction of both forces induces complex processes with effects on the environmental system. The environmental change can be reconstructed from natural archives such as, lake, fluvial and coastal sediments. However, it is difficult to distinguish to what extent natural, as opposed to human forcing, is responsible for the observed changes (Kalis et al., 2003). Trace metals can be found in soils and sediments without human impact, having concentrations derived from rock weathering. These natural concentrations are commonly called "background levels" in environmental studies (Hernández-Crespo and Martín, 2015).

To investigate the source of these trace metals, many approaches such as average shale and crust content (e.g., Al Rashdi et al., 2015; Grygar et al., 2013; Ma et al., 2016; Nerm et al., 2016) and pre-industrial levels from sediment cores (e.g., Gredilla et al., 2015; Islam et al., 2015; Kim et al., 2016) have been used to determine the geochemical background in order to reduce natural variability. Thus, to assess trace metal contamination, it is important to use an accurate reference level, although it is well known that sediment

* Corresponding author.
E-mail address: bianca.kim@usp.br (B.S.M. Kim).

http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.132
0045-6535/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

cores are not always available, and it is difficult to use mean crust values because these values do not take into account local geological features (Jiang et al., 2013).

There are different methods to assess a baseline level in order to separate the background concentration from the anthropogenic source. One consists of empirical and geochemical analysis and takes into account historical and contemporary aspects, while another uses statistical tools and spatial analysis (Hernández-Crespo and Martín, 2015). Although the first method is frequent in previous studies, nowadays the second one becomes increasingly used (e. g., Guan et al., 2016; Hernández-Crespo and Martín, 2015; Lu et al., 2012).

Variation in trace metal concentration could be explained by the sorption onto organic matter, minerals and Fe/Mn oxides which are elevated in fine-grained sediments due to the formation of surface coating (Ho et al., 2010; Song et al., 2014). Thus, metal concentration would be higher in the mud fraction than sand fraction owing to the difference in the specific surface area (Fukue et al., 2006; Song et al., 2014). Once, trace metal concentrations are mainly controlled by grain size, this might make assessment difficult as well. In the study of trace metals in sediments, it is necessary to reduce or eliminate grain size effects in order to reduce the real trends rather than those superimposed by grain size (UNEP, 1995). Normally, geochemical procedures are carried using conservative elements such as Sc, Al, Fe, V and Li to reduce the natural effects of grain size (e.g., Lin et al., 2008; Pang et al., 2015; Wang et al., 2015). The constituent chosen for this purpose should be a particle size proxy, lithogenic, conservative,and its concentration should not be anthropogenically altered, meaning that their ratios remain relatively constant in the crust (Elkady et al., 2015; Herut and Sandler, 2006; Wang et al., 2015)

The Baixada Santista is located at the Santos and São Vicente Complex Estuarine System, which consists of a coastal plain estuary that is slightly stratified. It is composed of tidal flats and a fluvial system that flows to plains covered with mangrove forests (Rossi, 1999). This estuary is of significant economic importance because it comprises the largest harbor of South America as well as the most important industrial complex (Cubatão Industrial Complex) of Brazil. It is also characterized as a location where mangrove areas coexist, over the years, with human activities such as dredging operations, industries and tourism (Buruaem et al., 2013; Cesar et al., 2014; Kim et al., 2016).

Considering the issue on assessing baseline values on trace metal contamination studies, the objectives of this study are: (a) to develop a new approach that establish a regional background (b) compare the proposed background values with sediment cores of previous works in the region and, (c) assess trace metal enrichment in superficial sediments of the Baixada Santista, São Paulo, Brazil.

2. Material and methods

2.1. Study area and sampling

Baixada Santista is located in the southeastern part of Brazil between 23.85°S and 46.50°W and 24°S and 46.10°W. It can be divided into two areas, Santos and São Vicente Estuary, and is characterized by the presence of contamination sources and the Bertioga Channel, which is considered a pristine environment. The deposition of sediments results from a continental influence such as freshwater drainage and erosion of a region characterized by the presence of granites, migmatites, quartz and alkaline rocks and from marine influences such as hydrodynamic processes controlled by tidal currents and continental shelf erosion (Buruaem et al., 2013; Fukumoto et al., 2006). The system is mainly influenced by semi-diurnal tides with average amplitudes of 0.27 m at quadrature and 1.23 m at syzygy, where the principal tidal components have significant amplitude gradients to the western part and toward the shallow internal regions of Santos and São Vicente Estuary (Harari and De camargo, 2003).

A total of 257 superficial sediment samples (Fig. 1), were collected using the Van Veen grab technique transferred to polyethylene containers and transported to the laboratory. The freeze-dried samples were homogenized to ensure quality and reliability since a subsample must be representative of the whole sample.

2.2. Analytical procedures and quality control

A partial digestion technique was performed according to the method SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996), which consists of strong acid digestion, using HNO_3 and HCl, that dissolves almost all elements that could be environmentally available. By design, elements bound in silicate structures are not normally dissolved by this method because they are not usually mobile in the environment. A total of eight trace metals (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, V and Zn) were investigated using inductively coupled plasma optical spectrometry (ICP-OES).

The accuracy and precision of the method were checked using a certified reference material (SS-2) from EnvironMAT™ CRM SPC Science. All results were within the recommend range of USEPA (1996), that is, between 75% and 125%.

Since trace metal concentrations would be higher in clay than in sandy sediments because of their specific surface, grain size analysis (<63 μm) was conducted for all samples through wet sieving using a 63 μm mesh sieve.

2.3. Background enrichment indices

The enrichment factor (EF), which was first defined by Zoller et al. (1974), is an effective tool to evaluate the enrichment of a sample compared to their background values (Equation (1)). When using EF, the grain size effects are minimized by adding a normalizer as a proxy of grain size, which could be any element associated with clay minerals, such as Al, Fe, Sc, V or Li.

$$EF = \frac{(M/X)_{sample}}{(M/X)_{Background}} \quad (1)$$

where M is the level of the studied trace metal and X is the level a normalizer element. For this study, Sc and V from pre-industrial samples taken from Gonçalves et al. (2013) and from Prediction Interval were used. Both elements were chosen because there are no interfering elements and are well detected above the quantification limit.

According to Sutherland (2000), there is no accepted pollution ranking or categorization for the degree of pollution based on EF, so a preliminary categorization system was proposed:

- EF < 2 represents a depletion to minimal enrichment suggestive of no or minimal pollution
- 2 < EF < 5 represents moderate enrichment suggestive of moderate pollution
- 5 < EF < 20 represents significant enrichment suggestive of significant pollution signal
- 20 < EF < 40 represents very highly enriched sample suggesting a very strong pollution signal
- EF > 40 represents extremely enriched sediments suggestive of an extreme pollution signal.

The prediction interval (PI) is an estimate of an interval in which

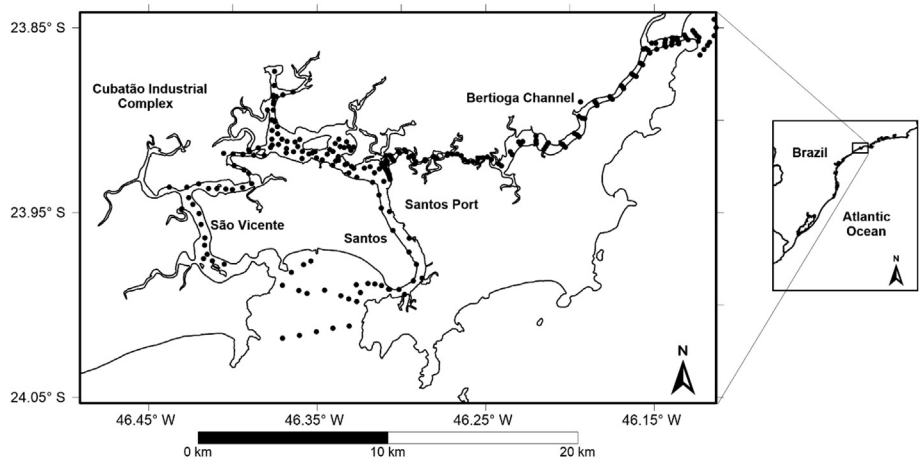


Fig. 1. Baixada Santista with sampling stations.

future observations would fall within 95% of probability given what has already been observed. The proposed PI graph construction method is provided below.

1. A significant number of samples should be collected because in statistics a higher number of samples would lower the bias.
2. The observed concentrations of the trace metal M and the normalizer element (Sc) were used to create a plot of [M] *vs* [Sc] for all samples. If the two elements show a good correlation, this means that this relationship reached the natural proportion that could represent the regional metal background.
3. A linear regression curve was generated ($p < 0.05$) to obtain the predict value $\hat{y} = b_1 + b_0 \cdot x_0$. Thus, the estimated y would lie in the range $\hat{y} - E < y < \hat{y} + E$, where E represents the margin of error and can be calculated by

$$E = t_c{*}SE{*}\sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{n{*}(x_0 - \overline{x})^2}{n{*}(\sum x^2) - (\sum x)^2}} \quad (2)$$

$$SE = \sqrt{\frac{(\sum y^2) - b_0{*}(\sum y) - b_1{*}(\sum xy)}{n-2}} \quad (3)$$

where SE represents the standard error of the prediction (i.e., the dispersion about the regression line).

4. After calculating E, the equations $\hat{y} - E$ and $\hat{y} + E$ were plotted for all samples, representing the PI.
5. Samples above the upper curve of PI were considered enriched in this study area and samples between both curves were considered the regional metal background.

To use a parametric statistic, all data should show normal distribution and the outliers should be removed, but to use PI in contamination studies such as trace metal enrichment, these premises could not be followed. In this case, PI would present the information of enriched samples taking into consideration all available data, since background levels may change from place to place.

3. Results and discussion

The distribution of mud content can be found in Fig. 2 and the levels of metals are provided in Table 1. Of all of the samples, 74 presented 0–25% mud content. These were located within the northeastern part of Bertioga Channel and at the western part of Santos and São Vicente Estuary, including Santos Bay. The rest of the samples were heterogeneously distributed throughout the estuary, with intervals of both 25–50% and 50–70% (47 samples each) and 89 samples presenting 75–100% mud, mainly at the inner part of the estuary including Santos Port' channel and upper estuary (Fig. 2). This mud distribution suggests that the contamination might not be spatially distributed mainly by the source because the trace metal content could vary as a function of grain fraction.

During recent decades, many studies have focused on the determination of background levels (e.g., Hernández-Crespo and Martín, 2015; Lu et al., 2012; Fukue et al., 2006). In this study, the background level of each metal is defined by an equation taking into consideration the levels of Sc because it is a normalizer element that is associated with clay minerals and does not have human source; moreover it is well correlated ($r^2 = 0.75$; $p < 0.05$) with the content of <0.063 mm (UNEP, 1995).

To verify that the equation would be well fitted for this proposal, the prediction interval and regression line of vanadium were plotted because they have similar features and are well correlated with those of Sc ($p < 0.05$); therefore, V is a useful normalizer element (Carvalho et al., 2002). The relationship between Sc and V are given in Fig. 3 ($[V]_{bg} = \hat{y} \pm 2.84$). The equation of the regression line applied to all values of Santos and São Vicente Estuary was compared to each V level calculated using a T-test. The results show that there is no significant difference between those values ($p > 0.05$), suggesting that V is a good normalizer element, and the equation is well fitted to calculate background concentrations.

To calculate the background equation for other elements, all outliers located outside the prediction interval curve from each element were removed, and the regression curve was adjusted to the new values. Each element then presents an error defined by the prediction interval. Thus, the correlation of the elements with Sc would be continuously statistically significant ($p < 0.05$) and stronger than before removing the data. The equations with the associated error of each element are given in Table 2.

In order to verify if the background equations would fit to environmental studies, we made a comparison with the calculated EF and from sediment cores previously described (Gonçalves et al., 2013). Using background values from Table 2 and pre-industrial levels from the sediment cores, the EF was calculated using V as a normalizer and then compared using a T-test (Table 3). Most of the elements did not present statistically significant differences ($p > 0.05$), suggesting that using background equations from PI provides the same results as analyzing sediment cores.

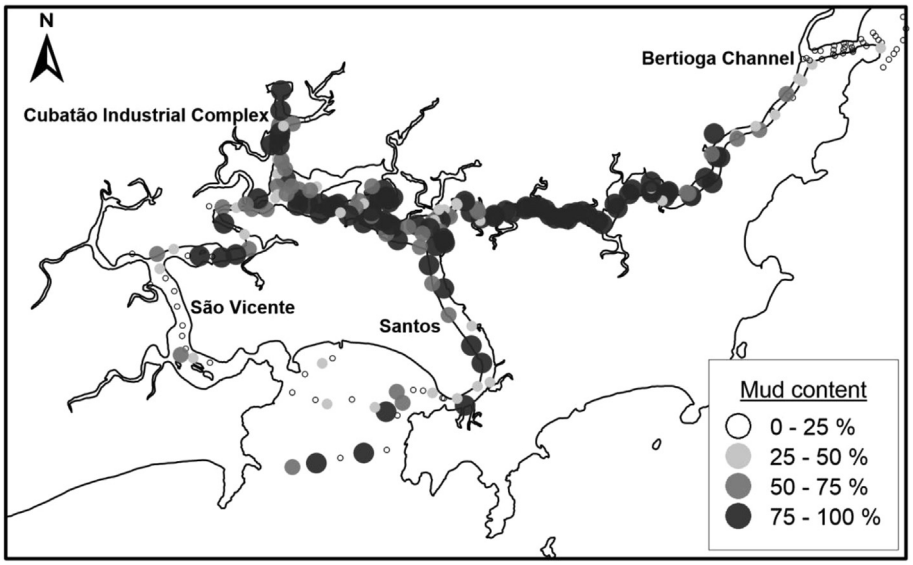


Fig. 2. Distribution of mud content at Baixada Santista.

Table 1
Mean, median, Standard deviation (SD) and range (mg kg^{-1}) of heavy metal concentration.

Element	Concentration (mg kg^{-1})			
	Mean ± SD	Median	SD	Range
As	7.25	7.44	2.92	0.29–14.74
Cr	18.95	20.25	9.39	2.75–40.41
Cu	10.20	9.01	7.62	0.70–48.94
Ni	7.80	8.26	3.99	0.94–19.27
Pb	12.11	10.94	8.15	1.29–54.36
Sc	3.07	3.25	1.58	0.31–6.07
V	21.19	23.13	9.50	2.28–43.42
Zn	56.72	46.98	59.22	5.81–740.32

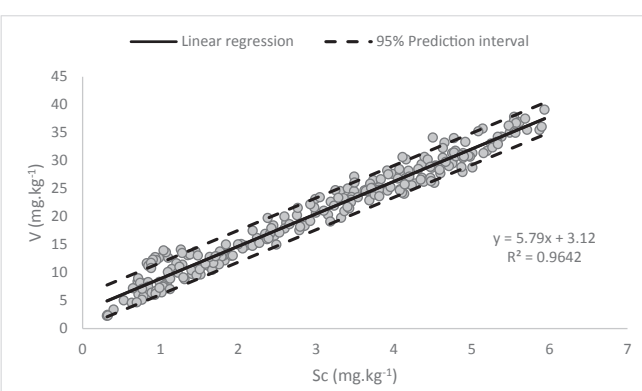


Fig. 3. Prediction interval and regression line for V x Sc.

A comparison with methods that are widely used to establish a background value was made (Table 4). The boxplot method uses the upper inner fence (75th percentile) and the lower inner fence (25th percentile), and the relative cumulative frequency curve method uses a logarithmic scale graph. The background values were calculated for both methods, and the values are quite different from each other and from the mean crust levels given by Wedepohl (1995). These differences could be attributed to the statistics and the distribution of the samples; that is, the boxplot could

Table 2
Background equations with Pearson correlation (r^2) and associated error.

Element	Equation
As	$\hat{y} = 1.68 \times x + 1.29$ ($r^2 = 0.87$; $p < 0.05$) $[As]_{bg} = \hat{y} \pm 1.64$
Cr	$\hat{y} = 5.66 \times x + 1.47$ ($r^2 = 0.94$; $p < 0.05$) $[Cr]_{bg} = \hat{y} \pm 3.49$
Cu	$\hat{y} = 3.93 \times x - 1.75$ ($r^2 = 0.87$; $p < 0.05$) $[Cu]_{bg} = \hat{y} \pm 3.75$
Ni	$\hat{y} = 2.30 \times x + 0.33$ ($r^2 = 0.92$; $p < 0.05$) $[Ni]_{bg} = \hat{y} \pm 1.73$
Pb	$\hat{y} = 3.57 \times x + 0.19$ ($r^2 = 0.92$; $p < 0.05$) $[Pb]_{bg} = \hat{y} \pm 2.69$
Zn	$\hat{y} = 14.34 \times x + 3.03$ ($r^2 = 0.88$; $p < 0.05$) $[Zn]_{bg} = \hat{y} \pm 13.54$

Table 3
Mean ± Standard deviation of Enrichment Factors calculated with background values from sediment cores and prediction interval and theirs p-value from T-test.

Element	Sediment cores	Prediction interval	T-test
As	1.14 ± 0.68	1.23 ± 0.71	$p > 0.05$
Cr	0.94 ± 0.55	1.05 ± 0.59	$p = 0.048$
Cu	1.59 ± 1,31	1.35 ± 4.10	$p > 0.05$
Ni	1.12 ± 0,72	1.11 ± 0.68	$p > 0.05$
Pb	1.49 ± 1.03	1.64 ± 1.91	$p > 0.05$
Zn	1.68 ± 1,39	1.47 ± 1.48	$p > 0.05$

overestimate or underestimate the result due to the bias of the results. If the sampling was made only on contaminated site, the background would increase, or if the samples were sandy, the levels would decrease. The relative cumulative frequency curve will give the value through the bend on the curve, which suggests a positive geochemical anomaly (Rodríguez et al., 2006). Normally, statistical methods take into account all available data used in the study and may be a good representation of the sediment signature from a specific area. Like mean crust values, these methods create a unique value, simplifying the study, however they do not solve the grain fraction issue.

Furthermore, the PI could be useful to study trace metal

Table 4
Comparison between background values taken from boxplot method and relative cumulative frequency curve.

Element	Boxplot[a]	Relative cumulative frequency curve[b]	Upper continental crust (sedimentary data)[c]
As	6.65	2.70	2
Cr	17.58	13.34	35
Cu	8.37	5.22	14
Ni	7.00	3.80	19
Pb	10.48	6.26	17
Zn	41.59	74.67	52

[a] Rodriguez et al. (2006).
[b] Lepeltier (1969); Matschullat et al. (2000).
[c] Wedepohl (1995).

Table 5
Mean ± Standard deviation (SD) and range (mg kg^{-1}) calculated Enrichment Factor with Sc as normalizer at Baixada Santista.

Element	Enrichment factor	
	Mean ± SD	Range
As	1.94 ± 1.46	0.01–0.90
Cr	1.13 ± 0.19	0.04–0.67
Cu	2.91 ± 1.31	0.06–4.32
Ni	1.33 ± 0.40	0.04–0.90
Pb	2.23 ± 0.94	0.06–2.84
Zn	2.84 ± 1.70	0.08–10.89

contamination without assessing a reference level. To compare those values, the EF was calculated in a sediment core using Sc as a normalizer. The levels of EF are given in Table 5. The major EFs of all trace metals presented minimal to moderate enrichment, but at some points, especially for As, Cu, Pb and Zn, the EF showed significant enrichment at the northeastern part of Bertioga Channel for As and near the industrial complex of Cubatão for the rest of the elements (Figs. 4–9).

To validate the potential of the prediction interval on assessing trace metal enrichment, Figs. 4–9 provide a visual comparison between the PI with EF. The same samples located above PI curve are located in the map as black stars. Most of the enriched samples from the EF are the same as PI, proving that this method could be used to evaluate which samples are enriched without knowing the background values, even though the PI method would not present the intensity of the enrichment, as with EF.

Calculating background values from different methods could give different results too. A critical overview of three different methods is given in Table 6. Sediment cores provide the best result because they are collected at the same area that represents the same geomorphological, hydrodynamic pattern. In addition, the study can be performed with a small number of samples, but the cores are rarely available. Mean crust values should be used with caution because the material is not always derived from the same rock, and the same methodology is not always used to assess the

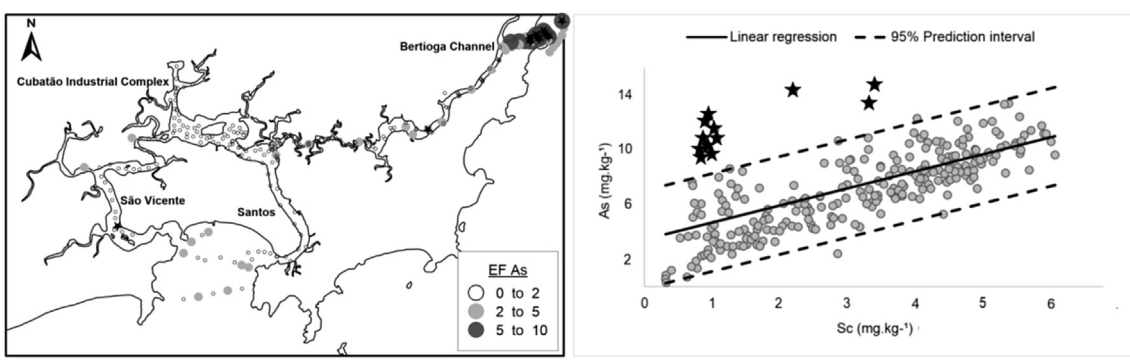


Fig. 4. Comparison between enrichment factor and prediction interval of As. Black stars indicate enriched samples.

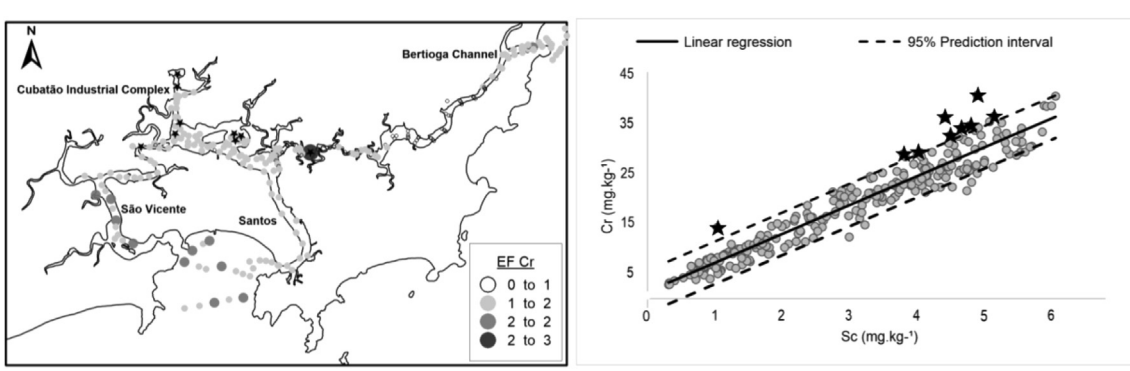


Fig. 5. Comparison between enrichment factor and prediction interval of Cr. Black stars indicate enriched samples.

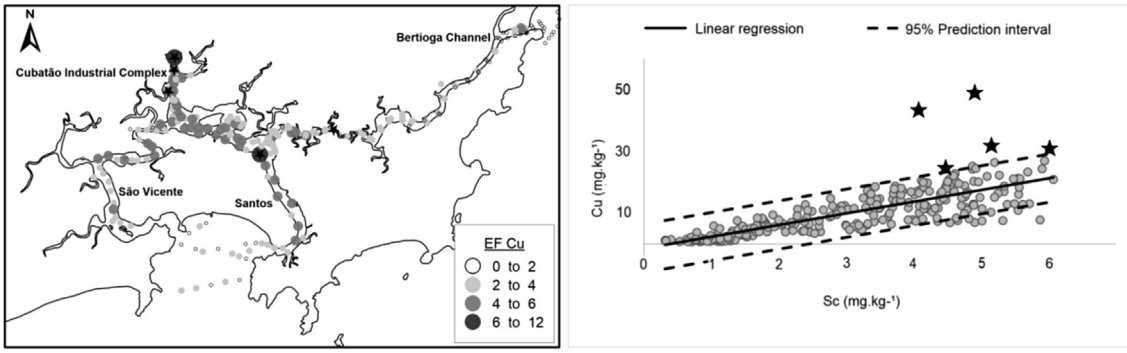


Fig. 6. Comparison between enrichment factor and prediction interval of Cu. Black stars indicate enriched samples.

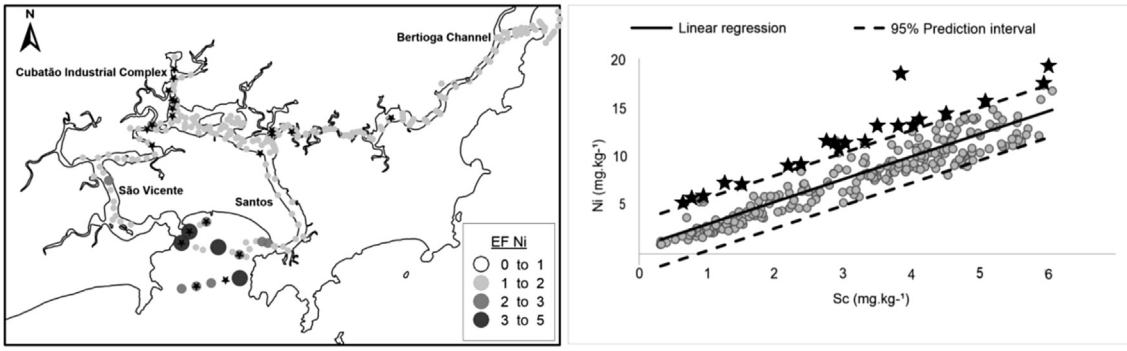


Fig. 7. Comparison between enrichment factor and prediction interval of Ni. Black stars indicate enriched samples.

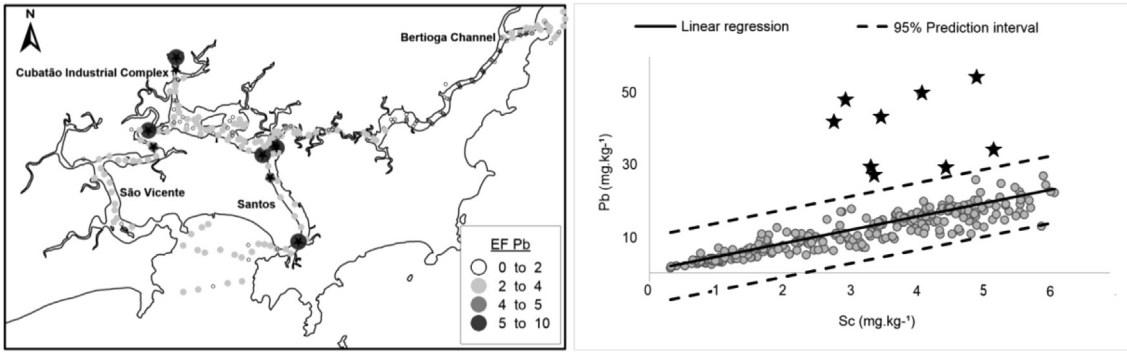


Fig. 8. Comparison between enrichment factor and prediction interval of Pb. Black stars indicate enriched samples.

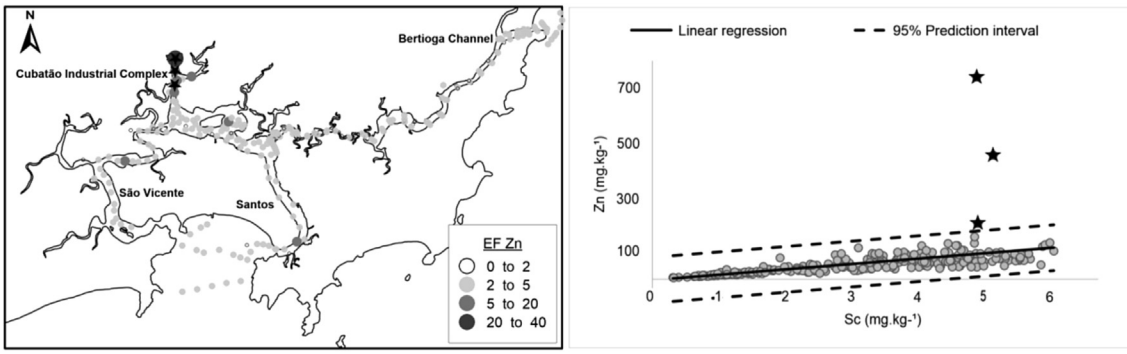


Fig. 9. Comparison between enrichment factor and prediction interval of Zn. Black stars indicate enriched samples.

Table 6
Features of different methods of using background values.

Features	Mean crust levels	Sediment cores	Statistical methods
Natural variability	–	X	X
Regional geological propriety	–	X	X
Reduced cost	X	–	X
Advanced mathematical/statistics skill	–	–	X
Few number of samples	X	X	–
Lower time spent	X	–	–

concentration. It is, however, an easy and quick way to assess a background value and does not require a large number of samples, but it is worth mentioning again that the grain size varies as function of local hydrodynamics, which means that the contamination may not be distributed by the distance from the source, but with the fine fraction. As a consequence, it is still important to consider this issue for background values as well; when using mean crust levels, this is not option. Using statistical methods, especially PI, it is important to collect a large number of samples; this may increase the cost and time for data collection, but using PI, the results may give similar conclusions as using vertical profiles.

4. Conclusions

To study heavy metal contaminations, it is essential to assess a reference level, and there are a range of methods to accomplish this task. This study shows that a prediction interval is a useful tool for the determination of a regional background and even for studying heavy metal enrichment without a reference level. The results of trace metal enrichment presented and the comparisons between different ways to calculate levels of background and enrichment using baseline values and PI indicate that this tool may aid the scientific community when assessing heavy metal contamination when sediment cores are not available because it can improve studies by providing the most realistic data while taking into consideration geochemical proprieties, especially grain size and natural variability.

Acknowledgement

Financial support for this study mainly came from FAPESP (n° 2009/01211-0 and n° 2011/50581-4) Oceanographic Institute of University of São Paulo (IOUSP) and Laboratory of Inorganic Marine Chemistry (LaQiMar).

References

Al Rashdi, S., Arabi, A.A., Howari, F.M., Siad, A., 2015. Distribution of heavy metals in the coastal area of Abu Dhabi in the United Arab Emirates. Mar. Pollut. Bull. 97 (1–2), 494–498. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.052.

Buruaem, L.M., Castro, I.B., de Hortellani, M.A., Taniguchi, S., Fillmann, G., Sasaki, S.T., Petti, M.A.V., Sarkis, J.E.S., Bícego, M.C., Maranho, L.A., Davanso, M.B., Nonato, E.F., Cesar, A., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2013. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente estuarine system, southern Brazil. Estuar. Coast. Shelf Sci. 130, 179–189. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.006.

Carvalho, A.C., Schropp, S.J., Sloane, G.M., Biernacki, T.P., Seal, T.L., 2002. Development of an Interpretive Tool for Assessment of Metal Enrichment in Florida Freshwater Sediment. Tallahasse, Florida.

Cesar, A., Lia, L.R.B., Pereira, C.D.S., Santos, A.R., Cortez, F.S., Choueri, R.B., de Orte, M.R., Rachid, B.R.F., 2014. Environmental assessment of dredged sediment in the major Latin American seaport (Santos, São Paulo-Brazil): an integrated approach. Sci. Total Environ. 497–498, 679–687. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.037.

Elkady, A.A., Sweet, S.T., Wade, T.L., Klein, A.G., 2015. Distribution and assessment of heavy metals in the aquatic environment of Lake Manzala. Egypt. Ecol. Indic. 58, 445–457. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.029.

Fukue, M., Yanai, M., Sato, Y., Fujikawa, T., Furukawa, Y., Tani, S., 2006. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. J. Hazard. Mater 136 (SI), 111–119. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.020.

Fukumoto, M.M., Mahiques, M.M., Tessler, M.G., 2006. Bottom faciology and sediment transport in Santos bay, southeastern Brazil. J. Coast. Res. SI 39, 1737–1740.

Gonçalves, C., Figueira, R.C.L., Sartoretto, J.R., Salaroli, A.B., Ribeiro, A.P., Ferreira, P.A.L., Mahiques, M.M., 2013. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga Channel, southeastern Brazil. Braz. J. Oceanogr. 61 (2), 149–160. http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592013000200007.

Gredilla, A., Stoichev, T., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Rodriguez-Iruretagoiena, A., de Morais, P., Arana, G., de Diego, A., Madariaga, J.M., 2015. Spatial distribution of some trace and major elements in sediments of the Cávado estuary (Esposende, Portugal. Mar. Pollut. Bull. 99 (1–2), 305–311. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.040.

Grygar, T.M., Nováková, T., Bábek, O., Elznicová, J., Vadinová, N., 2013. Robust assessment of moderate heavy metal contamination levels in floodplain sediments: a case study on the Jizera River. Czech Repub. Sci. Total Environ. 452–453, 233–245. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.085.

Guan, Q., Wang, L., Pan, B., Guan, W., Sun, X., Cai, A., 2016. Distribution features and controls of heavy metals in surface sediments from the riverbed of the Ningxia-Inner Mongolian reaches, Yellow River, China. Chemosphere 144, 29–42. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.036.

Harari, J., De Camargo, R., 2003. Numerical simulation of the tidal propagation in the coastal region of Santos (Brazil, 24°S 46°W). Cont. Shelf Res. 23 (16), 1597–1613. http://dx.doi.org/10.1016/S0278-4343(03)00143-2.

Hernández-Crespo, C., Martín, M., 2015. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. Catena 133, 206–214. http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.013.

Herut, B., Sandler, A., 2006. Normalization Methods for Pollutants in Marine Sediments: Review and Recommendations for the Mediterranean. UNEP/MAP, New York, pp. 1–23.

Ho, H.H., Sewnnen, R., Van Damme, A., 2010. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong harbor, Ha Long Bay, Vietnam. Geol. Belg 13 (1–2), 37–47.

Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M., Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. Ecol. Indic. 48, 282–291. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016.

Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. J. Asian Earth Sci. 73, 87–94. http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.04.014.

Kalis, A.J., Merkt, J., Wunderlich, J., 2003. Environmental changes during the Holocene climatic optimum in central Europe - human impact and natural causes. Quat. Sci. Rev. 22, 33–79.

Kim, B.S.M., Salaroli, A.B., Ferreira, P.A.L., Sartoretto, J.R., Mahiques, M.M., Figueira, R.C.L., 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. Mar. Pollut. Bull. 103, 333–338. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041.

Lepeltier, C., 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. Econ. Geol. 64, 538–550. http://dx.doi.org/10.1007/s002549900084.

Lin, C., He, M., Zhou, Y., Guo, W., Yang, Z., 2008. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Secong Songhua River, China. Environ. Monit. Assess. 137, 329–342. http://dx.doi.org/10.1007/s10661-007-9768-1.

Lu, Z., Cai, M., Wang, J., Yang, H., He, J., 2012. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. Environ. Monit. Assess. 184 (11), 7013–7021. http://dx.doi.org/10.1007/s10661-011-2476-x.

Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X., Liu, Y., 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. Chemosphere 144, 264–272. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.026.

Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background - can we calculate it? Environ. Geol. 39, 990–1000. http://dx.doi.org/10.1007/s002549900084.

Nerm, A.E., El-Said, G.F., Khaled, A., Ragab, S., 2016. Distribution and ecological risk assessment of some heavy metals in coastal surface sediments along the red sea, Egypt. Int. J. Sediment. Res. 31, 164–172. http://dx.doi.org/10.1016/

j.ijsrc.2014.10.001.
Pang, H.-J., Lou, Z.-H., Jin, A.-M., Yan, K.-K., Jiang, Y., Yang, X.-H., Arthur Chen, C.-T., Chen, X.-G., 2015. Contamination, distribution, and sources of heavy metals in the sediments of Andong tidal flat, Hangzhou bay, China. Cont. Shelf Res. 110, 72–84. http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2015.10.002.
Rodríguez, J.G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M.J., Franco, J., Solaun, O., Valencia, V., Zuazo, A., 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive. Sci. Total Environ. 370, 278–293. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.08.035.
Rossi, M., 1999. Fatores formadores da paisagem litorânea: A Bacia do Guaratuba São Paulo – Brasil. Thesis. University of São Paulo, São Paulo, p. 168.
Song, Y., Choi, M.S., Lee, J.Y., Jang, D.J., 2014. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. Sci. Total Environ. 482–483, 80–91. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.068.
Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu. Hawaii. Environ. Geol. 39, 611–627. http://dx.doi.org/10.1007/s002540050473.
UNEP (United Nations Environment Programme), 1995. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Ref. Methods Mar. Pollut. Stud. 63, 85.
USEPA, 1996. Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
Wang, J., Liu, G., Lu, L., Zhang, J., Liu, H., 2015. Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. Catena 129, 30–38. http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.02.008.
Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217–1232.
Zoller, W.H., Gladner, E.S., Duce, R.A., 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. Science 183 (4121), 198–200. http://dx.doi.org/10.1126/science.183.4121.198.