

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICAS DOS  
OCEANOS E DA TERRA – DOT

LEONARDO DA SILVA LIMA

Avaliação da potencial biodisponibilidade de metais traços para diferentes  
compartimentos ecológicos no Sistema Estuarino de Paranaguá, Paraná –  
Brasil.

NITERÓI

2023

LEONARDO DA SILVA LIMA

Avaliação da potencial biodisponibilidade de metais traços para diferentes compartimentos ecológicos no Sistema Estuarino de Paranaguá, Paraná –  
Brasil.

Tese apresentada ao programa de pós-graduação de Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Baptista Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca

NITERÓI

2023

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

L732a Lima, Leonardo da Silva  
AVALIAÇÃO DA POTENCIAL BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇOS  
PARA DIFERENTES COMPARTIMENTOS ECOLÓGICOS NO SISTEMA ESTUARINO  
DE PARANAGUÁ, PARANÁ ? BRASIL. / Leonardo da Silva Lima. -  
2023.  
155 f.: il.

Orientador: José Antonio Baptista Neto.  
Coorientador: Estefan Monteiro Da Fonseca.  
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto  
de Geociências, Niterói, 2023.

1. Metais Traços. 2. Estuário. 3. Bioindicadores. 4.  
Produção intelectual. I. Baptista Neto, José Antonio,  
orientador. II. Monteiro Da Fonseca, Estefan, coorientador.  
III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de  
Geociências. IV. Título.

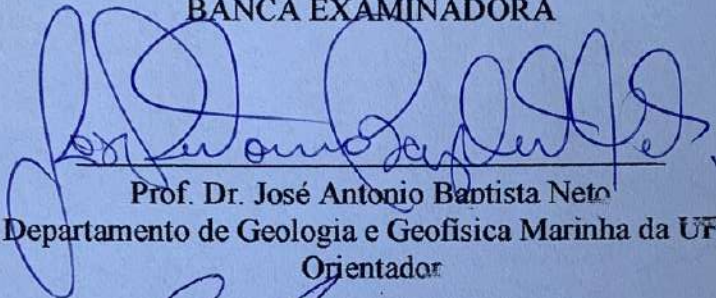
CDD - XXX

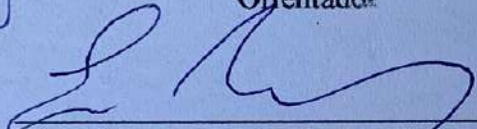
LEONARDO DA SILVA LIMA

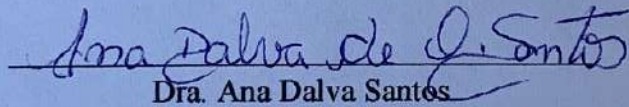
AVALIAÇÃO DA POTENCIAL BIODISPONIBILIDADE DE METAIS  
TRAÇOS PARA DIFERENTES COMPARTIMENTOS ECOLÓGICOS  
NO SISTEMA ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PARANÁ – BRASIL.

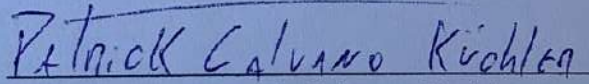
Aprovada em: 31 de março de 2023.

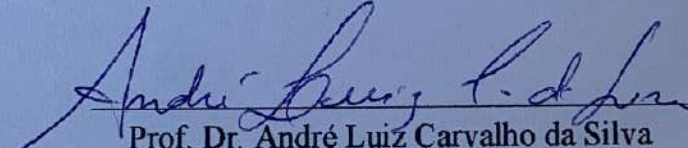
BANCA EXAMINADORA

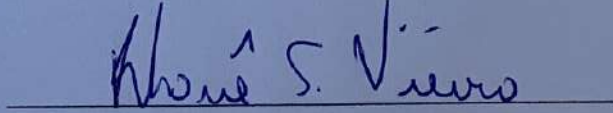
  
Prof. Dr. José Antonio Baptista Neto  
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF  
Orientador

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

  
Dra. Ana Dalva Santos  
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF

  
Prof. Dr. Patrick Calvano Kuchler  
IGEO - Departamento de Geografia Física da UERJ

  
Prof. Dr. André Luiz Carvalho da Silva  
Departamento de Geografia da UERJ

  
Dr. Khauê Vieira  
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Heleno e Carmelita, e ao meu irmão Raphael, por me proporcionarem uma primorosa educação e por todo o apoio em minha jornada na busca por um dos bens mais valiosos de todos, o conhecimento.

De forma muito especial à minha esposa Tatiana Marini por todo suporte e incentivo, pelas palavras de carinho e apoio, por tornarem meus dias mais leves e alegres, pelo cuidado, pelo amor incondicional. Tenho o privilégio de ter na vida pessoas iluminadas que contribuíram muito na minha trajetória e formação.

Ao meu amigo, irmão e orientador de Doutorado, Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca, que a todo instante esteve junto, incentivando, aconselhando e que sempre me dá motivos de ser um arquétipo a ser seguido.

Ao Prof. Dr. José Antonio Baptista Neto, por todo apoio, pelas considerações feitas durante a Qualificação do Doutorado e disponibilidade durante meu Doutorado.

Ao Prof. Dr. Patrick Calvano Kuchler, pelo incentivo, pelas considerações feitas durante a Qualificação do Doutorado e pelas conversas desprentenciosas que sempre acabavam em grandes idéias.

À Jéssica Delgado, uma grande profissional que me auxiliou durante todos esses anos. Meu muito obrigado por todo o apoio, conhecimento compartilhado, e considerações à respeito do Doutorado.

Aos amigos Renan Amorim e Khauê Vieira que me auxiliaram desde as atividades de campo até a reta final. Gratidão por todo conhecimento compartilhado, e considerações à respeito do Doutorado.

Aos amigos Charles Neves, Marcelo Pompermayer e Fabiana Pompermayer pelo carinho, disposição e bom humor nas atividades diárias.

Ao AEQUOR, esse projeto maravilhoso que concede oportunidades à todos aqueles que querem crescer e fazer ciência de verdade.

## **ABREVIATURAS**

<b>Al</b>	Alumínio
<b>As</b>	Arsênio
<b>Ba</b>	Bário
<b>Bi</b>	Bismuto
<b>CCME</b>	Canadian Council of Ministers of the Environment
<b>Cd</b>	Cádmio
<b>CEP</b>	Complexo Estuarino de Paranaguá
<b>Cfa</b>	Clima subtropical úmido com verão quente
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>COPEL</b>	Companhia Paranaense de Energia
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>Fe</b>	Ferro
<b>FOSPAR</b>	Terminal de Fertilizantes no Porto de Paranaguá/PR
<b>Ga</b>	Gálio
<b>HCl</b>	Ácido clorídrico
<b>ICP-MS</b>	Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>mg/Kg</b>	Miligrama por Quilograma
<b>Mn</b>	Manganês
<b>MO</b>	Matéria Orgânica
<b>Ni</b>	Níquel
<b>OD</b>	Oxigênio Dissolvido
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>PEL</b>	Probable effects level
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico

<b>Sc</b>	Escândio
<b>Si</b>	Silício
<b>Sn</b>	Estanho
<b>SQGs</b>	Sediment Quality Guidelines
<b>TCP</b>	Terminal de Container de Paranaguá
<b>TEL</b>	Threshold effect level
<b>Ti</b>	Titânio
<b>Zn</b>	Zinco
<b>Zr</b>	Zircônio

## RESUMO

Os ambientes costeiros apresentam grande importância ecológica, particularmente os estuários por serem essenciais à sobrevivência de muitas espécies pois constituem áreas de refúgio, proteção, reprodução e alimentação para diversos organismos costeiros e marinhos.

Apesar da relevância ambiental os estuários, por serem ambientes mais abrigados favorecem a ocupação e o estabelecimento de atividades econômicas, que acaba sucedendo no crescimento demográfico das áreas situadas no entorno dos estuários. Ademais, nos estuários e áreas adjacentes é comum notarmos a instalação de atividades como aterros, depósitos de lixo, portos, marinas, aquacultura, além de registrarmos a drenagem urbana sendo despejadas nas áreas estuarinas. As atividades elencadas, e outras não listadas, lançam contaminantes nos ambientes (metais, pesticidas, óleos, fármacos), os quais são potencialmente prejudiciais ao ambiente estuarino.

Inicialmente as avaliações da qualidade dos ambientes estavam pautadas em parâmetros físico-químicos como pH, salinidade, turbidez, oxigênio dissolvidos entre outros. Posteriormente foram agregados nos estudos as concentrações de nutrientes, elementos traços e outros contaminantes. Contudo, nas últimas décadas os efeitos de contaminantes sobre a biota passaram a ser considerados essenciais nas investigações de poluentes nos ecossistemas. Esses efeitos estão atrelados à fatores que incluem a exposição e biodisponibilidade dos compostos no ambiente.

Portanto é relevante a quantificação dos elementos traços a fim de avaliar a contaminação do ambiente e seus possíveis efeitos. Nesse contexto o presente trabalho visa quantificar e avaliar a contaminação por metais e metaloides (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e As) em amostras de sedimentos e em organismos bivalves no sistema estuarino de Paranaguá. Além disso, foram investigadas as concentrações de nutrientes, matéria orgânica nos sedimentos e as variáveis físico-químicas (salinidade, OD, pH e temperatura) da coluna d'água.

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), está situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, compreendendo uma área de aproximadamente 612 km<sup>2</sup>, formado pelas baías Laranjeiras e Paranaguá, que recebem a drenagem das bacias hidrográficas localizadas na Serra do Mar.

Foram realizadas 4 campanhas compreendendo a sazonalidade do ano de 2018, quando foram coletadas 38 amostras de sedimentos superficiais ao longo do estuário e na parte oceânica. Também foram coletadas amostras de organismos bivalves em 5 pontos compreendendo as porções internas e intermediárias do estuário. E por fim foram feitas correlações com as concentrações de metais com a riqueza e abundância de organismos bentônicos encontrados no estuário.

Os resultados obtidos assinalaram o impacto que o estuário vem sofrendo devido às ações antrópicas seja pelo desenvolvimento de atividades bastante impactantes ou por recebimento de diferentes tipos de rejeitos que chegam através das bacias de drenagem. Os resultados das amostras de sedimentos superficiais indicaram diferença entre as zonas interna, intermediária e externa do estuário.

Por meio da concentração dos metais e do metaloide As foi realizada uma associação com eventos ocorridos no estuários e nas áreas adjacentes. Para as amostras de sedimentos foram também calculados o FC (Fator de Contaminação), Igeo (Índice de Geoacumulação) e FE (Fator de Enriquecimento); e na análise dos macroinvertebrados bentônicos foi avaliado os descritores ecológicos.

A distribuição dos elementos nos sedimentos é regida por interações entre os próprios elementos, com as frações argila e silte, com os óxidos de Fe e Mn e com a matéria orgânica. Os dados mostram que o estuário de Paranaguá se encontra em uma situação de alerta, diante da quantidade de rejeitos que são ali despejados, oriundos das atividades rurais, industriais e urbanas de Paranaguá e áreas adjacentes.

**Palavras-chave:** elementos traço, sedimentos, estuário, bioindicadores.

## ABSTRACT

Coastal environments are of great ecological importance, particularly estuaries as they are essential to the survival of many species, as they constitute refuge, protection, reproduction and feeding areas for several coastal and marine organisms.

Despite the environmental relevance of estuaries, as they are more sheltered environments, favor occupation and the establishment of economic activities, which ends up succeeding in the demographic growth of the areas located around the estuaries. Furthermore, in estuaries and adjacent areas it is common to notice the installation of activities such as landfills, garbage deposits, ports, marinas, aquaculture, in addition to registering urban drainage being dumped in estuarine areas. The listed activities, and others not listed, release contaminants into the environment (metals, pesticides, oils, drugs), which are potentially harmful to the estuarine environment.

These effects are linked to factors that include exposure and bioavailability of compounds in the environment. Therefore, the quantification of trace elements is relevant in order to assess environmental contamination and its possible effects. In this context, the present work aims to quantify and evaluate the contamination by metals and metalloids (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn and As) in sediment selection and in bivalve organisms in the estuarine system of Paranaguá. In addition, the concentrations of nutrients, organic matter in the sediments and the physical-chemical variables (salinity, DO, pH and temperature) of the water column were investigated. The Paranaguá Estuarine Complex (CEP) is located on the north-central coast of the state of Paraná, comprising an area of approximately 612 km<sup>2</sup>, formed by the Laranjeiras and Paranaguá bays, which receive drainage from the hydrographic basins located in the Serra do Mar.

Four campaigns were carried out, including the seasonality of the year 2018, when 38 samples of surface sediments were collected along the estuary and in the oceanic part. Samples of bivalve organisms were also collected at 5 points comprising the inner and intermediate portions of the estuary. Finally, correlations were made between the concentrations of metals and the richness and abundance of benthic organisms found in the estuary.

The results obtained indicate the impact that the estuary has been suffering due to anthropic actions, whether due to the development of highly impactful activities or the

receipt of different types of tailings that arrive through the drainage basins. The results of surface sediment samples indicated differences between the internal, intermediate and external zones of the estuary.

Through the concentration of metals and metalloid As, an association was made with events that occurred in the estuaries and adjacent areas. For the sediment samples, the FC (Contamination Factor), Igeo (Geoaccumulation Index) and FE (Enrichment Factor) were also calculated; and in the analysis of benthic macroinvertebrates, ecological descriptors were evaluated.

The distribution of elements in sediments is governed by interactions between the elements themselves, with clay and silt fractions, with Fe and Mn oxides and with organic matter. The data show that the Paranaguá estuary is in an alert situation, given the amount of waste that is dumped there, originating from rural, industrial and urban activities in Paranaguá and adjacent areas.

**Keywords:** trace elements, sediments, estuary, bioindicators.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alguns efeitos causados pela exposição ao As ao longo do ciclo de vida do ser humano. ....	30
Figura 2 – Fluxograma representando as principais rotas do Chumbo (Pb) do ambiente até o ser humano. Fonte: Adaptado de COSTA, 2001. ....	32
Figura 3 – Diagrama contendo as etapas para a elaboração da Tese.....	46
Figura 4 – Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaguá, com a indicação dos setores dos canais de navegação. Fonte: TCP – Adaptado pelo autor. ....	47
Figura 5 – Sistema Estuarino de Paranaguá com a malha amostral de sedimentos. ....	53
Figura 6 - Área de estudo com a malha amostral de sedimentos e macroinvertebrados bentônicos.....	54
Figura 7 – Coleta de amostra de sedimentos – Ponto 23.....	54
Figura 8 – Amostras de sedimentos acondicionadas e refrigeradas para o transporte até a universidade.....	54
Figura 9 – Coleta de amostra de água – Ponto 22, Canal de Navegação. Ao fundo a draga Xin Hai Hu 9. ....	55
Figura 10 – Coleta de amostra de sedimentos para análise de nutrientes – ponto 6. ....	55
Figura 11 - Amostras de sedimentos sendo lavadas para posteriormente serem secas e pesadas. – Laboratório de Sedimentologia da UFF.....	56
Figura 12 – Armazenamento das amostras para serem posteriormente analisadas - Laboratório de Sedimentologia da UFF .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de metais pesados potencialmente remobilizável ( $\text{mg/kg}^{-1}$ ) em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.....	26
Tabela 2 – Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos. ....	42
Tabela 3 – Valores de referência toxicológica da concentração de elementos traços em sedimentos de água salina/salobra. ....	44
Tabela 4 – Dimensões das principais bacias hidrográficas que drenam para o complexo Estuarino de Paranaguá. ....	48
Tabela 5 – Principais atividades agropecuárias desenvolvidas nos principais municípios adjacentes ao CEP. ....	49
Tabela 6 - Coordenadas e localização dos pontos amostrais de sedimentos no Sistema Estuarino de Paranaguá – PR.....	51
Tabela 7 – Classificação dos fatores de contaminação.....	59
Tabela 8 - Classificação dos fatores e Índices de Risco Ecológico Potencial (IREP) para avaliação de contaminação do ambiente. ....	61

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. JUSTIFICATIVA.....	20
3. OBJETIVOS.....	22
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
4.1 Estuários.....	24
4.2 Sedimentos.....	25
4.3 Metais Traço .....	26
4.3.1 Arsênio (As) .....	28
4.3.2 Cádmiio (Cd).....	30
4.3.3 Chumbo (Pb) .....	31
4.3.4 Cobre (Cu).....	32
4.3.5 Cromo (Cr) .....	33
4.3.6 Ferro (Fe).....	34
4.3.7 Manganês (Mn) .....	35
4.3.8 Níquel (Ni).....	35
4.3.9 Zinco (Zn).....	36
4.4 Particularidades físico-químicas que regulam o comportamento dos metais no estuário.....	36
4.4.1 Salinidade .....	37
4.4.2 pH.....	37
4.4.3 Temperatura.....	38
4.4.4 Potencial Redox.....	38
4.4.5 Matéria Orgânica .....	39
4.5 Exposição aos metais pesados, bioacumulação e Biomagnificação na teia trófica 40	
4.6 Diretrizes da Qualidade de Sedimentos .....	41
5. METODOLOGIA .....	46
5.1 Estruturação Metodológica .....	46
5.2 Área de Estudo.....	47
5.2.1 Aspectos Físicos .....	47
5.2.2 Aspectos Socioeconômicos .....	49
5.3 Atividades de Campo – coleta das amostras.....	51

5.4	Análises Laboratoriais .....	55
5.5	Indexadores de análise de poluição e risco ambiental .....	57
5.5.1	Fator Individual de Contaminação e Fator Global de Contaminação .....	58
5.5.2	Índice de Geoacumulação (Igeo).....	59
5.5.3	Fator de Enriquecimento (FE).....	60
5.5.4	Índice de Risco Ecológico Potencial (IREP).....	60
5.5.5	Indexadores de risco à saúde humana.....	61
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62
	ARTIGO 1 – Trace element Sediment Contamination at an important estuarine system in Southern Brazil.....	70
	ARTIGO 2 - Human Health risk assessment associated with the consumption of oysters ( <i>Crassostrea gasar</i> ) in Paranaguá Estuarine System/Brazil and its Salinity gradient as a tool to understand the contaminants assimilation dynamic. ....	98
	ARTIGO 3 – Uma avaliação sistemática sobre os efeitos de metais e metaloides, presentes em sedimentos, sobre comunidades de macroinvertebrados bentônicos em estuário subtropical no Brasil – Sistema Estuarino de Paranaguá .....	125

# 1. INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos séculos a industrialização cresceu de forma acelerada, dessa forma expandiu-se a necessidade de exploração dos recursos naturais, muitas vezes ocorrendo de maneira displicente exacerbando a poluição e a contaminação ambiental (GAUTAM P. K. *et al.*, 2016). Assim, observa-se diversos ecossistemas sendo impactados por lançamentos de poluentes orgânicos e inorgânicos nos seus corpos d'água.

Um dos ambientes mais afetados pelos aportes antropogênicos é a zona costeira, particularmente os ambientes estuarinos. Dois terços das principais cidades do mundo estão localizadas na zona costeira (ZC). O panorama é mais grave na costa de países em desenvolvimento, onde constata-se o aumento na carga de poluentes causado pelo crescimento das cidades litorâneas, desenvolvimento de atividades portuárias e industriais, bem como atividades turísticas e recreativas (MARTINEZ *et al.*, 2022).

Localizados na interface entre os meios terrestres e marinhos, os estuários são ambientes de transição, cuja evolução está atrelada à parâmetros geomorfológicos, sedimentares e hidrodinâmicos (MIRANDA, 2002). Pritchard (1963) define estuários como corpo de água semifechado, localizado nos ambientes costeiros, e que possuem livre comunicação com o oceano proporcionando a diluição da água salgada oriunda dos oceanos com a água doce proveniente da drenagem continental.

Os estuários são ecossistemas altamente produtivos e possuem importante função no desenvolvimento da humanidade e na vida dos organismos aquáticos, servindo como local de alimentação e reprodução. Entretanto, em virtude da sua localização os estuários vêm sendo historicamente impactados por atividades que ampliam a entrada de poluentes e que podem provocar alterações significativas nas condições ambientais (SALGADO-RAMÍREZ; MANSILLA-RIVERA; RODRÍGUEZ-SIERRA, 2017).

Por ser uma região de confluência entre dois ambientes bastante energéticos (costa exposta às ondas e os rios), o sistema estuarino “amortece” essas energias, tornando-se um ambiente de baixa energia (TOUBLANC; BRENON; COULOMBIER, 2016; UNCLES; STEPHENS; LAW, 2006). Devido a essas condições (baixa energia hidrodinâmica) os sedimentos mais finos tendem a se depositarem junto ao fundo. Dessa forma, os ambientes estuarinos exercem papel significativo na ciclagem de compostos

orgânicos e inorgânicos, atuando como receptor final desses compostos e incorporando-os aos sedimentos (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019; SALGADO-RAMÍREZ; MANSILLA-RIVERA; RODRÍGUEZ-SIERRA, 2017).

Alguns desses compostos são de origem natural, porém cada vez mais os estuários são continuamente degradados, principalmente os que estão nas adjacências de grandes centros urbanos e que abrigam polos industriais e portos, como o estuário de Paranaguá, área investigada no presente estudo. Dessa forma, é considerável o aumento no despejo e acúmulo desses compostos, sendo capaz de chegar a níveis de concentração que podem impactar a biota local e impor modificações ambientais duradouras aos estuários (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019; TREVIZANI *et al.*, 2019).

Dentre os principais poluentes encontrados nos ambientes estuarinos, a poluição por metais traço representa um grave problema em escala global. Os metais são elementos químicos, naturais, encontram-se presentes em todos os ambientes e em concentrações distintas, a depender das propriedades do metal e dos fatores ambientais. Os metais representam um problema devido à sua toxicidade, capacidade de acumulação na biota, persistência e estabilidade no ambiente (JAYARAJU *et al.*, 2021; KUMAR *et al.*, 2019).

Por conta da intensa urbanização ao longo da costa, a entrada de elementos traços é particularmente alta nos ambientes estuarinos. O carregamento antropogênico de metais é resultante de vários processos industriais, agrícolas e urbanos.

Como forma de estudar como as atividades antropogênicas podem alterar os ambientes estuarinos e influenciar no acúmulo de metais traço nos sedimentos e na biota, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos em diferentes áreas da costa brasileira, como o estuário da baía de Guanabara, Rio de Janeiro (FERNANDES *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2020), a baía de Vitória, Espírito Santo (MARTINS *et al.*, 2019; VIEIRA, K. S. *et al.*, 2021), e o sistema estuarino Santos – São Vicente (KIM *et al.*, 2016; PINTO *et al.*, 2015).

Os metais traço podem ser inseridos nos ambientes estuarinos de diferentes maneiras, escoamento superficial urbano, lixiviação das rochas, precipitação atmosférica, efluentes domésticos, industriais e agrícolas, aportes oriundos das bacias de drenagem e atividades portuárias (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019; SOUZA *et al.*, 2018).

A diferenciação entre o aporte antropogênico e a contribuição natural de metais e nutrientes nos sedimentos são informações importantes, que podem nortear nas tomadas

de decisões que busquem responder às necessidades sociais e ambientais de maneira mais sustentável (MARTINEZ *et al.*, 2022).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), está situado no litoral centro-norte do estado do Paraná, compreendendo uma área de aproximadamente 612 km<sup>2</sup>, formada pelas baías Laranjeiras e Paranaguá, que recebem a drenagem das bacias hidrográficas localizadas na Serra do Mar (SOUZA *et al.*, 2018). O CEP faz parte das feições costeiras formadas pelas variações do nível relativo do mar durante o período Quaternário, com a ocorrência de rochas do Proterozóico até sedimentos recentes (BERTON *et al.*, 2019).

O CEP possui grande importância ecológica, por abrigar uma importante área remanescente de Mata Atlântica, e econômica, pela localização do maior porto graneleiro da América do Sul, o porto de Paranaguá (ALTVATER; COUTINHO, 2015).

Contínua é a atenção em relação às condições ambientais do sistema estuarino, visto que mais de ¼ do total das mercadorias que escoam por este porto são consideradas como prejudiciais ao meio ambiente. Dentre essas mercadorias destacam-se os derivados de petróleo, óleos vegetais, fertilizantes e resíduos de soja (SANTOS *et al.*, 2006).

Considerando a importância ambiental e social do CEP, o presente trabalho tem o objetivo de analisar as concentrações de metais traço, de forma que se possa avaliar os níveis de poluição tanto nos sedimentos superficiais quanto na biota local utilizada para consumo humano.

Os oligoelementos podem provocar graves problemas por conta da sua toxicidade e acúmulo na biota. Os elementos traços se acumulam nos organismos marinhos no decorrer dos anos, especialmente nos tecidos ricos em proteínas como o músculo e o fígado (AZEVEDO NETTO *et al.*, 2022). No que se refere à bioindicadores, os pescados e frutos do mar apresentam grande capacidade de acumular elementos traço.

O consumo de pescados e frutos do mar no Brasil é cada vez mais crescente. Alguns aspectos influenciam diretamente nesse consumo progressivo como o aumento populacional, a adoção de hábitos alimentares saudáveis e a ascensão no poder de compra.

No CEP as atividades de pesca e aquicultura possuem significativa importância econômica. Nessa região estão localizadas comunidades tradicionais caiçaras, que praticam a pesca artesanal, realizada majoritariamente na parte interna do estuário (LIEBEZEIT *et al.*, 2011). Com a crescente demanda por pescado no cenário mundial, o

cultivo de organismos aquáticos, conhecido como aquicultura, tornou-se um forte instrumento para atender o mercado consumidor (VIEIRA, K. S. *et al.*, 2021).

Historicamente a área de estudo é propensa ao desenvolvimento das atividades de pesca e aquicultura. No entanto, o CEP é bastante impactado por elementos antropogênicos que chegam por meio das águas residuais que são diretamente despejadas nos rios Itiberê e Emboaguaçu (ANGELI *et al.*, 2013)

O estuário de Paranaguá, principalmente nas áreas próximas ao porto, concentra fábricas de adubos e fertilizantes, sendo marcada como uma área de risco ambiental (EGLER; ROMERO; REIS, 1996). Diante desse contexto, alguns dos principais poluentes como os metais traço podem ser absorvidos pela fauna aquática local, que muitas vezes é comercializada para alimentação humana (AZEVEDO NETTO *et al.*, 2022; VIEIRA, KHAUÊ SILVA *et al.*, 2021).

## 2. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento econômico das áreas costeiras tem sido amplamente relacionado aos sistemas estuarinos, devido às suas características hidrodinâmicas e geomorfológicas que tornam favoráveis à ocupação humana e a consequente urbanização (KIM *et al.*, 2016).

No Brasil, das 27 capitais, 14 estão localizadas em ambientes estuarinos, onde estão instalados os principais polos petroquímicos e sistemas portuários. Nesses ecossistemas, de baixa hidrodinâmica, a combinação das águas provenientes das bacias de drenagem com a água do mar altera as características físico-químicas do ambiente. Consequentemente tem-se uma área que facilita a deposição de material particulado, confinando todos os poluentes que chegam nesse ambiente (FONSECA *et al.*, 2020; MARTINEZ *et al.*, 2022).

O estuário de Paranaguá é caracterizado por receber aporte fluvial de bacias hidrográficas que deságuam em segmentos menores do estuário, como as baías de Antonina, Laranjeiras e Guaraqueçaba. Por esse motivo a área é denominada de Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) (LANA *et al.*, 2001).

A área de estudo ocupa uma posição importante no contexto nacional, sendo considerada atualmente uma das regiões brasileiras bastante afetada quanto à contaminação dos ecossistemas aquáticos, tendo como principal contribuinte as instalações portuárias na região (GUSMAO *et al.*, 2016). As propriedades físico-químicas dos sedimentos e da biota nesta área têm sido suficientemente pesquisadas, e foram diagnosticadas concentrações de poluentes propícias para causar efeitos biológicos adversos (BET; BÍCEGO; MARTINS, 2015; BRAUKO *et al.*, 2016; TREVIZANI *et al.*, 2019; VIEIRA, KHAUÊ SILVA *et al.*, 2021).

Sabe-se que os sedimentos possuem significativa relevância nos ecossistemas aquáticos, por conta do seu papel no transporte e acumulação de metais traços e demais compostos orgânicos e inorgânicos (CORINGA *et al.*, 2016). Portanto, a avaliação da presença de metais pesados em sedimentos estuarinos é de suma importância e deve levar em conta os processos que governam a sua biodisponibilidade, visto que o estuário é um ambiente bastante dinâmico e com características que podem alterar o comportamento desses elementos (OURSEL *et al.*, 2013).

Assim, estudando os sedimentos superficiais do estuário de Paranaguá será possível analisar os possíveis impactos que o sistema estuarino está suscetível em razão das ocupações urbanas e das atividades industriais realizadas nas áreas adjacentes.

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

### 3. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi avaliar as concentrações de metais pesados em sedimentos superficiais no Complexo Estuarino de Paranaguá e estabelecer uma relação com o comportamento dos organismos bentônicos ao longo das estações seca e chuvosa.

Com o intuito de atingir o objetivo principal foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Determinação da distribuição espacial de metais traço (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn) e caracterização geoquímica (granulometria, matéria orgânica e carbonato) dos sedimentos do estuário de Paranaguá durante as estações seca e chuvosa.
- Determinação das variáveis físico-químicas (salinidade, OD, pH e temperatura) da coluna d'água.
- Análise da influência das atividades portuárias na distribuição dos elementos metálicos (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, e Zn).
- Identificação das possíveis fontes de contaminação de metais traços no estuário de Paranaguá.
- Avaliação da poluição associados aos metais traço, utilizando índices de geoacumulação (Igeo), Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de risco ecológico potencial (Irep).
- Comparação entre as concentrações de metais traço em organismos bivalves (*Crassostrea gasar*) e amostras de sedimentos.
- Avaliação dos riscos à saúde humana por meio da utilização dos seguintes índices: Ingestão Diária Estimada (IDE), Quociente de Risco Alvo (THQ), Índice de Perigo (HI) e Risco Alvo de Câncer (TCR).

Aspirando alcançar os objetivos supracitados, o presente estudo foi dividido em quatro partes, sendo apresentada inicialmente a introdução para a contextualização do tema, a justificativa, a hipótese e os objetivos geral e específicos.

A segunda parte aborda a fundamentação teórica necessária para embasar o estudo, aprofundando a discussão teórica a respeito de sistemas estuarinos, biogeoquímica de

sedimentos, metais-traços e macrofauna bentônica, a partir de uma revisão literária sobre os assuntos.

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

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Estuários

Localizados na interface entre os meios terrestres e marinhos, os estuários são ambientes de transição, cuja evolução está atrelada à parâmetros geomorfológicos, sedimentares e hidrodinâmicos. Além disso, são considerados acidentes geológicos transitórios, típicos de um período geológico relativamente recente, que ocorreu após a elevação do nível do mar. Os estuários das planícies costeiras ao longo do mundo foram formados por rios que abriram vales através das planícies durante o último período glacial (FLEMMING, 2012).

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

Os estuários são definidos como corpos d'água semifechados, onde ocorrem a interação da água salina oriunda dos oceanos e a água doce proveniente da drenagem continental (DE SOUZA MACHADO *et al.*, 2016). Os estuários são regiões primordiais na interação dos sedimentos continentais e oceânicos devido à enorme quantidade de partículas em suspensão e matéria orgânica presente nas bacias hidrográficas (PINTO *et al.*, 2015).

Historicamente o interesse pelas regiões costeiras condicionou a instalação dos primeiros povoados nessas áreas, que cresceram, na maior parte dos casos, de maneira não planejada. Essas aglomerações desordenadas transformaram as áreas costeiras em locais estratégicos como metrópoles regionais e mundiais (RAM *et al.*, 2018). Logo, os ambientes estuarinos passaram a ser alvos da intensa ocupação humana. O crescimento industrial e a urbanização em áreas litorâneas têm contribuído para a degradação desses ecossistemas, que são ambientes naturais de grande importância ecológica, econômica e social (CORDEIRO *et al.*, 2015)

Localizados na interface entre os meios terrestres e marinhos, os estuários são ambientes de transição, cuja evolução está atrelada à parâmetros geomorfológicos, sedimentares e hidrodinâmicos. Além disso, são considerados acidentes geológicos

transitórios, típicos de um período geológico relativamente recente, que ocorreu após a elevação do nível do mar. Os estuários das planícies costeiras ao longo do mundo foram formados por rios que abriram vales através das planícies durante o último período glacial (FLEMMING, 2012).

## 4.2 Sedimentos

Os sedimentos podem ser definidos como partículas provenientes das rochas ou do acúmulo de detritos orgânicos que foram transportados por meio de material líquido, sólido suspenso, ações dos ventos, entre outros (Suguio, 1973).

Os sedimentos marinhos são compostos por frações inorgânicas, assim como por materiais orgânicos que podem ser classificados como: detríticos, biogênicos e autigênicos. Os sedimentos de origem clástica ou detrítica decorrem da fragmentação das rochas, as quais são basicamente as magmáticas (resultantes da solidificação do magma) ou metamórficas oriundas da transformação de rochas preexistentes (DUNG *et al.*, 2013; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011).

Da perspectiva ambiental as mudanças nos sedimentos são influenciadas preferencialmente pelo intemperismo, erosão, dragagem e/ou ressuspensão, e podem se encontrar em condições anaeróbicas, onde a matéria orgânica tende a se acumular, ou aeróbicas (DINU; SHKINEV, 2020; DUNG *et al.*, 2013).

Ambientes de transição são tidos como sumidouros naturais para poluentes como metais pesados, particularmente os sedimentos de estuários e deltas que possuem partículas mais finas e maior superfície de contato (ANOOP *et al.*, 2022). As concentrações de alguns poluentes, tais como metais traço tendem a ser maiores em áreas com frações granulométricas mais finas. Isso acontece em razão da área superficial das partículas finas, que proporciona maior espaço para a adsorção de poluentes (CORINGA *et al.*, 2016; SUNDARAMANICKAM *et al.*, 2016).

Os sedimentos marinhos podem sofrer diferentes transformações durante a diagênese. Nos processos iniciais de diagênese, os sedimentos sofrem efeitos físicos de compactação e alterações físicas, químicas e biológicas causadas pelos processos de bioturbação e bioirrigação, acumulação e degradação da matéria orgânica, dissolução de minerais pré-existentes e formação de novos minerais (RULLKÖTTER, 2006).

### 4.3 Metais Traço

A poluição por elementos potencialmente tóxicos nas áreas costeiras vem crescendo continuamente, e os elementos poluidores vêm se acumulando em sedimentos, organismos bentônicos e pelágicos em ritmo acelerado (MONDAL *et al.*, 2020).

O entendimento dos processos da diagênese inicial depende da integração do conhecimento de reações biogeoquímicas e de processos de transporte nos sedimentos. A geoquímica de elementos traços em sedimentos marinhos é particularmente influenciada pelo processo de remineralização da MO, em associação com o ciclo redox de Fe e Mn (BURDIGE, 2006).

A poluição por metais traço em estuários tem se mostrado um problema cada vez mais global, e seu grau de contaminação é agravado por conta das atividades antrópicas (Tabela 1). Por esse motivo, muitos países tem implementado programas para controlar ou restringir o seu lançamento no ambiente (Chen *et al.*, 2016).

**Tabela 1** - Teores de metais pesados potencialmente remobilizável ( $\text{mg/kg}^{-1}$ ) em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo

Estuário		Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	Autor
Sepetiba	<u>Min.</u>	Nd	1,64	1,08	4,47	60,0	Fonseca et al., 2013
Brasil	<u>Max.</u>	54,0	16,4	18,7	21,31	647,7	
Baía de Guanabara	<u>Min.</u>	13,0	Nd		11,0		Fonseca et al., 2014
Brasil	<u>Max.</u>	30,0	45,0		42,0		
São Vicente	<u>Min.</u>		1,08	18,08	5,24	15,94	Carmo et al., 2011
Brasil	<u>Max.</u>	-	1,88	23,58	6,57	17,33	
Estuário rio Hugli	<u>Min.</u>	-	-	-	-	-	Sarkar et al, 2014
India	<u>Max.</u>	121,5	212,5	210	56,4	345,4	
Jaya	<u>Min.</u>	11,81	3,70	12,53		17,59	Ashraf et al, 2012

Malásia	<u>Max.</u>	15,0	14,29	31,97	-	62,80	
Coastal Belt	<u>Min.</u>	-	-	-	-	-	
Paquistão	<u>Max.</u>	45,0	64,2	171	34,0	68,0	Ali et al., 2015

Os metais traço e metaloides, por possuírem características de não degradabilidade, bioconcentração e biomagnificação, representam um alto risco se comparado dentre todos os impactos que degradam os ecossistemas (SUNDARAMANICKAM *et al.*, 2016)

Os metais são componentes naturais e estão presentes nos diferentes ambientes terrestres, porém suas concentrações foram modificadas pelas atividades antrópicas. Logo, é de suma importância especificar as fontes naturais e distinguir as frações biodisponíveis (DUODU; GOONETILLEKE; AYOKO, 2017; SUNDARAMANICKAM *et al.*, 2016)

Via de regra, os metais traço presentes nos sedimentos podem ser encontrados em diferentes formas químicas: fração solúvel (F1), fração redutível (F2), fração oxidável (F3) e fração residual (F4)(ZHANG *et al.*, 2017) . Logo as concentrações totais de metais em sedimentos não revelam seu real potencial de contaminação, visto que a biodisponibilidade, a toxicidade e a mobilidade de cada elemento diferem de acordo com a sua forma química e mineralógica(LEE *et al.*, 2017).

No mais, a determinação dos diferentes mecanismos de ligação dos metais nos sedimentos é relevante para avaliar a sua potencial toxicidade, risco ao ecossistema e possíveis fontes (naturais ou antropogênicas) (NAJAMUDDIN *et al.*, 2016).

As interações entre os metais e os sedimentos podem ser divididas em quatro principais grupos (MIRANDA *et al.*, 2021), a saber:

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

Geralmente os metais traço de origem antropogênica são transportados por meio da coluna d'água e, por fim se acumulam nos sedimentos, o que acarreta na biomagnificação

por meio de níveis tróficos, ocasionando um risco ecológico significativo para os organismos aquáticos e para os seres humanos (ANOOP *et al.*, 2022).

Já os metais fortemente ligados às redes cristalinas dos minerais possuem baixa mobilidade e biodisponibilidade e toxicidade relativamente baixas (NAJAMUDDIN *et al.*, 2016).

Perante as condições hidrodinâmicas nos estuários, provocadas pelas marés, os metais incorporados nos sedimentos podem ser biodisponibilizados para a coluna d'água. Por essa razão é relevante o estudo sazonal, pois as condições climáticas influenciam diretamente os parâmetros físico-químicos do ambiente. E alterações nas condições ambientais com pH, temperatura e salinidade podem interferir na mobilização dos metais (CHEN *et al.*, 2016).

A seguir serão apresentadas as principais características dos principais elementos estudados, visando uma melhor percepção de suas interações com os sedimentos e organismos bentônicos, justificando a importância do estudo desses elementos, bem como as suas principais utilizações.

#### 4.3.1 Arsênio (As)

O arsênio é um metalóide do grupo 5 da tabela periódica e é encontrado na crosta terrestre em níveis entre 0,5 e 2,5 kg/kg. Suas propriedades são intermediárias entre os metais e não metais, e é apontado como o vigésimo elemento mais abundante na Terra (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

Nas rochas ígneas as concentrações de As oscilam de 1,5 a 3,0 mg/kg, enquanto em rochas sedimentares variam de 1,7 a 400 mg/kg. O As ocorre em diferentes estágios de oxidação: -2; -3; +3 e +5. Além disso, é facilmente combinado com alguns metais, por exemplo:  $\text{Cu}_3\text{As}$  (domeykita);  $\text{NiAs}$  (níquelina) e  $\text{FeAs}_2$  (lollingita) (BAIRD e CANN, 2011).

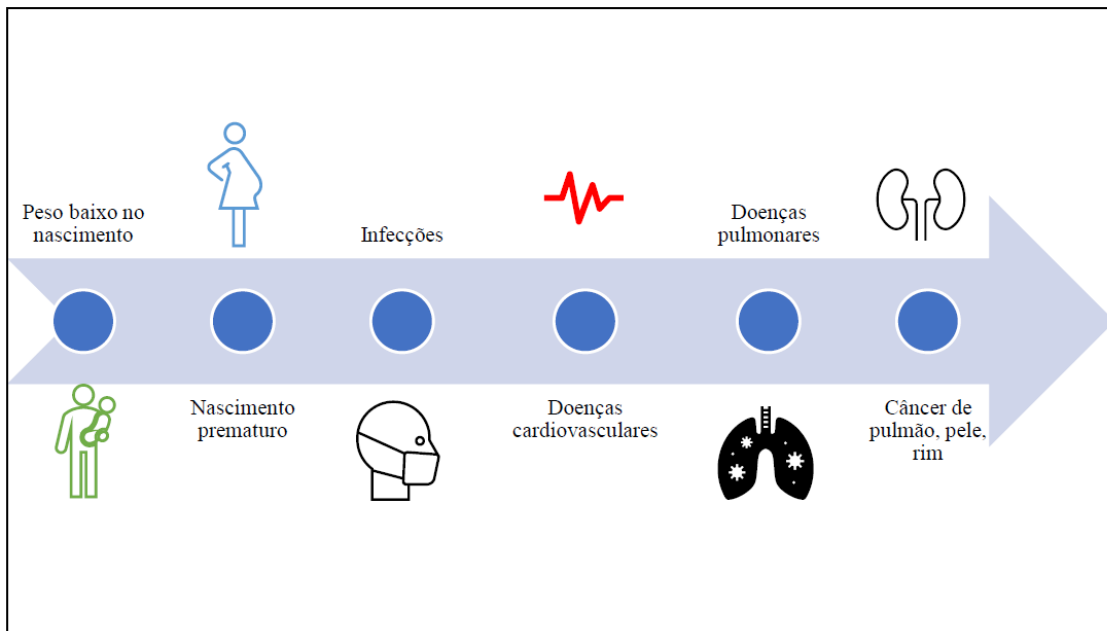
Aproximadamente 80% do As produzido tem sido utilizado em pesticidas, porém por conta da sua toxicidade a quantidade de As foi reduzida. O metalóide também pode ser utilizado na preservação de madeiras, na produção de dispositivos fotoelétricos, baterias de Pb e em ligas de Cu para melhorar a resistência à corrosão (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

No passado admitia-se que o arsênio possuía o poder de curar determinadas doenças, sendo utilizado como um profilático contra a peste. Também denominado como “rei dos venenos” o desabono pelo elemento cresceu durante a Idade Média pois o As era utilizado como um elemento assassino quase indetectável. Por exemplo, a casa italiana de Borgia ficou conhecida pela utilização de vinhos contaminados com As para assassinar papas e cardeais influentes durante os séculos XV e XVI. De fato, os compostos de arsênio são utilizados terapeuticamente há bastante tempo, e até os dias atuais o elemento é empregado em medicações (BAIRD e CANN, 2011).

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

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

Nos dias atuais calcula-se que mais de 100 milhões de indivíduos em todo o mundo estejam cronicamente expostos a níveis consideráveis de arsênio inorgânico. Assim, fetos e crianças estão suscetíveis à exposição de As, o que está correlacionado com alguns problemas de saúde como a crescente morbidade, alteração no sistema imunológico e aumento na ameaça de câncer e doenças crônicas no futuro. Quando a criança ou o feto é exposto cronicamente ao As alguns efeitos podem ser imediato e outros podem demorar a se desenvolverem (Figura 1).



**Figura 1** – Alguns efeitos causados pela exposição ao As ao longo do ciclo de vida do ser humano.

Em estudos anteriores constatou-se maior enriquecimento de As nas áreas próximas à Antonina, possivelmente por conta da drenagem das bacias hidrográficas e das atividades do porto da Ponta do Felix. Foram detectadas concentrações que variaram de 0,13 mg/kg a 32,33 mg/kg em amostras de sedimentos do CEP (ANGELI *et al.*, 2020)

Já em organismos bivalves as concentrações de As variaram entre 0,5 e 1,56 mg/kg, sendo as maiores concentrações localizadas nas áreas próximas a Guaraqueçaba e Ilha do Mel (VIEIRA, Khauê Silva *et al.*, 2021).

#### 4.3.2 Cádmio (Cd)

O Cádmio é um metal do grupo 12 na tabela periódica, e seu conteúdo médio na crosta terrestre está na faixa de 0,1 e 0,2 mg/kg, podendo oscilar entre 0,2 e 0,3 mg/kg em rochas ígneas e sedimentares. O Cd é tido como um dos metais mais ecotóxicos que apresentam efeitos adversos nos processos biológicos (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

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

O cádmio é um metal encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de Zn, Cu e Pb. O metal cádmio é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado; o sulfeto de cádmio e selenito como pigmentos em plásticos e os compostos de cádmio na fabricação de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

Os seres humanos podem ficar em exposição ao Cd através da inalação e ingestão, que podem ocasionar intoxicações agudas e crônicas. Uma vez absorvido pelo organismo o Cd se acumula no corpo durante toda a vida (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]). Os alimentos são as principais fontes de exposição ao cádmio para a população geral e não fumante. Carnes, peixes, ovos e laticínios contêm pouco cádmio – menos de 0,01 µg/g de peso úmido, porém órgãos internos, especialmente fígado e rins, podem conter concentrações mais elevadas (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

#### 4.3.3 Chumbo (Pb)

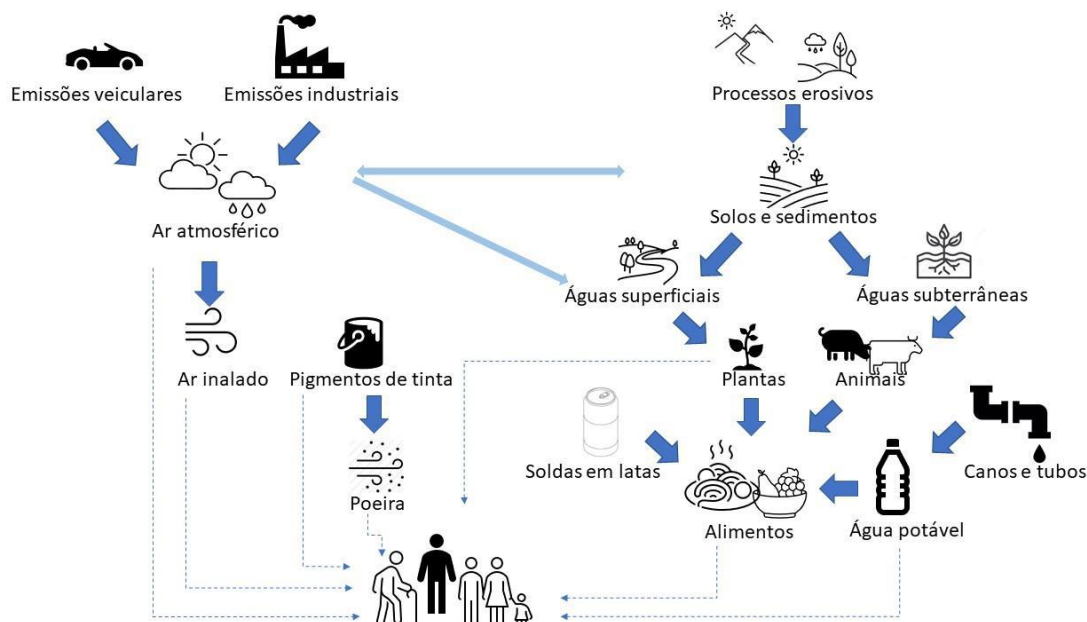
O Chumbo, do latim Plumbum, possui o símbolo de Pb, e número atômico 82 (82 prótons e 82 elétrons), e pertence ao grupo 14 da classificação periódica. A concentração de chumbo na litosfera é de aproximadamente 16 mg/kg no solo. Este elemento está concentrado nas rochas magmáticas e depósitos de argila,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

O chumbo encontrado nos ambientes costeiros é originário principalmente da descargas industriais, da utilização massiva de tinta à base de chumbo, do descarte irregular de baterias, do uso de pesticidas à base de Pb e escapamento de veículos (MONDAL *et al.*, 2020).

Há tempo a poluição ambiental por Pb vem sendo uma grande preocupação. Dados coletados em testemunhos de gelo da Groelândia apontam que a poluição em larga escala por Pb iniciou-se com a fundição e mineração de Pb e Ag durante o império romano e a Grécia antiga. No século XX os teores de Pb aumentaram 200 vezes se comparado com o período do império greco e romano (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

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

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



**Figura 2** – Fluxograma representando as principais rotas do Chumbo (Pb) do ambiente até o ser humano. Fonte: Adaptado de COSTA, 2001.

Em estudos anteriores as concentrações de Pb no CEP estavam abaixo do limite estabelecido pelas diretrizes da qualidade de sedimentos, indicando não haver poluição significativa. De acordo com (Angeli et al., 2020), as concentrações de Pb variaram de 0,39 a 18,77 mg/kg. Já em materiais particulados as concentrações de Pb oscilaram 4,44 a 7,59 mg/kg.

Em organismos bivalves (VIEIRA, Khauê Silva *et al.*, 2021), não detectaram a presença de Pb em exemplares de ostras *Crassostrea Gasar*.

#### 4.3.4 Cobre (Cu)

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

O cobre é fortemente associado com a matéria orgânica particulada nos sedimentos fluviais, fato que se reproduz nas áreas estuarinas. A matéria orgânica, juntamente com os óxidos de Al e Fe são considerados os principais componentes sedimentares capazes de reter o Cu (MONDAL *et al.*, 2020).

Além disso, o metal possui forte afinidade com o S e é possível que forme sulfetos como CuS, Cu<sub>2</sub>S (calcocita) e CuFeS<sub>2</sub> (calcopirita). Durante o intemperismo dos sulfetos de Cu, o metal é incorporado em minerais de óxido e carbonato (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

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

#### 4.3.5 Cromo (Cr)

O cromo (Cr) é o sétimo mais abundante na Terra, e geralmente apresenta-se na forma de íons orgânicos. O Cr é detectado naturalmente em plantas, rochas, animais, solos, poeiras e névoas vulcânicas, sendo as ações antrópicas a fonte da quase totalidade de cromo hexavalente encontrado no ambiente (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

Níveis consideráveis de cromo são encontrados nos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados. Nas atividades industriais encontram-se principalmente as formas hexavalente, trivalente e elementar. Além disso, o Cr é liberado no meio ambiente por meio de esgotos e fertilizantes (Botany & Ghani, 2011).

As formas mais conhecidas do metal em questão são o Cr (III) cromo trivalente e Cr (VI) cromo hexavalente. Para precisar as atividades dos íons metálicos no meio ambiente é de suma importância a especiação do metal em análise. No caso em questão constata-se que o Cr (III) não é considerado como um contaminante essencial de águas subterrâneas. O Cr (III) é encontrado na matéria orgânica na forma de óxidos, hidróxidos e sulfatos. Diferentemente, o Cr (VI) pode ser considerado tóxico para os seres humanos (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

#### 4.3.6 Ferro (Fe)

O Fe é o metal mais utilizado no mundo e seus compostos desempenham papéis fundamentais como o transporte de elétrons em plantas e animais, participando no transporte de oxigênio no sangue de mamíferos. É o segundo metal mais comum na crosta terrestre, atrás apenas do Alumínio (Al). A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) são os principais minerais do Fe, que podem ser encontrados em fatura na crosta terrestre (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

As principais fontes antropogênicas do Fe podem ser divididas em 3 (três) categorias:

- a) Industrial: emissões oriundas das atividades de mineração, soldagem, fundição, soldagem e a utilização de compostos de ferro como agentes anti-explosivo da gasolina.
- b) Urbana: efluentes de esgotos residenciais e industriais e escoamento urbano.
- c) Rural: uso de fertilizantes nas áreas agrícolas.

Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nos meses chuvosos por conta do carreamento de solos e à ocorrência de processos de erosão das margens. Também poderá ser importante a contribuição proveniente de efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

Diversos parâmetros e processos influenciam na disponibilidade do Fe no sistema aquático (deposição do elemento no sedimento, pH e potencial redox do meio, além da absorção pela biota aquática). O ferro no sedimento encontra-se complexado, principalmente às substâncias húmicas e sulfetos, que contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e que são capazes de reduzir íons metálicos disponibilizando-os por aumentar a sua solubilidade (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

#### 4.3.7 Manganês (Mn)

O manganês é um elemento essencial como parte da composição dos organismos vivos, sendo um nutriente necessário para determinados processos enzimáticos. Porém altas concentrações de exposição podem causar pneumonia por manganês, problemas cardiovasculares, hepáticos e neurológicos (AUTHMAN, 2015).

O Mn é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, geralmente está associado ao ferro. Os principais compostos de manganês do ponto de vista ambiental são aqueles que contêm as espécies  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  e  $Mn^{7+}$ . O elemento é bastante utilizado nos processos metalúrgicos, sendo que cerca de 90% do metal é utilizado na manufatura do aço como um aditivo de desoxidação e como componente de ligas metálicas (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

#### 4.3.8 Níquel (Ni)

O níquel é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre, e possui como características ser um metal dúctil, maleável, razoavelmente duro e com um fraco brilho amarelado. O níquel é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas que está presente numa vasta gama de culturas primárias, animais e gêneros alimentícios (AUTHMAN, 2015).

Pode ser utilizado em muitas aplicações industriais, tais como a fabricação de aço inoxidável (para construção, alimentação e aplicações médicas) e ligas de níquel (para fabricação de turbinas), bem como a produção de artigos de consumo cordão, pulseira, baterias e produtos eletrônicos. A produção e utilização industrial de níquel, bem como a queima de combustíveis podem contribuir para os níveis de níquel nos compartimentos ambientais (QING et al., 2014; HABER et al., 2016).

Estima-se que anualmente, 26 mil toneladas de níquel são dispersas na atmosfera por fontes naturais, enquanto as atividades antropogênicas são responsáveis por uma entrada de 47 mil toneladas, sendo que o petróleo é uma importante fonte de poluição antrópica. Logo, ele é conhecido como um indicador de poluição por petróleo bruto (AUTHMAN, 2015).

#### 4.3.9 Zinco (Zn)

O zinco é um metal presente na crosta terrestre e seus compostos são largamente utilizados na indústria farmacêutica, têxtil, automobilística, entre outras. A forma mais comum de emissão desse metal é por erosão e o seu transporte na atmosfera depende do tamanho das partículas. Seus níveis no ar ficam em torno de 10 a 100 ng/m<sup>3</sup> e em áreas urbanas de 100 a 500 ng/m<sup>3</sup>, e se torna maior nos arredores de indústrias (KABATA-PENDIAS; SZTEKE, [s. d.]).

O zinco metálico é utilizado no revestimento do ferro e de outros metais para prevenir a corrosão, na formação de ligas, produção de moedas e baterias. As fontes antrópicas de zinco para o ambiente são: mineração; purificação do zinco, chumbo e cádmio; produção de aço; queima de carvão e de lixo; resíduos industriais, principalmente da produção de metais e materiais elétricos. O metal pode ser absorvido por animais por meio da alimentação ou ingestão de água contaminada, entrando na cadeia alimentar (BYRNE; REID; WOOD, 2010).

#### **4.4 Particularidades físico-químicas que regulam o comportamento dos metais no estuário**

Os estuários exercem um papel fundamental nos ciclos biogeoquímicos de diferentes elementos essenciais e não essenciais, influenciando nos processos físico-químicos e biológicos. Como os estuários possuem uma hidrodinâmica caracterizada por fortes variações nos gradientes físico-químicos, o comportamento dos metais nesse ambiente torna-se de difícil compreensão se comparado com outros corpos d'água (MONDAL *et al.*, 2020).

As variações físico-químicas somadas à geomorfologia local, ao regime de marés, à composição do material em suspensão à descarga fluvial entre outros processos influenciam diretamente na solubilidade, toxicidade e biodisponibilidade dos metais no estuário (MONDAL *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2014)

Uma vez nos estuários, os metais podem se associar aos sedimentos por meio de processos de imobilização que abrangem reações de adsorção/dessorção sobre material particulado, floculação e coagulação, associação na estrutura de minerais (óxidos de Fe e Mn) e complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos (Chen *et al.*, 2016; Cordeiro *et al.*, 2015).

Esses processos são modificados de acordo com as variáveis ambientais (pH, salinidade, potencial redox, entre outros), características sedimentológicas da região, concentrações de carbonato, matéria orgânica e óxidos hidróxidos de Fe, Al e Mn (MONDAL *et al.*, 2020). Ademais, eventos climáticos como precipitação elevada, estiagem e ação dos ventos, assim como a variação de marés, a bioturbação e determinadas atividades antropogênicas, podem ressuspender os metais para a coluna d'água (FERNANDES *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2014).

Entender a força que associa os metais aos sedimentos é de grande importância visto que a disponibilidade de metais fracamente ligados a compostos orgânicos e inorgânicos apresentam maior toxicidade se comparada à dos metais ligados a complexos estáveis (DINU; SHKINEV, 2020). As frações mais lábeis estão mais associadas a sedimentos que foram impactados por atividades antropogênicas, ao passo que as frações não lábeis habitualmente são originárias de processos naturais (NAJAMUDDIN *et al.*, 2016).

#### 4.4.1 Salinidade

Um dos parâmetros que altera o comportamento dos metais nos sedimentos é a salinidade. O aumento da salinidade está relacionado ao acréscimo no conteúdo de cátions como Na, K, Ca e Mg, que competem com os metais pesados pelas superfícies de contato e reduz a ligação dos metais aos ácidos húmicos (ONABULE; MITCHELL; COUCEIRO, 2020). Além disso, a salinidade alta pode inibir a atividade das bactérias sulfato redutoras e por conta do aumento da pressão osmótica reprimir as enzimas metabólicas. Dessa forma a redução do  $\text{SO}_4^{2-}$  é afetada bem como a decomposição da matéria orgânica, o que resulta no aumento da biodisponibilidade de metais (ZHANG *et al.*, 2014)

A salinidade, assim como a temperatura, também é um parâmetro relativo, pois o sistema estuarino está sujeito ao regime de marés, o que causa variações drásticas de acordo com as condições climáticas e com o horário das medições.

#### 4.4.2 pH

O potencial hidrogeniônico simboliza a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido por meio da medição da presença de íons hidrogênio + . Os valores de pH influenciam na distribuição das formas livre e ionizada de diferentes compostos químicos, contribuindo para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias.

O pH indica a intensidade da acidez e em conjunto com o Eh são controladores dos

processos de adsorção, dissolução, hidratação, oxidação, hidrólise e carbonatação dos metais pesados (ZHANG *et al.*, 2014), atuando em sentidos opostos (KUMAR *et al.*, 2019).

Numerosos estudos tem demonstrado que a oxidação e o revolvimento do sedimento devem ser evitados para minimizar a liberação dos metais, principalmente em processos de dragagem. Esse processo provoca uma alteração brusca no pH e, em condições ácidas os metais pesados encontram-se em formas mais solúveis e e consequentemente mais disponíveis à teia trófica (DUODU; GOONETILLEKE; AYOKO, 2017).

#### 4.4.3 Temperatura

O conceito de temperatura que é amplamente difundido, esclarece como uma grandeza física escalar do grau de agitação de moléculas que compõem um corpo. De modo que maior agitação molecular proporcionará aumento na temperatura do corpo.

Em estuários, caso dos estudos em tela, parâmetros como a temperatura sofrem interferências por fatores climáticos (chuvas e ventos) que, por sua vez, podem regular a intensidade de ação das marés (IGIA, 2010).

A temperatura compreende um parâmetro bastante importante para os processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que acontecem nas águas, como a solubilidade de gases e sais minerais. Com a elevação da temperatura na coluna d'água, a solubilidade dos gases é diminuída (ZHANG *et al.*, 2014).

Juntamente com a salinidade, a temperatura desempenha grande influência na distribuição, abundância e sobrevivência de invertebrados marinhos e também intervem nas taxas de crescimento e sobrevivência de larvas de bivalves.

#### 4.4.4 Potencial Redox

O potencial redox (Eh) é um parâmetro importante para o controle da mobilidade dos metais em sedimentos. De acordo com a disponibilidade de oxigênio nos sedimentos, podem-se realizar a compartimentação em três classes, a saber: óxica, subóxica (redução de nitrato, manganês e ferro) e anóxica. A distinção dessas três classes é relevante para a melhor compreensão da biodisponibilidade dos metais (DUODU; GOONETILLEKE; AYOKO, 2017).

Diferentes alterações ocorridas durante a diagênese inicial dos sedimentos são

mediadas por reações do tipo óxi-redução. No processo de zonação biogeoquímica, as reações são fortemente controladas pela taxa de decomposição da MO pela atividade bacteriana e há uma sequência preferencial teórica para o uso dos possíveis receptores de elétrons.

Vale salientar que fatores externos como perturbações ou inundações podem alterar as condições dos sedimentos de aeróbica para anaeróbica. O aumento do Eh nos sedimentos favorece a oxidação dos sulfetos e a decomposição dos compostos orgânicos, facilitando a liberação do metal pesado adsorvido (ZHANG *et al.*, 2014).

Alguns estudos apontaram que o Cd associado ao sulfeto orgânico, que é considerado como uma forma estável do metal, reduziu de 65% para 30% e se modificou para uma forma mais móvel como aumento do ORP.

#### 4.4.5 Matéria Orgânica

A matéria orgânica é o principal ligante no que diz respeito à solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais nos sedimentos. Ainda que a matéria orgânica seja considerada um forte ligante para os metais traço, vale ressaltar que os mesmos podem ser remobilizados em razão da mineralização da matéria orgânica (ZHANG *et al.*, 2014).

A constituição e distribuição da M.O. em ambientes costeiros está intimamente associada à pluviosidade, às condições hidrológicas, química e biológicas da coluna d'água e às características sedimentológicas do ambiente. A matéria orgânica pode ser classificada como de origem autóctones ou alóctones (DINU; SHKINEV, 2020).

A matéria orgânica de fonte autóctone é originária do próprio ambiente estuarino e contempla a produção primária, bactérias e comunidade planctônica, além dos vegetais superiores. Fontes alóctones são provenientes preponderantemente de materiais terrestres, marinhos, detritos de macrófitas e efluentes transportados agregados à descarga fluvial (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019).

Por conta da grande variedade de fontes de matéria orgânica e da dinâmica que ocorre nos ambientes estuarinos, torna-se trabalhoso determinar o grau de relevância de cada uma dessas fontes na ciclagem biogeoquímica (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019)

A compreensão do fluxo na movimentação dos materiais na interface entre o ambiente terrestre e marinho adiciona uma peça complementar pois o estuário pode atuar maneira bimodal. Ora como exportador de material dissolvido e particulado, ora como retentor.

#### 4.4.6 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água é essencial para a sobrevivência de peixes e demais organismos aquáticos e sua concentração depende do somatório de diversos fatores, como aeração (difusão de gases na interface água-atmosfera), transporte, fotossíntese, respiração, nitrificação e degradação da matéria orgânica morta biodisponível (PINTO et al., 2010).

O OD representa a quantidade de oxigênio consumido, resultante da oxidação da matéria orgânica dissolvida, das reações de oxidação catalisadas pela atuação de microrganismos presentes na água e pela nitrificação da amônia (D'ANGELLO, 2011).

O enriquecimento de nutrientes nos ambientes costeiros, proveniente, sobretudo, do lançamento de esgotos e efluentes não tratados e do carreamento de agrotóxicos (herbicidas, pesticidas, fungicidas...), na água ou contido nos sedimentos ou partículas em suspensão, dentro de certas condições, pode favorecer o desenvolvimento de uma superpopulação de microrganismos decompositores, que consomem rapidamente o oxigênio disponível. Em consequência, o nível de O<sub>2</sub> na água é drasticamente reduzido, acarretando a morte por asfixia das espécies aeróbicas. O ambiente, então, passa a exibir uma nítida predominância de organismos anaeróbicos, em virtude da incidência de algas e cianobactérias, que produzem substâncias tóxicas diversas (DARWICH et al., 2005; ESTEVES e FURTADO, 2011).

### **4.5 Exposição aos metais pesados, bioacumulação e Biomagnificação na teia trófica**

Nos últimos anos diversos estudos tem sido realizados para entender a estrutura de comunidades bentônicas e sua relação com elementos traços, com o objetivo de identificar a influência dos fatores ambientais e dos poluentes por meio de índices biológicos (Wu et al., 2011).

A transferência de metais pesados entre partições biogeoquímicas, sua bioacumulação nos organismos e biomagnificação em teias tróficas estão sujeitas a especiação dos elementos, que estabelece sua biodisponibilidade em meios abióticos e bióticos .

Há três maneiras essenciais de exposição humana aos metais pesados, são elas: oral, inalatória e dérmica. Em concentrações superiores as permitidas os metais pesados podem se tornar tóxico, resultando em diversos problemas de saúde, como: alteração na composição sanguínea e atividade de suas células, dano pulmonar, redução das atividades cerebrais, doenças renais, entre outros. Em caso de exposição prolongada doenças graves como distrofia muscular, esclerose múltipla, câncer e Alzheimer podem ocorrer (KUMAR *et al.*, 2019).

O mecanismo de bioacumulação dos metais pesados se inicia quando esses elementos são introduzidos no sistema aquático por meio de águas residuais industriais, uso doméstico e escoamento agrícola e dessa maneira entram na teia alimentar, levando à toxicidade aos biosistemas (KUMAR *et al.*, 2019; MONDAL *et al.*, 2020).

Os bioindicadores podem ser conceituados como organismos ou um conjunto de organismos que respondem às perturbações ambientais por meio de modificações nas suas funções vitais ou composição química. Desse modo, esses organismos podem ser utilizados para análise da dimensão das alterações no ambiente (MARTINEZ *et al.*, 2022).

É sabido que diferentes estudos utilizam espécies marinhas como bioindicadores de poluentes como os metais pesados, como (AZEVEDO NETTO *et al.*, 2022; VIEIRA, K. S. *et al.*, 2021) onde foram diagnosticados elementos que se bioacumulam na cadeia alimentar.

#### **4.6 Diretrizes da Qualidade de Sedimentos**

As diretrizes da qualidade de sedimentos (SQGs), são importantes ferramentas utilizadas para analisar a poluição de sedimentos estuarinos e seus potenciais efeitos adversos à biota. Para uma análise preliminar da poluição dos sedimentos por metais, são regularmente utilizados os parâmetros internacionais de qualidade dos sedimentos (ERL, ERM, TEL e PEL). No âmbito nacional, órgãos brasileiros têm estabelecido valores

orientadores como os propostos nas resoluções CONAMA (MIRANDA BIONDI *et al.*, 2011; MONDAL *et al.*, 2020).

O ERL e ERM (LONG; MACDONALD, 1998) e o TEL e PEL (MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000) foram determinados com o propósito de analisar a qualidade dos sedimentos e conceder concentrações aceitáveis de contaminantes, com a finalidade de proteger a biota (CHAKRABORTY *et al.*, 2014)

Os valores propostos para ERL e TEL caracterizam concentrações de metais inferiores às que causam efeitos adversos à biota. Em contrapartida os valores de ERM e PEL representam teores em que os efeitos nocivos à biota são mais frequentes (CHAKRABORTY *et al.*, 2014; RAM *et al.*, 2018).

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

Os valores propostos nas SQGs são baseados em valores de background, bem como podem ser originários de bioensaios. O ideal seria estabelecer diretrizes da qualidade do sedimento de acordo com as diferentes funções ecológicas (BURTON, 2002). Um exemplo, são as diretrizes para as análises de solo que são baseadas a partir do tipo de uso da terra. Exemplo de caso semelhante é visto na legislação canadense, estabelecida pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente – CCME. Para sedimentos foram determinados o ISQG e o PEL. O primeiro diz respeito aos níveis mais conservadores, já o PEL está associado a efeitos biológicos (DUNG *et al.*, 2013).

O que se tem verificado é que habitualmente as normas regulatórias e as diretrizes da qualidade de sedimentos determinam um valor numérico específico para cada elemento, que considere o seu grau de poluição. Além disso, verifica-se que os parâmetros reproduzem um fator de concentração, sem necessariamente refletirem a toxicidade do contaminante (BURTON, 2002; CHAPMAN, 2007)

**Tabela 2** – Diretrizes internacionais e nacionais de qualidade dos sedimentos.

---

<sup>A</sup> Threshold effect level (TEL)	Concentração máxima em que não se observam efeitos tóxicos
---	--

---

<sup>A</sup> Probable effects level (PEL)	Limite inferior de concentrações em que são observados efeitos tóxicos
<sup>B</sup> Probable effects level (ERM)	Valor do percentil 50 onde efeitos ou toxicidade podem começar a ser observado em determinadas espécies
<sup>B</sup> Effects range low (ERL)	Valores do percentil 10 onde efeitos ou ou toxicidade podem começar a ser observado em espécies sensíveis.
<sup>C</sup> Nível 1 – CONAMA	Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota
<sup>C</sup> Nível 2 - CONAMA	Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota

A - (Long & MacDonald, 1998) B - (LONG; MACDONALD, 1998) C – CONAMA (2012)

No Brasil, nossa legislação é uma reprodução de regulamentações internacionais, visto que estabelecer padrões normativos próprios significaria construir um banco de dados fidedigno e seguro para as tomadas de decisões.

Com o objetivo de verificar ambientes poluídos que devam ser monitorados, determinadas diretrizes internacionais foram ajustadas pelas agências reguladoras nacionais. A primeira diretriz em âmbito nacional que englobava a qualidade de sedimentos foi publicada apenas em 2004 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (FROHLICH; NASPOLINI; ISAAC, 2015).

O Conselho consiste em um órgão consultivo e deliberativo do SISNAMA, e é representado por cinco setores, a saber: órgãos federais, estaduais e municipais, setor empresarial e sociedade civil. Este último teve sua participação reduzida no ano de 2020. Dentre as principais incumbências do CONAMA está o estabelecimento de normas e padrões nacionais de controle da poluição; normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais.

A revisão da Resolução 344/2004, que tratava da gestão de material dragado resultou na Resolução 454/2012. Dessa forma, a legislação brasileira passou a estabelecer na Resolução CONAMA 454/12 dois valores orientadores que estão classificados em dois níveis (CONAMA, 2012). O nível 1 refere-se a concentrações menores em que há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Já o nível 2 diz respeito a concentrações superiores, onde há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

**Tabela 3** – Valores de referência toxicológica da concentração de elementos trações em sedimentos de água salina/salobra.

<b>DIRETRIZES</b>					<b>CONAMA</b>	<b>CONAMA</b>
<b>ELEMENTOS</b>	<b>TEL</b>	<b>PEL</b>	<b>ERL</b>	<b>ERM</b>	<b>NÍVEL 1</b>	<b>NÍVEL 2</b>
<b>CD</b>	0,68	4,2	1,2	9,6	1,2	7,2
<b>CR</b>	52,3	160,4	81	370	81	370
<b>CO</b>	-	-	-	-	-	-
<b>CU</b>	18,7	108,2	34	270	34	270
<b>FE</b>	-	-	-	-	-	-
<b>MN</b>	-	-	-	-	-	-
<b>NI</b>	15,9	42,8	20,9	51,6	20,9	51,6
<b>PB</b>	30,2	112,2	46,7	218	46,7	218
<b>ZN</b>	124	271	150	410	150	410
<b>AS</b>	7,2	41,6	8,2	70	19	70

Tanto a resolução CONAMA 454/12 quanto a resolução 344/04 tiveram como base a Convenção sobre Prevenção da Poluição Marinha por Alijamento de Resíduos e Outros Materiais, conhecida por LC/72 e a LP/96, e no estabelecimento de valores orientadores adotaram as normas canadenses, americanas e europeias (esta última apenas a Resolução 454/12).

Assim como a LC/72, a LP/96 utiliza o princípio da precaução e informa que devem ser empregadas medidas preventivas adequadas para evitar o alijamento de resíduos ou outros materiais que possam causar danos no ambiente marinho.

Uma compreensão equivocada das utilizações dos valores propostos nessa resoluções os transformaram em valores absolutos que indicam os padrões na qualidade de sedimentos. Dessa forma os valores deixaram de ser orientadores, como determinado nas normas, que prevê que os valores basais de uma determinada região devem prevalecer

sobre os valores orientadores da norma sempre que esses se apresentarem mais elevados. Este entendimento pressupõe que estas atribuições numéricas são valores orientadores para o ponto de partida de um processo de avaliação e não um padrão fixo.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Estruturação Metodológica

Tendo por meta investigar a dinâmica de elementos traços em ambientes estuarinos e suas interações com diferentes matrizes (sedimentos, macroinvertebrados bentônicos e bivalves), o presente estudo seguiu as etapas apresentadas na figura 3 para a estruturação e consolidação da Tese.

Com o objetivo de nortear a pesquisa, a etapa de escritório se iniciou com levantamento bibliográfico e cartográfico. Houve, também, a preocupação de fazer um planejamento das atividades para as ações de campo incluindo a premeditação dos planos de amostragem. Ao longo do trabalho, ocorreu o estudo e a determinação dos métodos analíticos e estatísticos que deram suporte às interpretações, discussões e quantificações dos resultados obtidos.

A partir das pesquisas realizadas foram produzidos três artigos científicos.



**Figura 3** – Diagrama contendo as etapas para a elaboração da Tese.

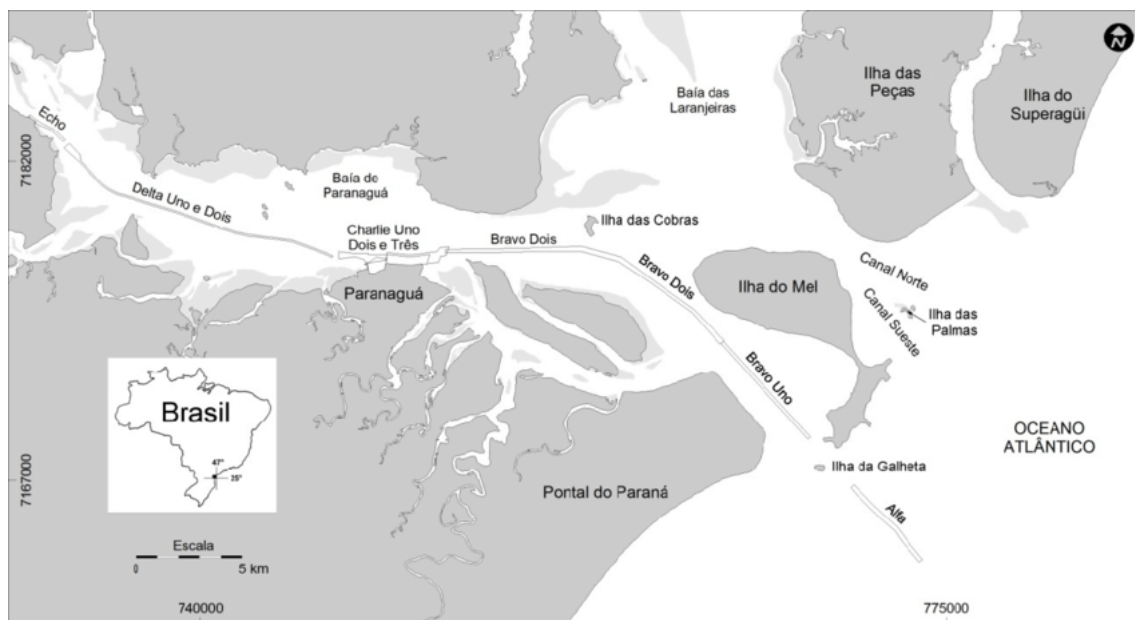
## 5.2 Área de Estudo

### 5.2.1 Aspectos Físicos

A Planície Costeira do Estado do Paraná estende-se desde o sopé da Serra do Mar até o Oceano Atlântico, tem um comprimento de aproximadamente 90 km e uma largura máxima em torno de 55 km na região de Paranaguá. A planície está profundamente recortada pelo Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) – formado pelas baías de Antonina, Paranaguá, Laranjeiras e Pinheiros (LANA *et al.*, 2001).

O Complexo Estuarino de Paranaguá tem área superficial de 612 km<sup>2</sup>, e é composto por dois corpos de água principais: as Baías de Paranaguá e Antonina (260 km<sup>2</sup>), no eixo leste-oeste, e as Baías de Laranjeiras e Pinheiros (200 km<sup>2</sup>), no eixo norte-sul (LANA *et al.*, 2001; TREVIZANI *et al.*, 2019).

O CEP se conecta com o oceano através dos canais da Galheta, Norte e Superagui, sendo a área ao redor da Ilha do Mel (152 km<sup>2</sup>) a principal entrada do sistema. Na foz do estuário a amplitude média das marés de quadratura e sizígia são de aproximadamente 1,30m e 1,70m. Já nos trechos superiores do estuário as amplitudes são respectivamente de 2,0m e 2,7m durante as marés de quadratura e sizígia (MAYERLE *et al.*, 2015).



**Figura 4** – Mapa de localização do Complexo Estuarino de Paranaguá, com a indicação dos setores dos canais de navegação. Fonte: TCP – Adaptado pelo autor.

O CEP é apontado como parcialmente misto, com um prisma de maré de 1,3 km<sup>3</sup> e regido essencialmente por um regime de micromarés. As implicações das ondas geradas

localmente pela ação dos ventos são insignificantes em relação as correntes, quando a velocidade do vento não supera 6,0 m/s (MANTOVANELLI *et al.*, 2004; MAYERLE *et al.*, 2015).

Dentre os aspectos climáticos deve-se expor que o clima na região é classificado como do tipo Cfa de acordo com a classificação de Köppen. O período mais chuvoso ocorre nos meses de verão, com destaque para janeiro, com média de 310,5 mm (cerca de 40% do volume anual), e o menos chuvoso no período de inverno, com destaque para o mês de agosto (77,1 mm) (RÚBIA DE -, [s. d.]).

Nos meses de verão, por conta do maior aquecimento da superfície terrestre e consequente aumento da evaporação e formação de nuvens, é frequente a ocorrência de chuvas convectivas com altos volumes precipitados em curto espaço de tempo. As chuvas de inverno são proporcionadas quase em sua totalidade pela passagem de sistemas frontais (MANTOVANELLI *et al.*, 2004). A sazonalidade das precipitações favorece o desenvolvimento de processos erosivos acaba contribuindo no desenvolvimento de processos erosivos e conseqüentemente no aumento na carga de sedimentos no estuário (RUTYNA1 *et al.*, 2021).

Os principais rios que desaguam nas Baías de Paranaguá e Antonina (eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá) são: Cachoeira, Cacatú, Faisqueira, Nhundiaquara, Guaraguaçu e Sagrado.

**Tabela 4** – Dimensões das principais bacias hidrográficas que drenam para o complexo Estuarino de Paranaguá.

Nome	Área em km <sup>2</sup>	Perímetro em km
Bacia Hidrográfica do rio Nhudiaquara	519,30	140,22
Bacia Hidrográfica do rio Cachoeira	428,18	126,63
Bacia Hidrográfica do rio Guaraguaçu	259,92	116,86
Bacia Hidrográfica do rio Sagrado	137,70	71,80
Bacia Hidrográfica do rio Cacatu	107,08	55,68
Bacia Hidrográfica do rio Faisqueira	103,59	61,54

Dentre as bacias mencionadas, a bacia do rio Cachoeira sofreu uma intervenção antrópica considerável. A COPEL criou um canal de fuga da Usina Hidrelétrica Governador Pedro V. Parigot de Souza que desagua no rio Cachoeira. Para a operação das turbinas da hidrelétrica uma parte das águas da represa Capivari, localizada no

primeiro planalto paranaense, são escoadas para o rio Cachoeira. Logo, tem-se um aumento de vazão desse rio e conseqüentemente uma alteração na sua capacidade de transportes de sedimentos e matéria orgânica (RUTYNA1 <i>et al.</i>, 2021).

O CEP é considerado uma área de grande importância ecológica por abrigar um complexo de Unidades de Conservação estaduais e federais, destacando a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba (APA), Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Parque Nacional de Superagüi e a Estação Ecológica Ilha do Mel. A relevância ecológica do CEP é definida ainda pela sua pluralidade de ambientes que incluem planícies de maré, baixios, praias arenosas, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de marés (gamboas) e manguezais (LANA *et al.*, 2001).

### 5.2.2 Aspectos Socioeconômicos

De acordo com o censo demográfico do IBGE (2010), Paranaguá possui 140.469 habitantes e um alto índice de urbanização, cerca de 96% do total da população reside na área urbana. A agricultura é pouco desenvolvida na região, com exceção de algumas plantações de banana, mandioca, palmito, arrozais e pastagens, algumas pisciculturas e extração de minerais como areia, basaltos e saibros.

De acordo com dados do IBGE a maior parte das áreas destinadas às atividades agropecuárias em Paranaguá desenvolvem a pecuária e a criação de animais, cerca de 1.800 hectares do total em 133 estabelecimentos.

**Tabela 5** – Principais atividades agropecuárias desenvolvidas nos principais municípios adjacentes ao CEP.

Atividades econômicas	Áreas (ha)	Áreas (ha)	Áreas (ha)
	Paranaguá	Antonina	Morretes
Aquicultura	139	-	-
Horticultura e floricultura	200	-	-
Lavoura permanente	430	2.029	1.489
Lavoura temporária	310	524	1.408
Pecuária e criação de outros animais	1.757	2.625	942
Pesca	134	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>2.970</b>	<b>5.178</b>	<b>3.839</b>

Historicamente, a região do estuário de Paranaguá possui a pesca e a aquicultura como vocação e atividades potenciais para desenvolvimento social e econômico. Porém, a urbanização e o desenvolvimento de atividades industriais em regiões costeiras possibilitaram o incremento de poluentes em ecossistemas aquáticos, potencializando a possibilidade de contaminação ambiental, danos à saúde humana e à fauna local (BARLETTA; LIMA; COSTA, 2019).

No que diz respeito ao crescimento do município é factível identificar dois momentos. O primeiro foi fruto do crescimento acelerado nas primeiras décadas da segunda metade do século XX, período do auge da exportação de café no porto de Paranaguá. O segundo momento foi sinalizado pelas três últimas décadas do século XX. Nessa época o porto passou a ter um novo perfil, se especializando em um porto graneleiro.

O município de Paranaguá sofre influência direta de seis unidades de conservação ambiental, sendo que abrange completamente quatro delas. Aproximadamente 52% do território do município está inserido em área sob proteção permanente. Com base nisso constata-se duas importantes implicações: a primeira diz respeito ao crescimento do município, principalmente para a instalação de atividades econômicas de elevado impacto. A segunda implicação está associada à competência sobre a gestão do território. As restrições às ocupações territoriais e a baixa capacitação do município no que se refere à sua gestão representam elementos impactantes no processo de ocupação da cidade (MAYERLE *et al.*, 2015). A materialização dessas implicações se manifesta nas ocupações irregulares no estuário.

Atualmente os setores econômicos mais relevantes estão associados às atividades portuárias. Dentre as principais atividades econômicas estão a indústria alimentícia, em função do peso da agroindústria, em especial da presença da Sadia S/A e do beneficiamento de óleo pelas cooperativas paranaenses; indústria química, na qual inclui-se a produção de fertilizantes; e, transportes e comunicações.

Pode-se afirmar que a cidade de Paranaguá possui características representativas de cidade portuária. Porém, as informações socioeconômicas não revelam que a mesma tenha conseguido expandir o setor de serviços com perfil aprimorado, tal como se requer para que seja possível internalizar os benefícios dos fluxos globais e reter uma parcela mais expressiva de renda para a população local.

### 5.3 Atividades de Campo – coleta das amostras

A metodologia desenvolvida para a pesquisa buscou analisar dados físico e químicos da coluna d'água, de sedimentos e dos organismos bentônicos e bivalves. A seleção dos pontos amostrais foi realizada de acordo com a morfologia do estuário e os diferentes graus de influência antropogênica sobre o ambiente, conforme apresentado na tabela 6.

No intuito de examinar as mudanças do comportamento geoquímico do ambiente estuarino sob diferentes estações climáticas, as amostragens foram realizadas em diferentes etapas de campo. Para a matriz de sedimento foram contemplados os meses de Março, Junho, Setembro e Novembro. Já para as coletas que abrangeram organismos bentônicos foram escolhidos os meses de Janeiro, Maio, Setembro e Dezembro.

Os valores constatados em cada amostra entre as diferentes matrizes foram contrastados com valores de referência e com outros estudos realizados em ambientes estuarinos.

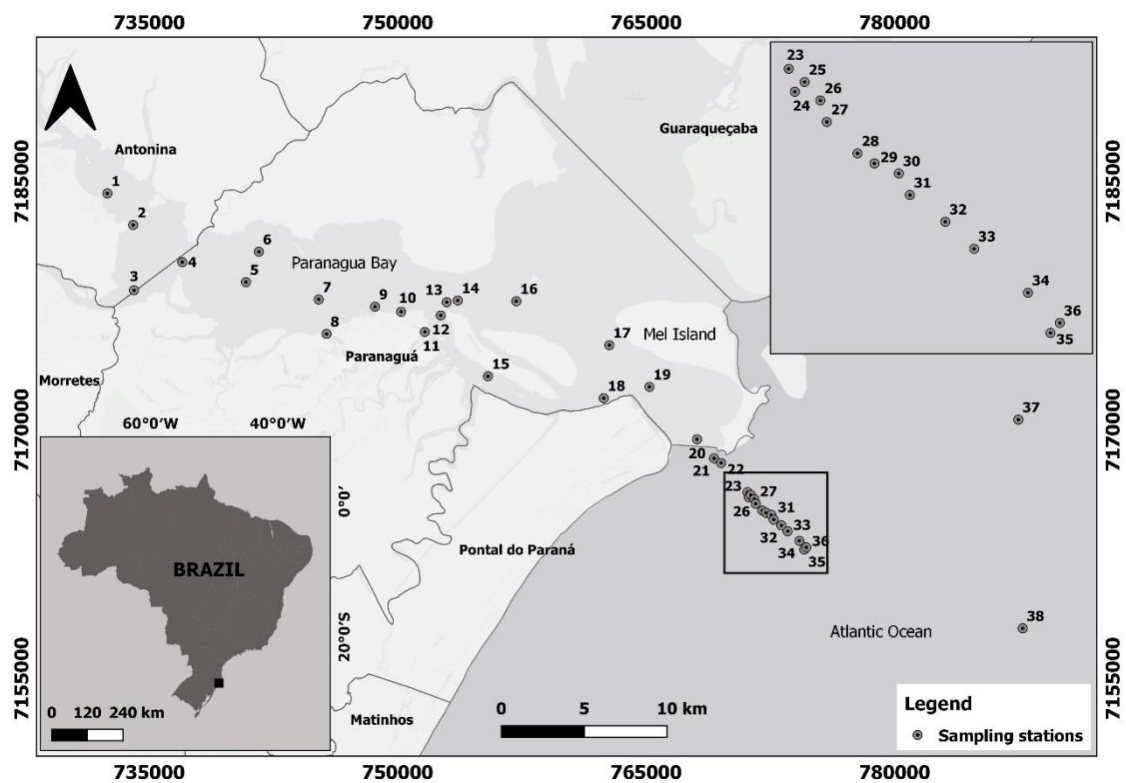
**Tabela 6** - Coordenadas e localização dos pontos amostrais de sedimentos no Sistema Estuarino de Paranaguá – PR

Ponto Coleta	Localização	Coordenadas	
01	Foz do rio Cachoeira	732461	7184272
02	Ponta do Félix – Antonina	734019	7182370
03	Foz do rio Nhundiaquara	734070	7178425
04	Ilha do Teixeira	736981	7180128
05	Canal de Navegação	740828	7178920
06	Comunidade Pesqueira - Zacarias	741608	7180754
07	Canal de Navegação	745217	7177875
08	Foz do rio Emboguaçu – Fospar Fertilizantes	745691	7175791
09	Porto de Paranaguá	748623	7177438
10	TCP - Paranaguá	750195	7177130
11	Rio Itiberê	751632	7175914

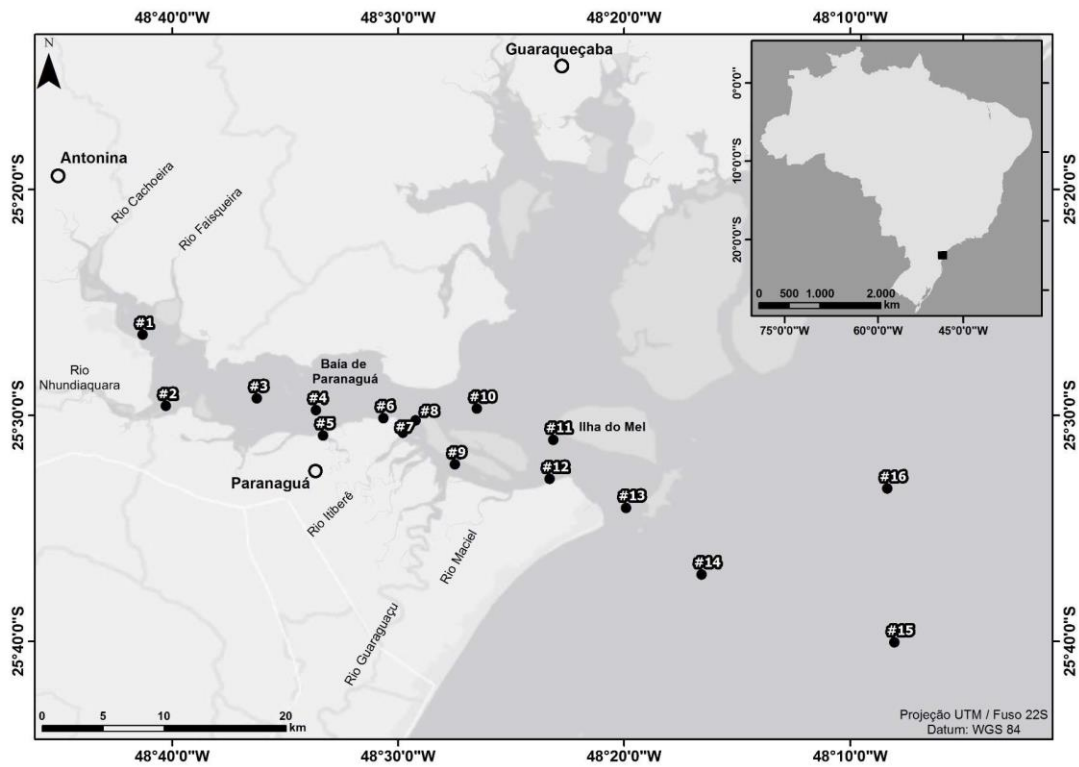
12	Área Adjacente ao TCP	752592	7176911
13	Ilha da Cotinga	752948	7177710
14	Canal de Navegação	753620	7177815
15	Ilha da Cotinga	755443	7173240
16	Canal de Navegação	757150	7177768
17	Ilha do Mel	762770	7175119
18	Comunidade Pesqueira – São Miguel	762433	7171917
19	Canal da Galheta	765194	7172601
20	Canal da Galheta	768066	7169437
21	Encantadas – Ilha do Mel	769093	7168287
22	Encantadas – Ilha do Mel	769519	7168005
23	Canal de Navegação	771111	7166240
24	Canal de Navegação	771191	7165941
25	Canal de Navegação	771319	7166068
26	Canal de Navegação	771525	7165826
27	Canal de Navegação	771610	7165546
28	Canal de Navegação	772011	7165134
29	Canal de Navegação	772233	7165003
30	Canal de Navegação	772552	7164871
31	Canal de Navegação	772697	7164589
32	Canal de Navegação	773160	7164240
33	Canal de Navegação	773537	7163886
34	Canal de Navegação	774242	7163311
35	Canal de Navegação	774537	7162785
36	Canal de Navegação	774660	7162916
37	Saída Canal Norte	787466	7170621
38	Área de Disposição Oceânica	787729	7158025

Foram realizadas coletas de sedimentos superficiais em 38 (trinta e oito) pontos amostrais nos meses de Março, Junho, Setembro e Novembro de 2018. Além disso, foram realizadas amostragens de macroinvertebrados bentônicos e sedimentos superficiais em 16 (dezesesseis) estações nos meses de Janeiro, Maio, Setembro e Dezembro de 2018.

Para a amostragem das ostras (*Crassostrea gasar*) foram selecionados 05 (cinco) pontos ao longo do estuário de Paranaguá, nomeadas como BOP1, BOP2, BOP3, BOP4 e BOP5 e com suas localizações expressas por meio de coordenadas geográficas.



**Figura 5** – Sistema Estuarino de Paranaguá com a malha amostral de sedimentos.



**Figura 6** - Área de estudo com a malha amostral de sedimentos e macroinvertebrados bentônicos

Concomitante à amostragem de sedimentos e organismos foram coletadas amostras de água das camadas superficial e inferior durante a maré vazante, nas mesmas posições em que os organismos de monitoramento e sedimentos foram coletados. Os parâmetros da coluna de água (temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH e turbidez) foram analisados com uma sonda Horiba U10 multiparâmetros.



**Figura 7** - Coleta de amostra de sedimentos - Ponto 23



**Figura 8** - Amostras de sedimentos acondicionadas e refrigeradas para o transporte até a universidade.



**Figura 9** – Coleta de amostra de água – Ponto 22, Canal de Navegação. Ao fundo a draga Xin Hai Hu 9.



**Figura 10** – Coleta de amostra de sedimentos para análise de nutrientes – ponto 6.

#### 5.4 Análises Laboratoriais

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

Para se determinar a distribuição granulométrica da fração dos sedimentos finos, as amostras foram peneiradas e posteriormente as análises granulométricas foram realizadas por meio da técnica de difração a laser no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern.

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando discontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula.

Para a determinação dos parâmetros estatísticos granulométricos (diâmetro médio e grau de seleção) utilizou-se como recurso o software GRADISTAT (BLOTT & PYE, 2001).

Para análise de matéria orgânica, pesou-se aproximadamente 20g de amostra e fez-se o ataque inicialmente com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após o período de aproximadamente 3 dias, adicionou-se algumas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado a fim de verificar se ainda havia ocorrência de reação. Quando sim, a amostra foi mais uma vez tratada com ácido, até que

toda matéria orgânica fosse consumida. Finalizada a queima, a amostra passou por um processo de lavagem, para que depois de seca fosse pesada novamente.



**Figura 11** - Amostras de sedimentos sendo lavadas para posteriormente serem secas e pesadas. – Laboratório de Sedimentologia da UFF.



**Figura 12** – Armazenamento das amostras para serem posteriormente analisadas - Laboratório de Sedimentologia da UFF

O processo realizado para a determinação do teor de carbonato presente nas amostras, ocorreu a partir da digestão em ácido clorídrico (HCl), com sua posterior lavagem e pesagem. O resultado foi obtido através da diferença entre as massas das amostras observadas antes e depois do processo de acidificação.

No laboratório de sedimentologia da UFF as amostras foram liofilizadas através do liofilizador modelo L101 tipo Liotop para eliminação da água, por um período de 72h. Posteriormente foram homogeneizadas no almofariz e peneiradas em uma malha de aço inoxidável (250  $\mu$ m) e armazenadas em recipientes de vidro.

Antes de realizar a digestão para a extração dos metais, as amostras foram peneiradas para a retirada do material grosseiro.

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

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

A espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) é uma técnica suficientemente sensível para detectar baixas concentrações de metais em amostras de

sedimentos. Em torno de 90% dos elementos da tabela periódica podem ser determinados, com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Entretanto, enquanto muitos elementos são ionizados com uma eficiência maior que 90% usando um plasma de argônio, os elementos dos grupos IVA e VIA (que incluem Pb, Sn, Bi e outros), são ionizados com somente 30 a 40 % de eficiência (D'ORAZIO; FOLCO, 2003).

Para a quantificação dos elementos metálicos, foi realizado o procedimento de digestão das amostras em forno micro-ondas com a adição de 2,0; 1,0 e 4,0 mL de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. O gás argônio com uma pureza de 99,996% foi utilizado como o gás principal, auxiliar e gás nebulizador (Air Liquide) no Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma (ICP-MS).

## **5.5 Indexadores de análise de poluição e risco ambiental**

Um dos conceitos apresentados na literatura para poluição é a introdução de substâncias no meio ambiente, através do homem, que podem ocasionar danos à saúde humana, aos recursos ecológicos, ou mesmo interferência no uso legítimo dos recursos ambientais (DUNG *et al.*, 2013).

Dessa forma, a análise da poluição está associada ao trabalho de distinguir as concentrações antropogênicas e naturais no ambiente. A partir da diferenciação conceitual entre a poluição e contaminação, pode-se compreender que a poluição é mais crítica que um caso de contaminação (DUNG *et al.*, 2013; SCHWEITZER; NOBLET, 2018). Ainda que contaminação e poluição sejam frequentemente utilizadas no mesmo contexto.

Para Chapman (2007), a contaminação consiste na presença de uma substância em local onde não deveria estar ou em concentrações do estabelecido. Já a poluição é a contaminação que pode suceder em efeito biológicos nocivos. Logo, todos os poluentes são contaminantes, porém nem todos contaminantes são poluentes.

Consequentemente, diversos estudos que contemplam a aplicação de ferramentas de análise de sedimentos têm sido publicados nos últimos anos. Vale ressaltar que esses índices são calculados segundo o background das concentrações de metais em sedimentos. As abordagens deste termo “background” são diferentes das utilizadas na área de geoquímica mineral, que foi aonde se originou essa definição. Embora as ciências ambientais tenham se apropriado deste conceito (DUNG *et al.*, 2013).

O background das concentrações das concentrações de metais nos sedimentos possibilita a diferenciação de áreas poluídas para as não poluídas, e é pertinente para avaliar os impactos das atividades antrópicas. Além disso, os indicadores de background colaborarão em uma melhor compreensão da rota dos elementos estudados (deposição, mobilização, migração) (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011).

É notório que as concentrações de metais pesados são afetadas pelas características dos sedimentos da área analisada, distribuição da matéria orgânica, além de outros parâmetros da coluna d'água. Sendo assim, tanto a determinação do background quanto a avaliação do nível de poluição devem considerar essas variáveis (DUNG *et al.*, 2013).

Como os metais pesados propendem a se ligar aos minerais argilosos, (oxi)hidróxidos de Fe e Mn e à matéria orgânica, a normalização dos índices, quando preciso, deve ser feita com um elemento conservador. Este elemento deve ser estável às influências como redução, oxidação, adsorção e demais processos diagenéticos (GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011).

O alumínio (Al) é bastante utilizado como elemento normalizador por ser bastante adequado para diferentes tipos de sedimentos. Porém a normalização com Al não é recomendada para sedimentos com níveis consideráveis de feldspato e metamórficos. Nesses casos o Fe pode substituir o Al caso não haja indício de origem antropogênica em relação a esse elemento (DUNG *et al.*, 2013).

Outros elementos como Sc, Ga, Zr, Ti e Si também podem ser usados na normalização, porém a complexidade em determinar esses elementos impossibilita que os mesmos sejam amplamente utilizados como normalizadores (DUNG *et al.*, 2013).

A seguir serão apresentados índices usuais na determinação da ausência de poluição no ambiente.

#### 5.5.1 Fator Individual de Contaminação e Fator Global de Contaminação

A aplicabilidade de fatores como o FIC e FGC são importantes pois retratam de modo geral os potenciais riscos dos metais pesados ao meio e à biota (ZHAO *et al.*, 2012).

Os fatores individuais de contaminação (FIC) para as diferentes amostras de sedimentos foram apurados por meio da divisão do somatório das frações não residuais (F1+F2+F3) pela fração residual (F4) de cada elemento. Já o fator de contaminação global

(FCG) para cada ponto amostral foi calculado por meio da soma do FIC de todos os elementos analisados naquele ponto (MONDAL *et al.*, 2020).

As classificações dos fatores FIC e FCG foram interpretadas da seguinte maneira, conforme proposto por (ZHAO *et al.*, 2012):

**Tabela 7** – Classificação dos fatores de contaminação

Baixa poluição	FIC < 0
	FCG < 6
Moderadamente poluído	1 < FIC < 3
	6 < FCG < 12
Consideravelmente poluído	3 < FIC < 6
	12 < FCG < 24
Altamente poluído	FIC > 6
	FCG > 24

#### 5.5.2 Índice de Geoacumulação (Igeo)

Os índices utilizados nas avaliações dos níveis de poluição de uma determinada área proporcionam interpretações a respeito dos teores de contaminantes a partir de diferentes níveis basais (RAM *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017).

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

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

O Igeo é expresso da seguinte forma:

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

onde  $Cn$  é a concentração do elemento nas amostras de sedimentos e  $Bn$  são os valores de background. Com base nos valores encontrados as amostras são classificadas da seguinte forma:  $Igeo < 0$  (praticamente não poluído);  $0 < Igeo < 1$  (não poluído a moderado poluído);  $1 < Igeo < 2$  (moderadamente poluído);  $2 < Igeo < 3$  (moderadamente

a fortemente poluído); 3 <Igeo <4 (fortemente poluído); 4 <Igeo <5 (fortemente a extremamente poluído); e Igeo >5 (extremamente poluído) (MÜLLER, 1969 apud FONSECA et al., 2014).

### 5.5.3 Fator de Enriquecimento (FE)

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

Para a normalização foram utilizadas as concentrações de Fe, que é o elemento mais indicado por sua distribuição não estar associada a outros metais pesados (ABRAHIM; PARKER, 2008), pois, naturalmente, a concentração do Fe é alta no ambiente (ABREU *et al.*, 2016).

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

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

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

### 5.5.4 Índice de Risco Ecológico Potencial (IREP)

O índice de risco ecológico potencial foi proposto por Hakanson (1980), e amplamente utilizado por outros autores (Zhang et al., 2012; Bian et al., 2016). Este índice é utilizado para avaliar o impacto da concentração de determinado elemento e sua possível toxicidade no ambiente, possibilitando a modelagem e estimativa numérica do risco ecológico, considerando os valores de background dos sedimentos.

O IREP, gerado por Hakanson (1980) foi adaptado por Fiori et al. (2013) para as regiões tropicais, e é composto pela estimativa numérica do Fator de Contaminação (FC), Fator de Resposta Tóxica (FRT), e o Fator de Risco Ecológico Potencial (FR) para cada elemento analisado. Os fatores são calculados de acordo com as seguintes equações:

$$FR^i = FRT^i \times FC^i$$

$$FC^i = Ci / Bi$$

O Grau de contaminação consiste no somatório dos Fatores de Contaminação.

**Tabela 8** - Classificação dos fatores e Índices de Risco Ecológico Potencial (IREP) para avaliação de contaminação do ambiente.

Fator de Contaminação	Grau de Contaminação	Fator de Risco Ecológico Potencial	Classificação
$FC < 1$	$GC < 8$	$FR < 40$	Baixo
$1 \leq FC < 3$	$8 \leq GC < 16$	$40 \leq FR \leq 80$	Moderado
$3 \leq FC < 6$	$16 \leq GC < 32$	$80 \leq FR \leq 160$	Considerável
-	-	$160 \leq FR \leq 320$	Alto
$FC \geq 6$	$GC \geq 32$	$FR \geq 320$	Muito Alto

#### 5.5.5 Indexadores de risco à saúde humana

Na parte do presente estudo que compete as análises de bivalves foram utilizados índices que avaliassem o risco à saúde humana. De acordo com a USEPA os índice THQ e HI são coerentes na avaliação do potencial risco mediante a ingestão de metais por alimentos contaminados (KUMAR *et al.*, 2020). Foram calculados os seguintes índices:

- Ingestão Dietética Estimada (EDI)

EDI = Concentração do metal x peso do consumo diário / peso corporal do consumidor

- Quociente Alvo de Risco (THQ)

THQ = EDI / R<sub>F</sub> D (Dose de Referência para ingestão diária máxima tolerável de um metal)

- Índice de Perigo (HI)

$\sum$  THQ

## 6. 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**, [s. l.], v. 136, n. 1–3, p. 227–238, 2008.

ABREU, Ilene Matanó *et al.* Ecological risk evaluation of sediment metals in a tropical Euthrophic Bay, Guanabara Bay, Southeast Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 109, n. 1, p. 435–445, 2016.

ALTVATER, Luciana; COUTINHO, Ricardo. Colonisation, competitive ability and influence of *Stragulum bicolor* van Ofwegen and Haddad, 2011 (Cnidaria, Anthozoa) on the fouling community in Paranaguá Bay, Southern Brazil. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, [s. l.], v. 462, p. 55–61, 2015.

ANGELI, J. L.F. *et al.* Arsenic and other trace elements in two catfish species from Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 185, n. 10, p. 8333–8342, 2013.

ANGELI, José Lourenço Friedmann *et al.* Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 137–150, 2020.

ANOOP, Sini *et al.* Spatio-temporal distribution of heavy metals in sediments of Biyyam Backwater, Kerala, Southwest India; its environmental implications. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 17, n. May 2021, p. 100662, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100662>.

AUTHMAN, Mohammad MN. Use of Fish as Bio-indicator of the Effects of Heavy Metals Pollution. **Journal of Aquaculture Research & Development**, [s. l.], v. 06, n. 04, 2015.

AZEVEDO NETTO, Adriana *et al.* Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado. **Sistemas & Gestão**, [s. l.], v. 17, n. 1, 2022.

BARLETTA, Mário; LIMA, André R.A.; COSTA, Monica F. **Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2019.

BERTON, F. *et al.* Quaternary coastal plains as reservoir analogs: Wave-dominated sand-body heterogeneity from outcrop and ground-penetrating radar, central Santos Basin, southeast Brazil. **Sedimentary Geology**, [s. l.], v. 379, p. 97–113, 2019.

BET, Rafael; BÍCEGO, Marcia C.; MARTINS, César C. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 183–194, 2015.

BOTANY, H; GHANI, Abdul. Effect of chromium toxicity on growth, chlorophyll and some mineral nutrients of brassica juncea L. **Egypt. Acad. J. biolog. Sci**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 9–15, 2011. Disponível em: [www.eajbs.eg.net](http://www.eajbs.eg.net).

BRAUKO, Kalina Manabe *et al.* Assessing the suitability of five benthic indices for environmental health assessment in a large subtropical South American estuary. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 64, p. 258–265, 2016.

BURDIGE, D. J. *Geochemistry of Marine Seiments.* New Yersey: Princeton University Press, 2006.

BURTON, G. Allen. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 65–75, 2002.

CHAKRABORTY, Parthasarathi *et al.* **Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India - An assessment.** [S. l.: s. n.], 2014.

CHAPMAN, Peter M. Determining when contamination is pollution - Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 492–501, 2007.

CHEN, Hongzhe *et al.* Assessment of heavy metal contamination in the surface sediments: A reexamination into the offshore environment in China. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 113, n. 1–2, p. 132–140, 2016.

CORDEIRO, R. C. *et al.* Geochemical fractionation of metals and semimetals in surface sediments from tropical impacted estuary (Guanabara Bay, Brazil). **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 1363–1378, 2015.

CORINGA, Josias do Espírito Santo *et al.* Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 161–174, 2016.

DE SOUZA MACHADO, Anderson Abel *et al.* **Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity**. [S. l.]: Elsevier, 2016.

DINU, M. I.; SHKINEV, V. M. Complexation of Metal Ions with Organic Substances of Humus Nature: Methods of Study and Structural Features of Ligands, and Distribution of Elements between Species. **Geochemistry International**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 200–211, 2020.

D'ORAZIO, Massimo; FOLCO, Luigi. Chemical analysis of iron meteorites by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Geostandards Newsletter**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 215–225, 2003.

DUNG, Tran Thi Thu *et al.* **From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils**. [S. l.: s. n.], 2013.

DUODU, Godfred Odame; GOONETILLEKE, Ashantha; AYOKO, Godwin A. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 117, n. 1–2, p. 523–531, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>.

EGLER, Claudio; ROMERO, Priscila; REIS, Dirceu. **Risco ambiental como critério de gestão do território: uma aplicação à Zona Costeira Brasileira Related papers O BRASIL E O MAR NO SÉCULO XXI**. [S. l.: s. n.], 1996.

ERGIN, M *et al.* Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 91, p. 269–285, 1991.

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

FLEMMING, B. W. *Geology, Morphology, and Sedimentology of Estuaries and Coasts. Em: TREATISE ON ESTUARINE AND COASTAL SCIENCE.* [S. l.]: Elsevier Inc., 2012. v. 3, p. 7–38.

FONSECA, E. M. *et al.* Effects of dredged sediment dumping on trace metals concentrations and macro benthic assemblage at the continental shelf adjacent to a tropical urbanized estuary. **Ocean and Coastal Management**, [s. l.], v. 196, 2020.

FROHLICH, Miguel Franco; NASPOLINI, Bianca Ferrazzo; ISAAC, Volschan. The evolution of the material evaluation and management process related to dredging activities in brazil: A comparative analysis between conama resolutions no. 344/04 and no. 454/12. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 131–140, 2015.

GALUSZKA, Agnieszka; MIGASZEWSKI, Zdzisław. Geochemical background-an environmental perspective. *Em:* , 2011. **Mineralogia**. [S. l.: s. n.], 2011. p. 7–17.

GAUTAM P. K. *et al.* **Heavy metals : sources, toxicity and remediation techniques.** [S. l.: s. n.], 2016.

GUSMAO, Joao B. *et al.* Functional diversity of macrobenthic assemblages decreases in response to sewage discharges. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 66, p. 65–75, 2016.

JAISHANKAR, Monisha *et al.* **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals.** [S. l.]: Slovak Toxicology Society, 2014.

JAYARAJU, N. *et al.* Use of benthic foraminifera as a proxy for monitoring heavy metal pollution in the Swarnamukhi estuary, southeast coast of India. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, [s. l.], v. 3, p. 249–260, 2021.

KABATA-PENDIAS, Alina; SZTEKE, Barbara. **Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments.** [S. l.: s. n.], [s. d.].

KIM, Bianca Sung Mi *et al.* Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 103, n. 1–2, p. 333–338, 2016.

KUMAR, Manoj *et al.* Biomonitoring of Heavy Metals in River Ganga Water, Sediments, Plant, and Fishes of Different Trophic Levels. **Biological Trace Element Research**, [s. l.], v. 193, n. 2, p. 536–547, 2020.

KUMAR, Vinod *et al.* Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. **Chemosphere**, [s. l.], v. 216, p. 449–462, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>.

LANA, P. C. *et al.* The Subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. *Em*: [S. l.: s. n.], 2001. p. 131–145.

LEE, Pyeong Koo *et al.* Enrichment and geochemical mobility of heavy metals in bottom sediment of the Hoedong reservoir, Korea and their source apportionment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 184, p. 74–85, 2017.

LIEBEZEIT, Gerd *et al.* DDT in biota of Paranaguá Bay, Southern Brazil: Recent input and rapid degradation. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 220, n. 1–4, p. 181–188, 2011.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D. **Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems**. [S. l.]: CRC Press LLC, 1998.

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.

MANTOVANELLI, A. *et al.* Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s. l.], v. 59, n. 4, p. 523–537, 2004.

MARTINEZ, Aline S. *et al.* **Reviewing the effects of contamination on the biota of Brazilian coastal ecosystems: Scientific challenges for a developing country in a changing world**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022.

MARTINS, K. *et al.* Assessment of the anthropogenic influence on contamination level present in Vitória's bay - Espírito Santo, Brazil. **City and Environment Interactions**, [s. l.], v. 4, 2019.

MAYERLE, Roberto *et al.* A case study of sediment transport in the Paranagua Estuary Complex in Brazil. **Ocean Engineering**, [s. l.], v. 106, p. 161–174, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceaneng.2015.06.025>.

MIRANDA, Lorena S. *et al.* Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. **Water Research**, [s. l.], v. 202, 2021.

MIRANDA BIONDI, Caroline *et al.* **TEORES DE Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co EM SOLOS DE REFERÊNCIA DE PERNAMBUCO (1)**. [S. l.: s. n.], 2011.

MONDAL, Priyanka *et al.* Geochemical fractionation and risk assessment of trace elements in sediments from tide-dominated Hooghly (Ganges) River Estuary, India. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 532, 2020.

NAJAMUDDIN *et al.* Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 111, n. 1–2, p. 456–462, 2016.

ONABULE, Oluwatosin A.; MITCHELL, Steve B.; COUCEIRO, Fay. The effects of freshwater flow and salinity on turbidity and dissolved oxygen in a shallow Macrotidal estuary: A case study of Portsmouth Harbour. **Ocean and Coastal Management**, [s. l.], v. 191, 2020.

OURSEL, B. *et al.* Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 69, n. 1–2, p. 137–149, 2013.

PINTO, Aline Bartelochi *et al.* Heavy metals and TPH effects on microbial abundance and diversity in two estuarine areas of the southern-central coast of São Paulo State, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 96, n. 1–2, p. 410–417, 2015.

RAM, S. S. *et al.* Assessment of trace metal contamination of wetland sediments from eastern and western coastal region of India dominated with mangrove forest. **Chemosphere**, [s. l.], v. 211, p. 1113–1122, 2018.

RÚBIA DE -, Yara. **\_Revista Brasileira de Climatologia\_\_\_\_\_**  
**CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS E ANÁLISE RÍTMICA APLICADA A**  
**EPISÓDIOS EXTREMOS DE PRECIPITAÇÃO E TEMPERATURA NO**  
**MUNICÍPIO DE PARANAGUÁ, PREletrônica) Ano.** Curitiba: [s. n.], [s. d.].

RUTYNA<sup>1</sup>, Brendo Benato *et al.* **Assoreamento nas baías de Antonina e de Paranaguá-PR: análise integrada das áreas fontes de sedimentação e obras de dragagem** **Revista Brasileira de Geografia Física** v. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: [https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe. .](https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe.)

SALGADO-RAMÍREZ, Carla A.; MANSILLA-RIVERA, Imar; RODRÍGUEZ-SIERRA, Carlos J. Comparison of trace metals in different fish tissues of *Scomberomorus* spp. (“sierra”) and *Lutjanus synagris* (“arrayado”) from Jobos Bay and La Parguera coastal areas in Southern Puerto Rico. **Regional Studies in Marine Science**, [s. l.], v. 13, p. 1–11, 2017.

SANTOS, D.M. *et al.* Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob Influência das Atividades Antrópicas. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 157–160, 2006.

SCHWEITZER, Linda; NOBLET, James. Water Contamination and Pollution. *Em: GREEN CHEMISTRY: AN INCLUSIVE APPROACH*. [S. l.]: Elsevier Inc., 2018. p. 261–290.

SOUZA, Amanda C. *et al.* Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 133, n. May, p. 436–441, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.052>.

SUNDARAMANICKAM, Arumugam *et al.* Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 218, p. 186–195, 2016.

TOUBLANC, F.; BRENON, I.; COULOMBIER, T. Formation and structure of the turbidity maximum in the macrotidal Charente estuary (France): Influence of fluvial and tidal forcing. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s. l.], v. 169, p. 1–14, 2016.

TREVIZANI, Tailisi Hoppe *et al.* Assessment of metal contamination in fish from estuaries of southern and southeastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 191, n. 5, 2019.

UNCLES, R. J.; STEPHENS, J. A.; LAW, D. J. Turbidity maximum in the macrotidal, highly turbid Humber Estuary, UK: Flocs, fluid mud, stationary suspensions and tidal bores. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [s. l.], v. 67, n. 1–2, p. 30–52, 2006.

VIEIRA, K. S. *et al.* Human health risk assessment associated with the consumption of mussels (*Perna perna*) and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) contaminated with metals and arsenic in the estuarine channel of Vitória Bay (ES), Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 172, 2021.

VIEIRA, Khauê Silva *et al.* Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 166, 2021.

Wu, Zhaoshi, Cai, Yongjiu, Chen, Yuwei, Shao, Xiaoyang, Gao, Junfeng, 2011. Assemblage structure investigation of macrozoobenthos and water quality bioassessment of the main river systems in Taihu Basin. *J. Lake Sci.* 23 (5), 686–694.

ZHANG, Chang *et al.* **Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2014.

ZHANG, Guangliang *et al.* Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 184, p. 278–288, 2017.

ZHAO, Shou *et al.* Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 241–242, p. 164–172, 2012.

# ARTIGO 1 – Trace element Sediment Contamination at an important estuarine system in Southern Brazil

<sup>1</sup>Leonardo da Silva Lima, <sup>1</sup>Khaue Vieira, <sup>\*1</sup>Danieli Lima da Cunha, <sup>1</sup>Jéssica de Freitas Delgado, <sup>2</sup>RachelAnn Hauser-Davis, <sup>1</sup>José Antônio Baptista Neto, <sup>1</sup>Estefan Monteiro da Fonseca

<sup>1</sup>Laboratório de Geologia Marinha (LAGEMAR), Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói (RJ), Brazil

<sup>2</sup>Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental, Instituto Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro (RJ), Brazil

\*Corresponding author: [danielicunha@hotmail.com](mailto:danielicunha@hotmail.com)

Leonardo da Silva Lima - <https://orcid.org/0000-0001-6635-6921>

Khaue Vieira - <https://orcid.org/0000-0002-4176-9911>

Danieli Lima da Cunha - <https://orcid.org/0000-0002-0721-1447>

Jéssica de Freitas Delgado - <https://orcid.org/0000-0001-6758-511X>

Rachel Ann Hauser-Davis - <https://orcid.org/0000-0002-9451-471X>

José Antônio Baptista Neto - <https://orcid.org/0000-0002-3638-4435>

Estefan Monteiro da Fonseca - <https://orcid.org/0000-0002-9990-9681>

## **Abstract**

Estuarine areas, typically home to ports and other anthropogenic activities, usually suffer significant trace element contamination effects, resulting in significant environmental risks. This is the case of the Paranaguá Estuarine System (PES), located in Southern Brazil, home to one of the largest ports in Latin America. Even so, it still boasts of a remarkable biodiversity surrounding by threatened mangrove areas, requiring directed conservation efforts. In this context, this study aimed to assess the quality of PES sediments concerning trace element contamination and comparison to sediment contamination guidelines. To this end, 38 surface sediment samples were sampled seasonally in 2018 from different PES areas. Trace elements and geochemical sediment characteristics were determined. Higher trace element values were detected close to the

cities of Antonina and Paranaguá and near river mouths, potentially associated to port activities, as well as other anthropogenic activities throughout the surrounding drainage basins. Sediment trace element concentrations were lower than in other tropical estuaries, which may indicate water column desorption or aquatic organism absorption, potentially associated to physicochemical water variations or sediment remobilization and resuspension due to dredging activities. The applied geochemical indices indicate low to moderate PES sediment contamination, although some areas presented high values, leading to ecological concerns.

**Keywords:** Trace elements, estuarine sediments, contamination, estuary.

## **Introduction**

Estuaries comprise semi-enclosed coastal environments connected to the ocean, where marine water is mixed with freshwater (Day Jr et al., 2012; Pritchard, 1952). These areas are highly productive and sheltered environments, used by many coastal and marine species worldwide as reproduction and feeding areas, even though they display the potential to retain dissolved and particulate material and are highly exposed to anthropic activities (Santana et al., 2013; Wang et al., 2013; Yang et al., 2006).

Anthropic impacts in estuarine ecosystems can lead to sediment contaminant accumulation, such as trace elements (Cunha et al., 2021; Fernandes et al., 2020; Kim et al., 2016; Fonseca et al., 2014; Monteiro et al., 2012; Silva et al., 2017; Trevizani et al., 2019). These contaminants have become a global concern due to their toxicity, bioaccumulation and biomagnification potential, persistence, and non-degradability (Nobi et al., 2010). They are, however, also naturally present in the earth's crust, so understanding their distribution and source apportionment in environmental matrices is important to be able to differentiate natural and anthropogenic sources and identify potentially polluting sources (Castillo et al., 2013; Nobi et al., 2010; Duodu et al., 2017). Furthermore, several biotic and abiotic processes directly affect trace element remobilization processes, such as turbations, both biological (i.e., benthic organism feeding behavior) and anthropogenic (i.e., dredging activities), which may result in trace element resuspension, increased bioavailability and trophic chain entry, leading to

ecological risks (Tessier et al., 2011; Bevilacqua et al., 2009, Jesus et al., 2014), further indicating the need for

In this context, the aim of the present study was to analyze the quality of surface sediments at the Paranaguá Estuarine System (PES), in Southern Brazil, regarding trace element contamination. This estuary is home to the largest port in Latin America and located in a highly industrialized area (Vieira et al., 2021), and, thus, highly vulnerable to trace element contamination. Even so, it still boasts of a remarkable biodiversity surrounding by threatened mangrove areas, well-preserved Atlantic Rainforest fragments and several conservation units (Garcia and Martins, 2021) and listed by UNESCO as a world heritage of biodiversity in 1999, thus requiring directed conservation efforts.

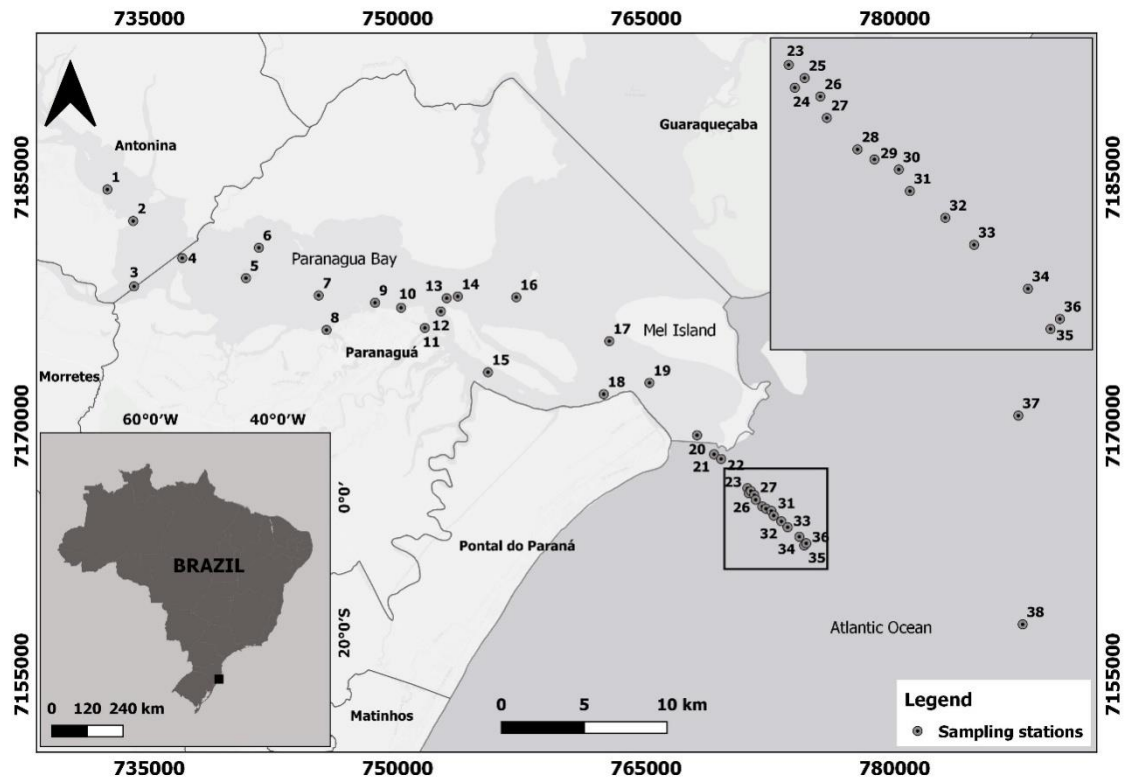
## **Material and methods**

### **Study area**

The PES, located on the Paraná coastal plain, on the southern coast of Brazil, comprises about 612 km<sup>2</sup>, categorized in an east-west section home to the Paranaguá and Antonina bays and a north-south section home to the Laranjeiras, Guarquêba and Pinheiros bays and the Benito and Itaquí coves (Martins et al., 2010). The estuary is connected to the ocean through three tidal channels, with the Galheta channel comprising the main access route to the Paranaguá port. The PES displays significant socio-economic importance, in the form of several fishing, tourism and industrial activities, also home to port areas containing fuel terminals, fertilizer industries and the main grain terminal in South America (Martins et al., 2010; Mizerkowski et al., 2012). The surrounding estuary area is also home to two of the most important cities in the region, namely Paranaguá (156,174 inhabitants) and Antonina (18,949 inhabitants), further contributing to PES contamination in the form of domestic effluents and solid waste inputs. In this regard, the sewage systems of both cities are very precarious, and most effluents are released directly into the water bodies that flow into the estuary without adequate treatment (Kolm et al., 2002). In addition, many agricultural activities are carried out upstream of Antonina Bay, leading to agrochemical inputs in PES tributaries (Souza et al., 2018; Trevizani et al., 2019).

### **Sediment sampling**

A total of 38 surface sediment samples (0-10 cm) were collected seasonally in March, June, September, and November of 2018 (Fig. 1). The sampling points, selected considering estuary morphology and the location of different human activities, such as industries and urban and port activities, range from the inner areas of the estuary to its mouth connected to the ocean, at depths of over 35 m.



**Fig. 1** Map of the Paranaguá Estuarine System indicating each sampling point from the inner estuarine areas to the ocean mouth.

Surface sediment samples were collected employing a Van Veen sampler, transferred to previously decontaminated polyethylene containers in a plastic bag and transported to the laboratory on ice and maintained chilled until further analyses.

#### Physicochemical water parameters

Physicochemical water column parameters (pH, dissolved oxygen (DO) and salinity) were analyzed in situ at the ebb tide close to the bottom using a multiparameter Horiba U-51 probe. Fine sediment granulometric distribution was analyzed by laser diffraction employing a Mastersize 2000 Malvern Panalytical® equipment. The Gradistat software was used to determine granulometric statistical parameters (average diameter and selection degree), (Blott & Pye, 2001). Organic matter (OM) concentrations were estimated by the weight loss method following ignition. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) levels were determined following sediment treatment with 10% HCl

to exclude carbonates employing a 2400 Series II CHNS/O PerkinElmer® analyzer. Total phosphorus (TP) concentrations were determined after sample ignition at 550 °C for 12 hours.

#### Trace element analyses

Trace elements (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn and As) were determined in HNO<sub>3</sub>-digested samples following the United States Environmental Protection Agency 3050B method (USEPA, 1996) through inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), according to USEPA method 200.8 (USEPA, 1994). A certified reference material (MESS-2, marine sediment, NRC Canada) was used for analytical certification. Quantitative recoveries of trace elements in sediments ranged from 93.25 to 111% and the limits of detection for Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn and As were 0.275; 0.02; 0.001; 0.006; 0.05; 0.355 0.009; 0.02; 0.549 and 0.001 ug kg<sup>-1</sup>, respectively.

The Past statistical software integrated with Excel spreadsheets (Microsoft®) was used for all analyses. The non-parametric Kruskal-Wallis tests was performed to verify significant variable differences. Spearman correlations (r) were calculated between investigated variables to assess the potential relationship between the determined trace elements and physicochemical water parameters. Correlation strengths were considered according to Dancey and Reidy (2006), r values < 0.4 show a weak correlation, 0.4 ≤ r < 0.7 moderate, and r ≥ 0.7 strong. Correlations above 0.7 (p < 0.05) were considered significant.

A Principal Component Analysis (PCA) was employed to further investigate associations between the investigated variables.

#### Geochemical Normalization Factors

To assess PES sediment trace element contamination, the enrichment factor (EF), contamination factor (FC) and the geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>) were determined, as follows:

#### Enrichment factor (EF)

The EF differentiates trace element sources as anthropogenic or natural. Iron (Fe) was used for normalization purposes, due to the lack of evidence of anthropogenic sources of this element, in addition to its naturally high environmental concentrations (Turekian and Wedepohl, 1961; Dung et al., 2013; Silva et al., 2017; Arisekar et al., 2022). The EF was obtained through the ratio between each determined element (M) and the normalizing element (N) divided by the same background ratio (standard shale), according to Equation 1 (Ergin et al., 1991). EF < 1.0 suggest lithological trace element origins, while values ≥ 1.0 indicate anthropogenic origin.

$$FE = \frac{M/N \text{ sample}}{M/N \text{ background}} \quad \text{Equation 1}$$

### Contamination Factor (CF)

The CF comprises the ratio between each sediment element concentration and their respective reference values, according to Equation 2. According to Hakanson (1980),  $CF < 1.0$  indicate low contamination,  $1.0 \leq HR < 3.0$ , moderate contamination,  $3.0 \leq HR < 6.0$ , considerable factor contamination and  $HR \geq 6$ , very high contamination.

$$FC = \frac{C_{\text{trace elements}}}{C_{\text{background}}} \quad \text{Equation 2}$$

### Geoaccumulation Index (Igeo)

The Igeo determined trace element sediment contamination compared to background levels, according to Equation 2 (Müller, 1969), where  $C_n$  is the determined concentration of a certain element in the sediment and  $B_n$  is the reference value of said element in the sediment. A 1.5 constant is used as a matrix correction, introduced to minimize the effect of possible variations in background values caused by lithogenic effects.  $I_{geo} \leq 0$  indicate unpolluted sediments,  $0 < I_{geo} \leq 1$ , unpolluted to moderately polluted,  $1 < I_{geo} \leq 2$ , moderately polluted,  $2 < I_{geo} \leq 3$ , moderately to heavily polluted,  $3 < I_{geo} \leq 4$  heavily polluted,  $4 < I_{geo} \leq 5$ , heavily to extremely polluted and  $I_{geo} > 5$ , extremely polluted (Müller, 1969).

$$I_{geo} = \log_2[C_n/1.5 B_n] \quad \text{Equation 3}$$

## **Results and discussion**

### Physicochemical water parameters

Water pH is an important environmental quality indicator, essential in controlling contaminant behavior in aquatic environments (Cai et al., 2017; Glaspie et al., 2018). This variable directly influences trace element solubility, bioavailability, bioaccumulation and toxicity through cation and anion partitioning (Zhang et al., 2014). Lower pH values hinder sediment element retention, reducing the surface charge of fine particles and Fe, Al and Mn hydroxides. This leads to increased cation concentrations, such as  $H^+$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$ , which may compete with other cations for negative sediments sorption sites. High pH values, in turn, promote sediment adsorption and precipitation processes (Guan et al., 2018; Warren e Haack, 2001). Herein, pH values ranged from 7.02 to 8.85 in March (Table 1), increasing in June (7.81 to 9.20), September (7.60 to 8.30) and November (7.20

to 8.50). The basic pH values observed at the PES suggest an interaction with the ocean carbonate system (Millero, 2000).

Table 1 – Results of physical chemical parameters os water quality.

Station	pH				Salinity				OD			
	Mar	Jun	Sept	Nov	Mar	Jun	Sept	Nov	Mar	Jun	Sept	Nov
1	7,50	7,81	7,60	7,70	14,81	20,80	33,00	8,30	5,23	6,70	6,20	6,20
2	7,18	8,59	7,70	7,80	14,59	22,11	32,40	11,20	6,70	4,40	5,80	5,80
3	7,22	8,60	7,70	8,00	13,18	21,40	32,20	12,00	6,70	4,00	6,00	8,10
4	7,65	8,48	7,80	7,90	20,08	22,77	32,90	13,70	7,20	4,50	6,10	6,30
5	7,75	8,56	7,90	8,20	21,25	26,04	32,70	16,00	7,20	3,16	6,20	6,20
6	7,82	8,41	7,80	7,80	22,61	25,67	29,80	19,50	6,40	3,09	6,10	6,20
7	7,57	8,66	7,80	8,00	24,65	27,92	28,50	19,00	6,70	3,56	5,50	6,20
8	7,02	8,29	7,60	7,40	20,75	25,64	28,70	14,10	6,60	3,30	5,70	2,40
9	7,88	8,75	7,90	8,10	26,23	28,62	33,60	23,80	6,20	2,15	6,10	6,00
10	7,88	8,86	7,90	8,00	26,32	29,34	32,30	30,20	5,70	3,58	5,70	6,40
11	7,73	8,63	7,80	7,20	27,83	28,56	18,70	8,20	4,83	1,20	3,30	2,90
12	7,86	9,06	8,10	8,20	29,94	30,79	18,20	30,70	5,55	2,68	4,40	7,10
13	7,95	8,69	7,89	8,22	27,72	29,87	22,20	31,10	6,01	3,21	4,57	7,20
14	8,00	8,75	7,90	8,30	26,09	29,41	33,00	35,00	8,00	2,79	5,80	7,70
15	7,48	8,30	8,00	8,20	28,11	27,70	31,20	30,30	7,80	3,50	6,40	7,40
16	8,11	8,60	8,00	8,40	27,59	30,80	33,00	30,30	8,20	3,60	6,50	7,70
17	8,19	8,76	8,00	8,40	27,66	30,89	33,60	31,50	8,10	4,10	6,40	7,80
18	7,71	8,40	8,00	8,20	29,80	32,80	33,20	33,00	8,30	4,20	6,40	7,80
19	8,16	8,70	8,00	8,10	28,27	31,66	33,00	29,40	8,20	5,40	6,50	7,20
20	8,19	9,01	7,90	8,00	30,13	34,36	33,20	33,10	7,50	5,30	6,30	7,90
21	8,23	8,70	8,00	8,40	32,60	33,20	33,40	32,10	8,10	6,30	6,40	7,80
22	8,32	9,20	8,20	8,50	32,40	32,80	32,50	29,70	7,90	7,10	7,40	7,70
23	8,79	8,80	8,30	8,40	33,10	33,70	32,70	32,10	7,90	7,82	7,20	7,80
24	8,26	9,00	8,00	8,40	33,50	34,00	33,10	32,30	8,10	7,70	7,12	7,75
25	8,21	8,90	8,20	8,40	34,10	34,10	33,30	29,90	7,70	7,62	7,10	7,80
26	8,21	8,70	8,00	8,40	33,70	34,00	32,80	33,10	7,80	7,60	7,15	7,50
27	8,34	9,20	8,20	8,50	33,80	34,30	33,50	31,25	7,40	7,70	6,32	7,70
28	8,83	8,81	8,30	8,40	34,00	33,60	32,60	33,50	8,10	7,80	6,30	7,90
29	8,26	9,10	8,00	8,40	33,80	33,80	33,20	30,60	7,60	7,40	6,42	8,10
30	8,22	8,15	8,20	8,40	33,20	34,10	31,10	32,00	7,55	7,60	6,60	7,70
31	8,21	8,59	8,00	8,40	34,15	34,20	32,00	31,90	7,52	7,22	6,40	7,20

Station	pH				Salinity				OD			
	Mar	Jun	Sept	Nov	Mar	Jun	Sept	Nov	Mar	Jun	Sept	Nov
32	8,31	9,20	8,20	8,50	34,00	33,50	33,30	33,00	7,32	7,40	6,70	7,90
33	8,17	8,80	7,90	8,20	34,41	36,20	33,80	34,00	7,40	6,70	5,70	8,40
34	8,23	8,70	8,00	8,40	35,47	36,50	34,20	29,50	8,10	7,80	5,50	7,90
35	8,32	9,20	8,20	8,50	34,44	36,50	34,00	29,00	7,90	6,25	6,80	7,40
36	8,85	8,80	8,30	8,40	34,74	36,30	33,50	27,50	7,40	7,20	6,40	7,50
37	8,28	9,00	8,00	8,40	34,97	36,50	33,50	33,80	7,60	8,50	6,20	7,50
38	8,23	8,90	8,20	8,40	34,47	28,90	32,80	32,30	7,55	9,00	6,70	7,20

Dissolved oxygen is an important estuarine parameter to be evaluated (Decker et al., 2014), as decreased levels in coastal systems have become a global phenomenon (Kemp et al., 2009), mainly due to eutrophication processes (Iriarte et al., 2010). Herein, low DO levels were noted near the city of Paranaguá (point 8 in November and point 11 in March, June, and September), expected due to high untreated domestic effluent discharges. Higher DO levels at the other sampling points can be attributed to greater saline intrusion from the ocean, corroborating previous assessments in the same area (Machado et al., 2011).

As transitional continental-oceanic environments, estuaries present major salinity alterations (Telesh & Khlebovich, 2010), which in turn play an important role in trace element mobility and sorption (Du Laing et al., 2008; Karbassi et al., 2014). High salinity values are associated to higher levels of Na, K and Ca cations that compete with trace elements for sorption sites, also hindering the activity and growth of sulfate-reducing bacteria, influencing organic matter (OM) sediment decomposition, resulting in increased bioavailability of these elements (Peng et al., 2019; Hou et al., 2013). In the present study, salinity PES values ranged from 8.3‰ in November to 20.8‰ in June in most of the innermost sampling points, while values at t external points ranged from 34.2‰ in September to 36.5‰ in June.

Significant salinity differences were observed between the dry and rainy seasons, influencing physicochemical water parameter dynamics (Tabel 2). Increased rainfall rates and consequent increases in continental drainage in November resulted in lower salinity values, which leads to decreased dissolved salts and lower water column salinity. In contrast, low rainfall rates in September led to a greater influence of marine waters in the

inner part of the estuary. Points 1 and 11 presented the lowest salinity values due to their location at the mouth of the main rivers in the estuary.

The sampled PES sediments are basically composed of sand with the predominance of fine silt and clay fractions in some areas (Fig. 4). Higher levels of coarse to fine silt were observed close to Antonina, except at the mouth of Cachoeira River (point 1), similar to the findings reported by Lamour et al. (2004). Granulometric changes at the mouth of the Faisqueira and Cachoeira rivers may be associated with the Cachoeira River transposition (Branco, 2008). The average sediment diameter ranged from fine sand to silt in areas adjacent to the Paranaguá port. Fine sand was predominant at the southern PES mouth, with coarse sand increasing to the outermost points, similar to that reported by Negrello-Filho et al. (2018). A predominance of poorly selected sediments was observed mainly in the innermost points of the estuary, while sediments were moderately well to well selected near Mel Island. Sediment granulometry is directly associated to trace element contamination and OM content, which tend to increase in finer sediments (Coringa et al., 2016; Yao et al., 2015), due to larger contact surfaces and high surface adsorption (Zhang et al., 2009).

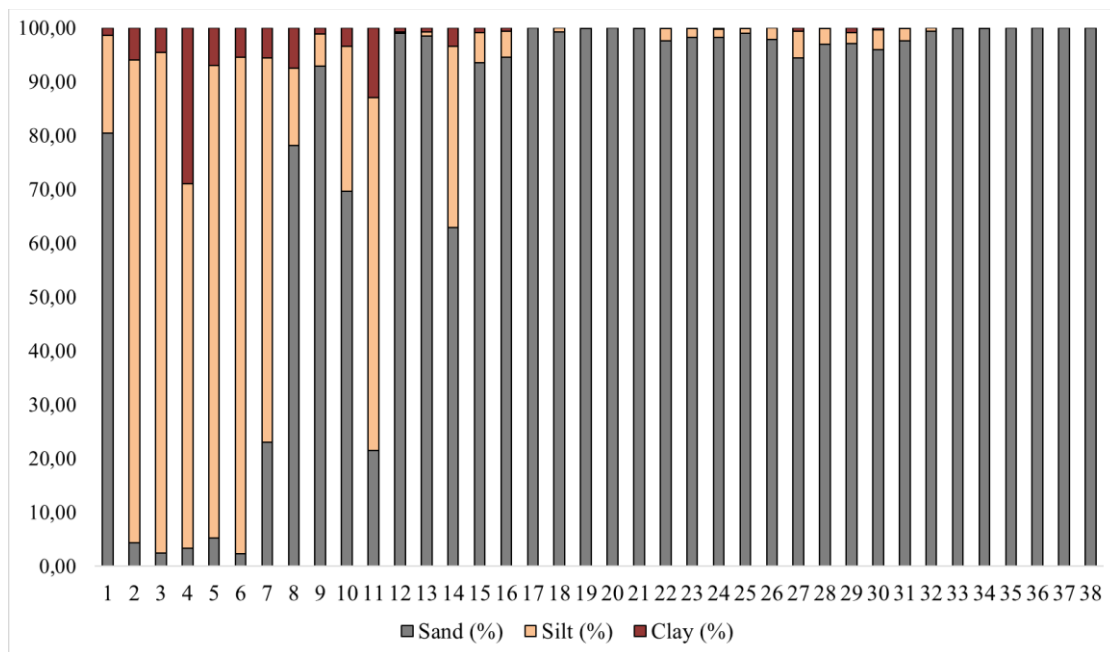


Fig. 4. Surface sediment granulometry determined at the Paranaguá Estuarine System.

Organic Matter contents ranged from 0.73 g kg<sup>-1</sup> to 167.68 g kg<sup>-1</sup> in the dry season and from 0.30 g kg<sup>-1</sup> to 96.84 g kg<sup>-1</sup> in the rainy season, averaging 22.99 g kg<sup>-1</sup> and 23.39 g

kg-1, respectively. The highest values were detected in June, consistent with local mixing/dilution processes (Lana et al., 2001). The highest concentrations were detected at points 10 and 11, located respectively at the Paranaguá port and at the mouth of the Itiberê river, suggesting high sewage contributions at these points and corroborating Martins et al. (2010), who also detected sewage-contaminated areas close to the city of Paranaguá.

High TOC concentrations are commonly found in low-energy environments with a predominance of fine sediments, such as estuaries (Siqueira & Aprile, 2013). In this regard, TOC concentrations were higher in areas close to the municipalities of Antonina, ranging from 0.42% (September) to 5.06 (March) and Paranaguá, 4.25 (March) to 7.77% (June) (Fig. 5). The external estuarine areas presented lower concentrations, possibly due to the predominance of a coarse sediment fraction. Other studies carried out in bays and estuaries worldwide report similar levels (Table 2).

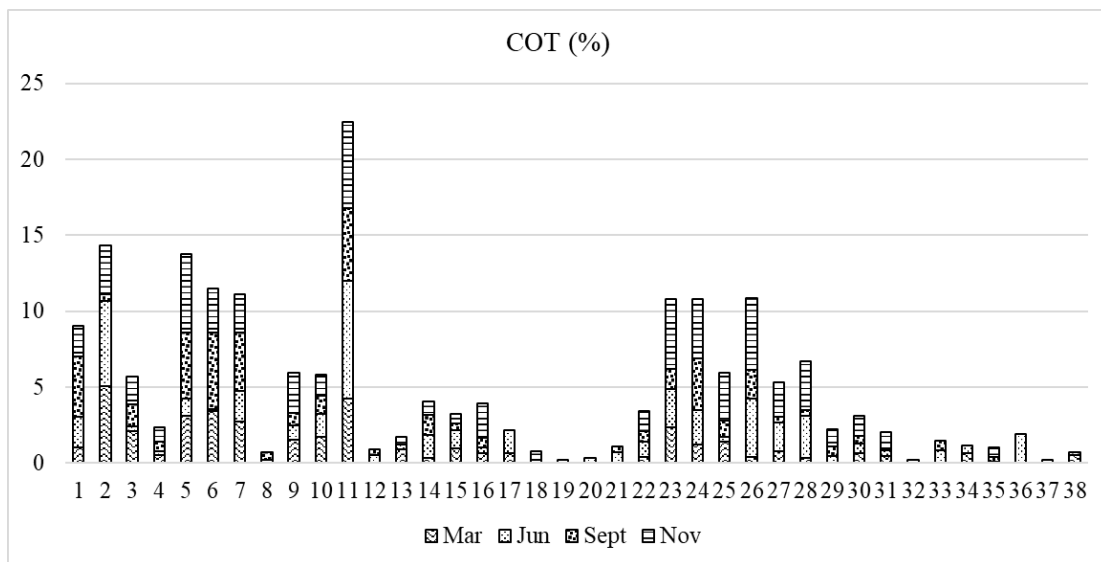


Fig. 5 Total organic carbon (TOC) concentrations detected in surface sediments at the Paranaguá Estuarine System.

Table 2. Total Organic Carbon (TOC) in superficial Paranaguá estuary sediments compared to other estuarine environments worldwide.

TOC (%)	Area	Reference
0.42 – 7.77	Paranaguá	Presente estudo
0.06 – 4.79	Sepeitba Bay	Rodrigues et al. (2017)
0.80 – 8.60	São Vicente (Estuary)	Perina et al. (2018)
1.00 – 6.10	Guanabara Bay	Martins et al. (2018)
0.30 – 7.70	Toulon Bay	Tessier et al. (2011)

5.35 – 24.88	Port Klang,	Sany et al. (2013)
0.20 – 9.00	Guadiana River Estuary	Camacho et al. (2015)
0.36 – 5.33	Sungai Pinang	Chuan et al. (2016)

The PT results from this study are shown in Fig. 6, ranging 2.66 mg kg<sup>-1</sup> at point 32 to 880.15 mg kg<sup>-1</sup> at point 11 TN concentrations followed TOC patterns, with higher concentrations in points adjacent to the cities of Antonina and Paranaguá, ranging from 0.60 mg kg<sup>-1</sup> at point 4 to 3,484.90 mg kg<sup>-1</sup> at point 11, demonstrating the influence of continental drainage on this parameter, which increases during rainy periods, highlighting interannual variability, as described by Machado (2011). In the present study, representative values were also found at the mouth of the estuary (Fig. 6).

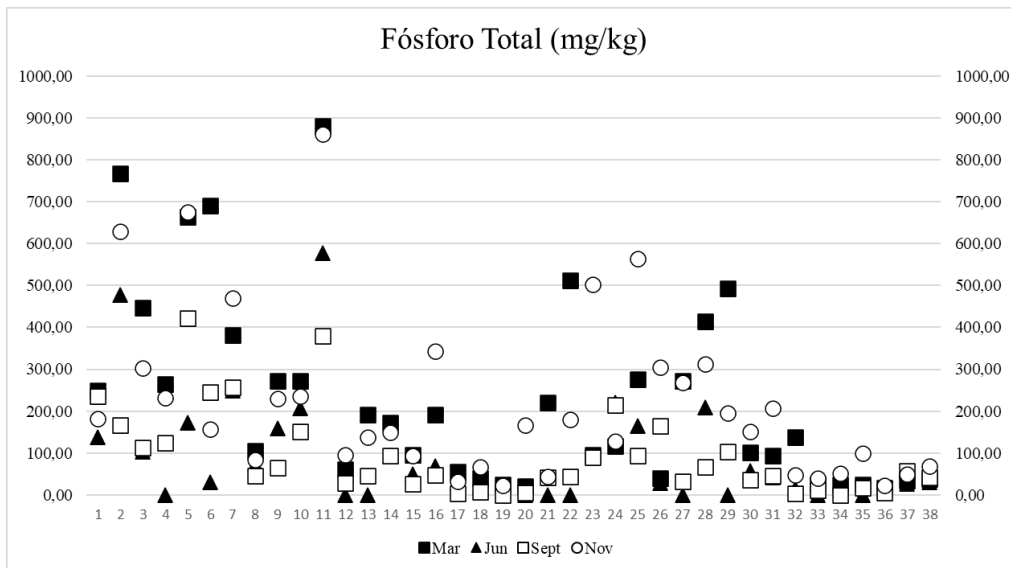


Fig.6 Concentração de fósforo total (PT) em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Paranaguá

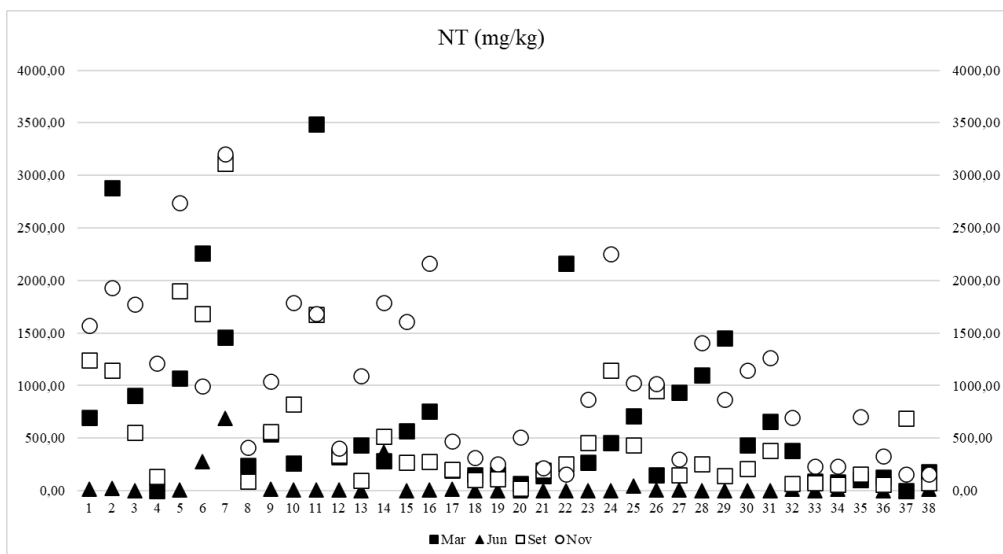


Fig. 7 Concentração de nitrogênio total (NT) em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Paranaguá

Many estuarine environments are heavily affected by high nutrient inputs from anthropogenic sources, mainly nitrogen and phosphorus (Lu & Tian, 2017). Most of these nutrients are used in crops and modify N:P ratios through atmospheric nitrogen deposition or runoff from fertilizer applications (Vuuren et al., 2010). Previous studies have reported that the internal and intermediate areas of the PES are classified as eutrophic, while the external part is classified as oligotrophic (Lana et al., 1997; Sá et al., 2015), due to local hydrodynamics. In this regard, the outer part of the estuary may have presented higher nutrient concentrations due to the river flow in the Cotinga channel and later in the Galheta channel (Knoppers et al., 1987; Machado et al., 1997). Furthermore, Noerberg et al., (2007) indicated sediment deposition in the outlet channel, which corroborates the concentration of these nutrients detected in that area.

#### Trace elements

In general, higher concentrations of the analyzed trace elements were detected in the internal PES area, close to Antonina and in areas adjacent to the port of Paranaguá, while the lowest values were found at the mouth of the estuary and at external points. This is expected, due to the determined granulometric composition, the presence of OM and the drainage flow of the watersheds that receive industrial and domestic waste.

Fig. 8 presents the seasonal concentrations of trace elements in sediments determined at the PES compared to current Sediment Quality Guidelines (SQGs) employed to assess sediment contaminant impacts, aiming to protect benthic organisms and surface water quality. These SQG define two sediment quality limits based on ecotoxicological studies (Cunha et al., 2021; Kwok et al., 2014), the Threshold Effect Level (TEL), which indicates safe contaminant concentrations that do not result in adverse biological community effects, and the Probable Effect Level (PEL), which indicates likely adverse biological community effects (Aguiar et al., 2018; Okbah et al., 2014; Hortellani et al., 2008).

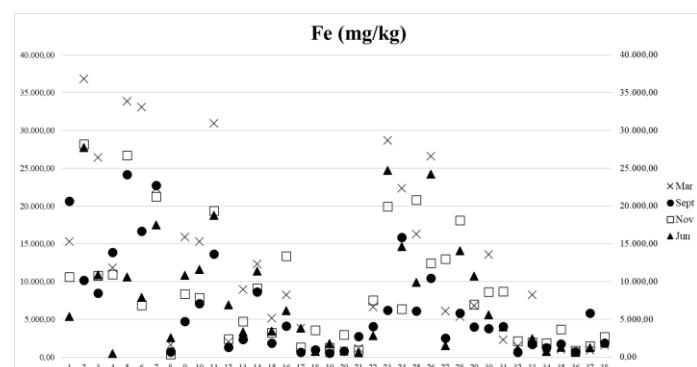
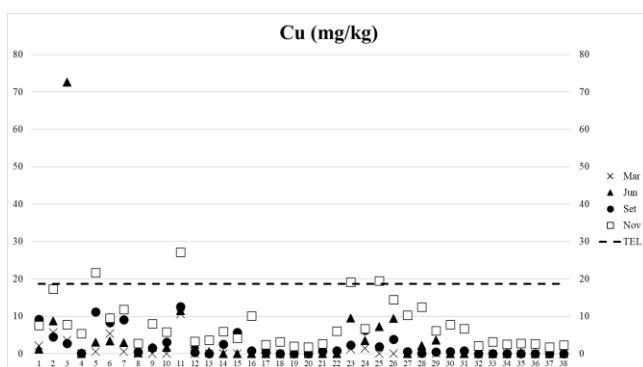
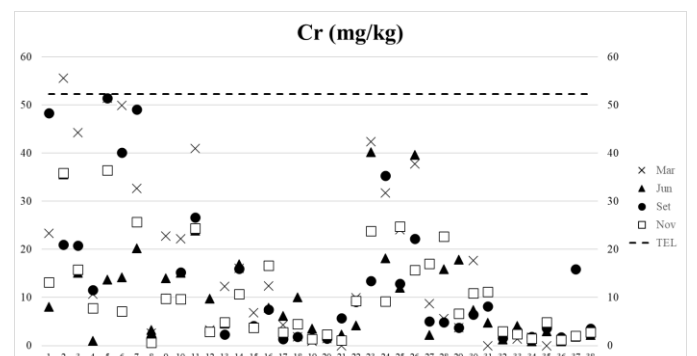
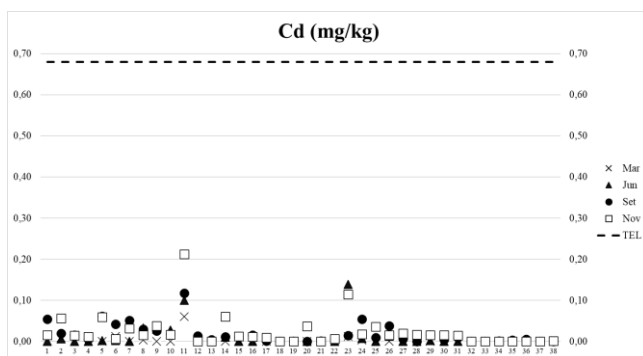
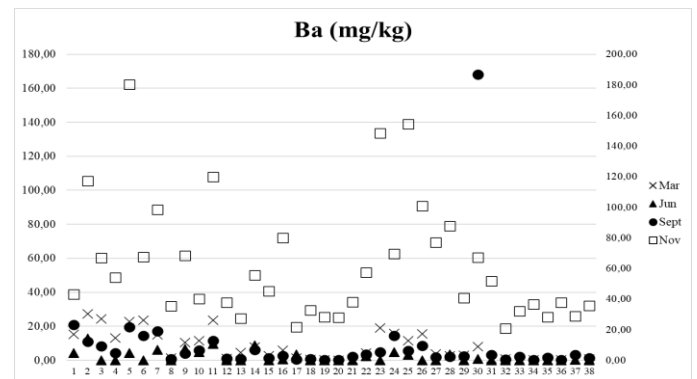
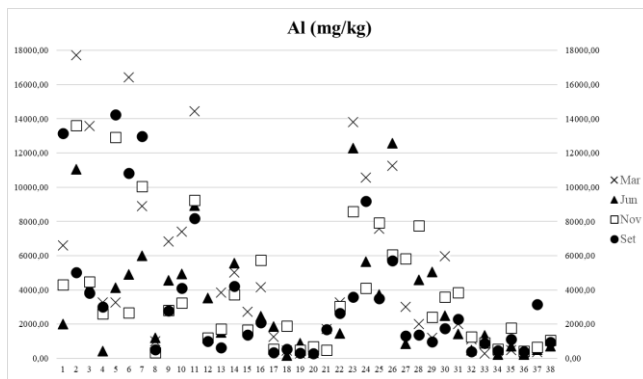
Herein, Cu, Cr and As surpassed TEL limits of 18.7  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 52.3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  and 7.24  $\mu\text{g kg}^{-1}$  at several points throughout the PES. Regarding Cu, the TEL was surpassed at points 3 (June) and at points 5, 11, 23 and 25 (November). Point 3, where the highest Cu concentration was observed (72.62  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), is located at the mouth of the Nhudiaquara

river, whose watershed is in an environmental protection area occupied by agricultural properties with pastures and low-density urbanized areas. For Cr, concentrations above the TEL were observed only at point 2 (March), while concentrations at sampling points 5, 6 and 7, although high, did not exceed the TEL. Finally, As concentrations were higher than the TEL at points 2, 11, 23 and 26 in June, at points 1, 5, 6, 7, 11 and 24 in September and at points 2, 5, 11, 23 and 25 in November. Other studies have recorded As enrichments close to the city of Antonina, potentially be associated with the agricultural and port activities developed therein (Angeli et al., 2020; Rocha et al., 2017). Several compounds containing this element are also present in herbicides, defoliants, and insecticides (Barra et al., 2000), suggesting the local fertilizer industries as a potential source.

The other determined elements did not surpass TEL guidelines. Zn concentrations were higher at points 11, 16 and 2, close to the Paranaguá and Antonina ports. As Zn is widely used in sacrificial anodes, with the aim of preventing corrosion in the metallic structures of the vessels, higher concentrations in port areas are expected (Zhang et al., 2009). With regard to Cd, the highest Cd values were found at point 11, near the Paranaguá container terminal, while the highest Pb values were observed at points 2 and 11, near the cities of Antonina and Paranaguá respectively. Sediment Pb and Cd contents may originate from leaching from fertilized soils. In this regard, phosphate fertilizers are widely used in the drainage basins adjacent to the PES. Furthermore, points 2 and 11 receive also effluent discharge contributions from streams that cross the urban center of Antonina and Paranaguá. Similar distributions for both Fe and Mn were observed throughout the PES, with the highest Fe concentrations observed at points 2, 5 and 6 in March. Mn concentrations were also higher in March, at points 4, 5 and 6. Both Fe and Mn are traditionally derived from continental rock erosive processes and are generally used as indicators of the entry of continental sediments into coastal environments (Rothwell & Croudace, 2015). Regarding Ba, which is found in igneous and sedimentary rocks associated with minerals that contain K and becomes environmentally available through chemical rocks and mineral weathering (Liguori et al., 2016), concentrations were highest in November. Finally, Al concentrations were the highest at point 2 during the rainy season.

The average values observed herein were similar to those reported by Choueri et al. (2009) for As (8.33  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Cr (58  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) and Pb (29.75  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), in contrast to

Cu (16.20  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) and Zn (80.5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), which were much lower. Recently, Angeli et al. (2020) analyzed 16 trace elements, seven of which were also evaluated in this study in over 100 sediment samples collected along the SEP from Antonina Bay to the mouth of the estuary. The most abundant elements were Fe (33,842  $\mu\text{g kg}^{-1}$  at Antonina Bay) and Al (30,619  $\mu\text{g kg}^{-1}$  in Paranaguá Bay), and Cu, Ni, Pb and Zn were found at high concentrations both in Paranaguá Bay and in Antonina, but none were significantly higher than the average for the Earth's crust. In addition, Al, Cr, Cu, Fe, Mn and Pb values observed were lower than those detected herein.



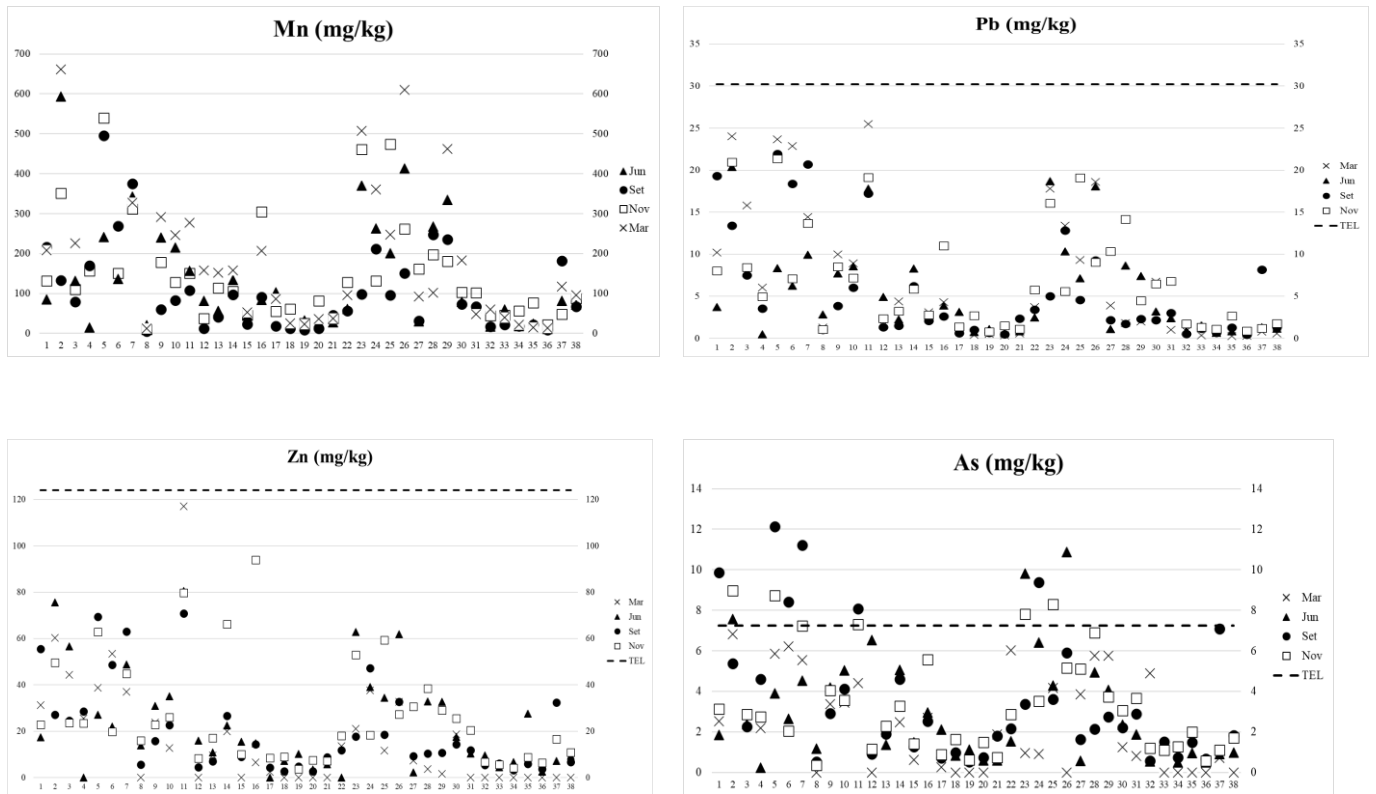


Fig. 8 Seasonal variations of trace element concentrations ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) in sediments from the Paranaguá Estuarine System compared threshold effect levels (TEL)

Significant correlations between Fe and Mn were detected, although no significant differences between sampling season was noted between these elements, which exhibited similar distributions throughout the estuary. Strong correlations were also noted between Mn and Fe, Zn and Pb and between Cr, Al, Fe and Pb (Table 3). Correlations with Fe suggest that Al, Cr, Pb and Zn are strongly associated with the iron oxyhydroxide phase or present a common origin (Reitermajer et al., 2011). It is important to note that Fe is an important mobility factor for these elements (Machado et al., 2014),

Grain size and OM directly interfere with contaminant sediment distributions. OM in particular displays a high sorption capacity in relation to trace elements, regulating metal sediment retention (Lair et al., 2007; Harter and Naidu, 1995). Al, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn and As presented more significant correlations with OM than the other determined parameters. Weaker correlations were found between elements Ba, Cd and Cu and the fine sediment fraction.

Significant differences between the dry and rainy seasons were detected only for Fe and Mn and for N and P (Table 3) This suggests more significant weathering and leaching

processes in drainage basins adjacent to the estuary for Fe and Mn, also influenced by extreme rainfall leading to a higher enrichment factor for Fe and Mn oxides (Rocha et al., 2017). Regarding N and P, high discharges into the PES are due to human activities, including agriculture and domestic effluent inputs, as well as high watershed flows (Noriega & Araujo, 2011).

The PCA (Fig. 9) associating all determined variables, except for CaCO<sub>3</sub>, resulted in a total variance of 64.43%, with 54.60 % referring to PC 1 and 9.83% to PC 2 (vertical axis). A strong interaction involving trace elements, OM, nutrients, TOC and the fine fraction of sediments was noted, explaining over half of the data set variation.

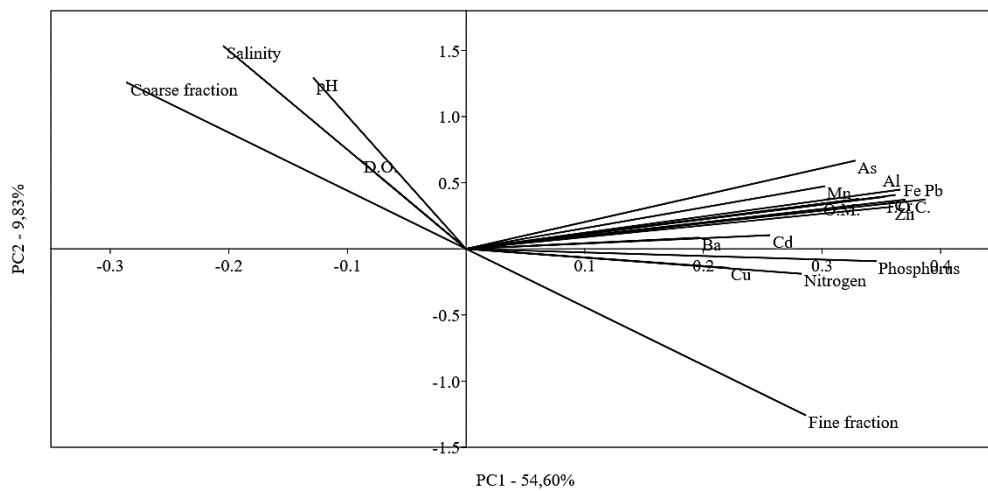


Fig. 9 Principal component analysis (PCA) associating all elements and geochemical parameters evaluated at the Paranaguá Estuarine System.

### Geochemical Indices

The EF and CF indices are presented in Table 4. EF values below 1 were observed only for Al, demonstrating the anthropic contribution of the other determined elements. The EF values for Ba and Pb indicated moderate enrichment, while Cd, Cr, Cu, Mn, Zn and As displayed significant enrichment in relation to background values. Concerning the CF, all sampling points in the present study were categorized as presenting low contamination for Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn and As. Point 3 displayed a moderate CF for Cu and point 11, for Pb and Zn.

Table 4. Enrichment factor (EF) and contamination factor (CF) in surface sediments of the 38 sampling points in the Paranaguá Estuarine System,

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe*	Mn	Pb	Zn	As
<b>Enrichment factor</b>										
Maximum	0.90	3.61	6.85	7.01	6.98	-	6.95	3.52	10.39	12.01
Minimum	0.02	0	0	0	0	-	0.27	0.10	0	0
Mean	0.28	0.28	0.27	0.83	0.45	-	1.21	1.76	1.54	1.82
<b>Contamination factor</b>										
Maximum	0.22	0.31	0.71	0.62	1.61	0.78	0.93	1.27	1.23	0.93
Minimum	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0
Mean	0.05	0.04	0.05	0.14	0.08	0.18	0.18	0.31	0.23	0.24

\* Fe is used as a normalizing factor in the EF calculation (Abraham & Parker, 2008).

The current PES contamination status was assessed by the Igeo (Fig. 10). Concerning Cd, Pb and As, sediments at all sampling points are not contaminated by these elements (calculated as zero). For Al, Ba, Fe and Mn, the average values indicate a class 5 category, or contaminated, although these elements are traditionally derived from the erosive processes of continental rocks. For Cr, Cu and Zn, calculations indicate classes 1 and 2, or moderately contaminated sediments (Fig. 10).

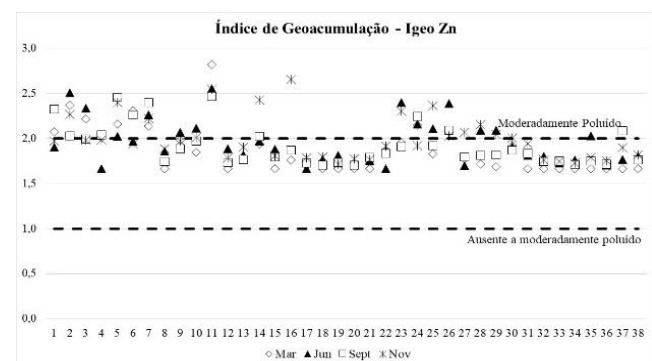
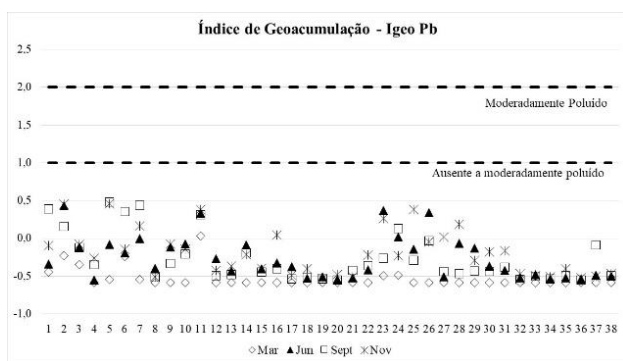
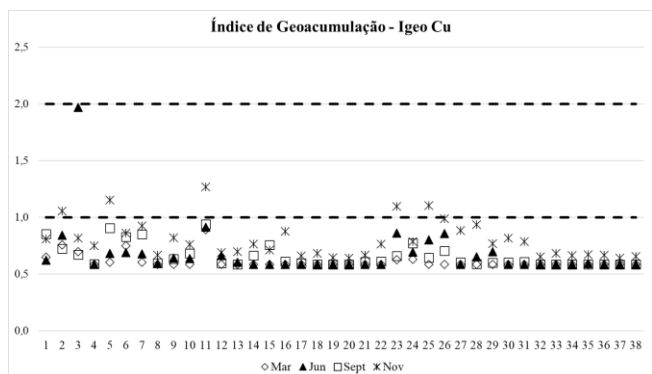
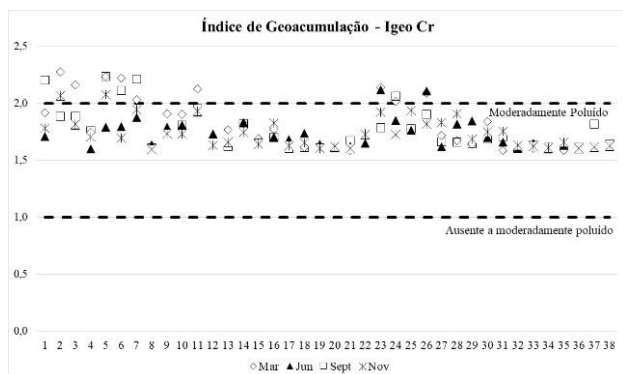


Fig. 10 Índice de geoacumulação (Igeo) dos elementos Cr, Cu, Pb e Zn em sedimentos superficiais do SEP

### **Conclusions**

The PES, although presenting significant economic and environmental importance, is subject to several anthropic pressures. Despite this, P and N were in the same range of variation as other coastal ecosystems. PES sediments are contaminated at different scales by trace elements. Several elements were above SQGs guidelines, indicating adverse biological effects. Local environmental management is essential to preserve the local ecosystem, as well as continuous monitoring of sediment quality to assist in decision-making processes to avoid further degradation of this estuarine environment. Speciation analyses of each element are recommended, as some elements display toxicity only when in certain chemical form, such as arsenic and mercury.

### **References**

- Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1–3), 227–238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>
- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B. D., & Rodríguez-Sierra, C. J. (2006). Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution*, 141(2), 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.037>
- Aguiar, V. M. de C., Abuchacra, P. F. F., Neto, J. A. B., & Oliveira, A. S. de. (2018). Environmental assessment concerning trace metals and ecological risks at Guanabara Bay, RJ, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(448), 1–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10661-018-6833-x>
- Angeli, J. L. F., Kim, B. S. M., Paladino, Í. M., Nagai, R. H., Martins, C. C., Mahiques, M. M. de, & Figueira, R. C. L. (2020). Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 5(1), 137–150. <https://doi.org/10.1007/s43217-020-00008-5>
- Aprile, F. M., & Bouvy, M. (2008). Distribution and enrichment of heavy metals in sediments at the Tapacurá river basin, northeastern Brazil. *Brazilian Journal of Aquatic Sciences and Technology*, 12(1), 1–8. <https://doi.org/10.14210/bjast.v12n1.p1-8>

Arisekar, U., Robinson Jeya Shakila, Rajendren Shalini, Geevarthnam Jeyasekaran, Muruganatham Keerthana, Natarajan Arumugam, Abdulrahman I. Almansour, and Karthikeyan Perumal. "Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals Using Geochemical Normalization Factors in the Aquatic Sediments." *Chemosphere* (Oxford) 294 (2022): 133708.

Barra, C. M., Santelli, R. E., Abrão, J. J., & Guardia, M. de la. (2000). Especificação de Arsênio - uma revisão. *Química Nova*, 23(1), 58–70. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000100012>

Bevilacqua, J. E. Silva, I. S., Lichtig, J., & Masini, J. C. (2009). Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, 32(1), <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100005>

Blott, S. J., & Pye, K. (2001). Gradstat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>

Brady, J. P., Ayoko, G. A., Martens, W. N., & Goonetilleke, A. (2014). Temporal trends and bioavailability assessment of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 89(1–2), 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.030>

Branco, J. C. (2008). Ecossistemas de planície de maré e alterações morfológicas na foz do rio Cachoeira, Paraná. *Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.*, 14(1), 33–41. <https://doi.org/10.5212/publicatio.v14i01.956>

Cai, W.-J., Huang, W.-J., Luther, G. W., Pierrot, D., Li, M., Testa, J., Xue, M., Joesoef, A., Mann, R., Brodeur, J., Xu, Y.-Y., Chen, B., Hussain, N., Waldbusser, G. G., Cornwell, J., & Kemp, W. M. (2017). Redox reactions and weak buffering capacity lead to acidification in the Chesapeake Bay. *Nature Communications*, 8(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00417-7>

Camacho, S., Moura, D., Connor, S., Scott, D., & Boski, T. (2015). Marine Micropaleontology Ecological zonation of benthic foraminifera in the lower Guadiana Estuary (southeastern Portugal). *Marine Micropaleontology*, 114, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2014.10.004>

Castillo, M. L. A., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., & Cano Pavón, J. M. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.031>

Chuan, O. M., Mei, F. F., & Chuen, Y. J. (2016). Determination of total organic carbon concentration in surficial sediments of Sungai Pinang, Penang, Malaysia. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 20(6), 1318–1328. <https://doi.org/10.17576/mjas-2016-2006-10>

Cook, F. J., Hicks, W., Gardner, E. A., Carlin, G. D., & Froggatt, D. W. (2000). Export of Acidity in Drainage Water from Acid Sulphate Soils. *Marine Pollution Bulletin*, 41, 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00138-7)

Coringa, J. do E. S., Pezza, L., Coringa, E. de A. O., & Weber, O. L. dos S. (2016). Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica*, 46(2), 161–174. <https://doi.org/10.1590/1809-4392201502215>

Chouerim, R. B., Cesar, A., Torres, R. J., Abessa, D. M. S., Morais, R. D., Pereira, C. D. S., Nascimento, M. R. L., Mozeto, A. A., Riba, I., & DelValls, T. A. (2009). Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(7), 1824–1831. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.12.005>

Cunha, D., Muylaert, S., Nascimento, M., Felix, L., Andrade, J. J. D., Silva, R., Bila, D., & Fonseca, E. M. (2021). Concentration and toxicity assessment of contaminants in sediments of the Itaipu-Piratininga lagoonal system, Southeastern Brazil. *Regional Studies in Marine Science*, 46(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101873>

Dancey, C., & Reidy, J. (2006). *Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows* (3rd ed, pp. 1-608). Porto Alegre, Artmed.

Davutluoglu, O. I., Seckin, G., Ersu, C. B., Yilmaz, T., & Sari, B. (2011). Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92(9), 2250–2259. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.013>

Day Jr, J. W., Yañez-Arancibia, A., Kemp, W. M., & Crump, B. C. (2012). Introduction to Estuarine Ecology. In Jr, J. W. Day, A. Yañez-Arancibia, W. M. Kemp, & B. C. Crump, (Eds.), *Estuarine ecology* (2nd ed., pp. 1–19). John Wiley and Sons. <https://doi.org/10.2307/1351438>

Decker, M. B., Breitburg, D. L., & Purcell, J. E. (2004). Effects of low dissolved oxygen on zooplankton predation by the ctenophore, *Mnemiopsis leidyi*. *Marine Ecology Progress Series*, 280, 163–172. <https://doi.org/10.3354/meps280163>

Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (2008). Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77(4), 589–602. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.10.017>

Duarte, C. M., Hendriks, I. E., Moore, T. S., Olsen, Y. S., Steckbauer, A., Ramajo, L., Carstensen, J., Trotter, J. A., & McCulloch, M. (2013). Is Ocean Acidification an Open-Ocean Syndrome? Understanding Anthropogenic Impacts on Seawater pH. *Estuaries and Coasts*, 36(2), 221–236. <https://doi.org/10.1007/s12237-013-9594-3>

Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12 (4), 335–353.

Duodu, G. O., Goonetilleke, A., & Ayoko, G. A. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1–2), 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.017>

Ergin, M., Saydam, C., Bastürk, Ö., Erdem, E., & Yörük, R. (1991). Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 91(3), 269–285. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90004-B](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90004-B)

Fernandes, M., Fonseca, E. M. da, Lima, L. da S., Sichel, S. E., Delgado, J. de F., Correa, T. R., Aguiar, V. M. de C., & Neto, J. A. B. (2020). Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil). *Regional Studies in Marine Science*, 35(2), 1–28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101143>

Fonseca, E. M., Neto, J. A. B., Pereira, M. P. S., Silva, C. G., & Junior, J. D. A. (2014). Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System – SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 82(1–2), 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.025>

Garcia, M. R., and Martins, C. C. (2021). A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario. *Journal of Environmental Management*, 277(1), 111421. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111421>

Glaspie, C. N., Jenkinson, S. R., & Seitz, R. D. (2018). Effects of Estuarine Acidification on an Oyster-Associated Community in New South Wales, Australia. *Journal of Shellfish Research*, 37(1), 63–72. <https://doi.org/10.2983/035.037.0105>

Guevara, S. R., Rizzo, A., Sánchez, R., & Arribére, M. (2005). Heavy metal inputs in Northern Patagonia lakes from short sediment core analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 265(3), 481–493. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0852-0>

Hou D, He J, Lu C, Ren L, Fan Q, Wang J, et al. Distribution characteristics and potential eco-logical risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicol Environ Saf* 2013;93:135–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.03.012>

J. Guan, J. Wang, H. Pan, C. Yang, J. Qu, N. Lu, X. Yuan, Heavy metals in Yinma River sediment in a major Phaeozems zone, Northeast China: distribution, chemical fraction, contamination assessment and source apportionment, *Sci. Rep.* 8 (2018) 12231. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30197-z>

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control - a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)

Harter, R. D. & Naidu, R. (1995). Role of Metal-Organic complexation in metal sorption by Soils. *Advances in Agronomy*, 55, 219-263.

Hortellani, M. A., Sarkis, J. E. S., Abessa, D. M. S., & Sousa, E. C. P. M. (2008). Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos-São Vicente. *Química Nova*, 31(1), 10–19. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100003>

Iriarte, A., Aravena, G., Villate, F., Uriarte, I., Ibáñez, B., Llope, M., & Stenseth, N. C. (2010). Dissolved oxygen in contrasting estuaries of the Bay of Biscay: Effects of temperature, river discharge and chlorophyll a. *Marine Ecology Progress Series*, 418, 57–71. <https://doi.org/10.3354/meps08812>

Jesus, H.C., Costa, E. A., Mendonça, A. S. F. & Zandonade, E. (2004). Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27, 378-386. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300004>

Karbassi, A. R., Heidari, M., Vaezi, A. R., Samani, A. R. V., Fakhraee, M., & Heidari, F. (2014). Effect of pH and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of Aras River water with Caspian Sea water. *Environmental Earth Sciences*, 72, 457–465. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2965-z>

Kemp, W. M., Testa, J. M., Conley, D. J., Gilbert, D., & Hagy, J. D. (2009). Temporal responses of coastal hypoxia to nutrient loading and physical controls. *Biogeosciences*, 6(12), 2985–3008. <https://doi.org/10.5194/bg-6-2985-2009>

Kim, B. S. M., Salaroli, A. B., Ferreira, P. A. de L., Sartoretto, J. R., Mahiques, M. M. de, & Figueira, R. C. L. (2016). Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1–2), 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041>

Knoppers, B. A., Brandini, F. P., & Thamm, C. A. (1987). Ecological studies in the Bay of Paranaguá II. Some physical and chemical characteristics. *Nerítica*, 2(1), 1–36.

Kolm, H. E., Schoenenberger, M. F., Piemonte, M. da R., Souza, P. S. de A., Scühli, G. S., Mucciato, M. B., & Mazzuco, R. (2002). Spatial Variation of Bacteria in Surface Waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 45(1), 27–34. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132002000100005>

Lair, G.J., Gerzabek, M.H. & Haberhauer, G. (2007). Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environ Chem Lett*, 5, 23–27. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0059-9>

- Lamour, M. R., Soares, C. R., & Carrilho, J. C. (2004). Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo estuarino de Paranaguá-PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, 55, 77–82. <http://dx.doi.org/10.5380/geo.v55i0.4286>
- Lana, P. C., Couto, E. da C. G., & Almeida, M. V. O. (1997). Polychaete Distribution and Abundance in Intertidal Flats of Paranaguá Bay (SE Brazil). *Bulletin of Marine Science*, 60(2), 433–442.
- Liguori, B. T. P., Almeida, M. G. de, & Rezende, C. E. de. (2016). Barium and its Importance as an Indicator of (Paleo) Productivity. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 88, 2093–2103. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201620140592>
- Loureiro, D., Fernandez, M., Herms, F., Araújo, C., & Lacerda, L. D. De. (2012). Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas. *Oecologia Australis*, 16(3), 353–364. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4257/oeco.2012.1603.04>
- Lu, C., & Tian, H. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data*, 9, 181–192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>
- Machado, C. G. (2011). Caracterização química dos agregados e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no complexo estuarino de Paranaguá (CEP). *Boletim Paranaense de Geociências*, 64–65, 40–47. <http://dx.doi.org/10.5380/geo.v65i0.7412>
- Machado, E. C., Daniel, C. B., Brandini, N., & Queiroz, R. L. V. (1997). Temporal and spatial dynamics of nutrients and particulate suspended matter in Paranaguá Bay, PR, Brazil. *Nerítica*, 11, 15–34. <https://www.researchgate.net/publication/313086615>
- Machado, W., Borrelli, N. L., Ferreira, T. O., Marques, A. G. B., Osterrieth, M., & Guizan, C. (2014). Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. *Marine Pollution Bulletin*, 79(1–2), 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.016>
- Mamindy-pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.046>
- Martins, C. C., Braun, J. A. F., Seyffert, B. H., Machado, E. C., & Fillmann, G. (2010). Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 2137–2143. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.027>
- Martins, M. V. A., Rodrigues, R., Pereira, E., Miranda, P., Laut, L., Belart, P., Villena, H. H., Geraldés, M. C., Sousa, S. H. de M. e, Duleba, W., & Bergamashi, S. (2018). Organic

pollution in the NE sector of Guanabara Bay (SE, Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 3, 138–154. <https://doi.org/10.12957/jse.2018.37826>

Millero, F. J. (2000). The Carbonate System in Marine Environments. *Chemical Processes in Marine Environments*, 9-41. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-04207-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-662-04207-6_2)

Mizerkowski, B. D., Hesse, K., Ladwig, N., Machado, E. da C., Rosa, R., Araujo, T., & Koch, D. (2012). Sources, loads and dispersion of dissolved inorganic nutrients in Paranaguá Bay. *Ocean Dynamics*, 62, 1409–1424. <https://doi.org/10.1007/s10236-012-0569-x>

Monteiro, F. F., Cordeiro, R. C., Santelli, R. E., Machado, W., Evangelista, H., Villar, L. S., Viana, L. C. A., & Bidone, E. D. (2012). Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environmental Earth Sciences*, 65, 1661–1669. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1143-4>

Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108–118.

Negrello-Filho, O. A., Ugaz-codina, J. C., Oliveira, L. H. S. de, Souza, M. C. de, & Angulo, R. J. (2018). Subtidal soft sediments of the Paranaguá Bay inlet: mapping habitats and species distribution at a landscape scale. *Brazilian Journal of Oceanography*, 66(3), 255–266. <https://doi.org/10.1590/s1679-875920180192406603>

Nobi, E. P., Dilipan, E., Thangaradjou, T., Sivakumar, K., & Kannan, L. (2010). Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(2), 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.12.019>

Noernberg, M., Marone, E., & Angulo, R. (2007). Coastal Currents and Sediment Transport in Paranaqua Estuary Complex Navigation Channel. *Boletim Paranaense de Geociencias*, 60–61, 45–54. <https://doi.org/10.5380/geo.v60i0.9616>

Noriega, C. E. D., & Araujo, M. (2011). Nutrient budgets (C, N and P) and trophic dynamics of a Brazilian tropical estuary: Barra das Jangadas. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 83(2), 441–456. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652011000200007>

Okbah, M. A., Nasr, S. M., Soliman, N. F., & Khairy, M. A. (2014). Distribution and Contamination Status of Trace Metals in the Mediterranean Coastal Sediments, Egypt. *Soil and Sediment Contamination*, 23, 656–676. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.851644>

PENG Shu-quan, WANG Fan, LI Xi-bing, FAN Lin, GONG Feng-qiang. A microbial method for improving salt swelling behavior of sulfate saline soil by an experimental

study [J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2019, 58(4): 1353–1366.  
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.11.006>

Perina, F. C., Torres, R. J., Mozeto, A. A., Nascimento, M. R. L., and Abessa, D. M. S. (2018). Sediment quality assessment of the tributaries of the Santos-São Vicente Estuarine System – Brazil. *Ecotoxicol. Environ. Contam.*, 13(2), 25–38.  
<https://doi.org/10.5132/eec.2018.02.05>

Pritchard, D. W. (1952). Estuarine Hydrography. *Advances in Geophysics*, 1, 243–289.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0065-2687\(08\)60208-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0065-2687(08)60208-3)

Reitermajer, D., Celino, J. J., & Queiroz, A. F. de S. (2011). Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, north seashore of the Bahia State, Brazil. *Microchemical Journal*, 99(2), 400–405.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.015>

Rocha, M. L. da, Sa, F., Campos, M. S., Grassi, M. T., Combi, T., & Machado, E. da C. (2017). Metals impact into the Paranaguá Estuarine Complex (Brazil) during the exceptional flood of 2011. *Brazilian Journal of Oceanography*, 65(1), 54–68.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592017127706501>

Rodrigues, S. K., Abessa, D. M. S., Rodrigues, A. P. de C., Soares-gomes, A., Freitas, C. B., Santelli, R. E., Freire, A. S., & Machado, W. (2017). Sediment quality in a metal-contaminated tropical bay assessed with a multiple lines of evidence approach. *Environmental Pollution*, 228, 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.045>

Rothwell, R. G., & Croudace, I. W. (2015). Micro-XRF Studies of Sediment Cores: A Perspective on Capability and Application in the Environmental Sciences. In R. G. Rothwell & I. W. Croudace (Eds.), *Micro-XRF Studies of Sediment Cores* (pp. 1–21). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5>

Ruiz-halpern, S., Maher, D. T., Santos, I. R., & Eyre, B. D. (2015). High CO<sub>2</sub> evasion during floods in an Australian subtropical estuary downstream from a modified acidic floodplain wetland. *Limnology and Oceanography*, 60, 42–56.  
<https://doi.org/10.1002/lno.10004>

Sá, F., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R., Machado, E. da C., & Lombardi, A. T. (2015). Arsenic fractionation in estuarine sediments: Does coastal eutrophication influence As behavior? *Marine Pollution Bulletin*, 96, 496–501.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.037>

Salem, D. M. S. A., Khaled, A., Nemr, A. El, & El-sikaily, A. (2014). Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(4), 349–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.11.004>

Santana, F. M. da S., Severi, W., Feitosa, C. V., & Araújo, M. E. de. (2013). The influence of seasonality on fish life stages and residence in surf zones: a case of study in a tropical region. *Biota Neotropica*, 13(3), 181–192. <https://doi.org/10.1590/s1676-06032013000300021>

Sany, S. B. T., Salleh, A., Rezayi, M., Saadati, N., Narimany, L., & Tehrani, G. M. (2013). Distribution and Contamination of Heavy Metal in the Coastal Sediments of Port Klang, Selangor, Malaysia. *Water Air Soil Pollut*, 224, 1475–1476. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1476-6>

Silva, Y.J.A.B., Cantalice, J.R.B., do Nascimento, C.W.A., Singh, V.P., da Silva, Y.J.A.B., Silva, C.M.C.A.C., de Oliveira Silva, M., Guerra, S.M., 2017. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. *Catena* 153, 106–113.

Silva, C. A. R., Fonseca, E. M., Grotto, B. W., Souza, F. E. S., and Baptista Neto, J. A. (2017). Potentially mobile of heavy metals on the surface sediments in tropical hypersaline and positive estuaries. *Anais Da Academia Brasileira de Ciencias*, 89(4), 2597–2607. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170110>

Siqueira, G. W., & Aprile, F. (2013). Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá , Região Metropolitana de Belém - PA. *Acta Amazonica*, 43(93), 51–62. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672013000100007>

Souza, A. C., Combi, T., Silva, J. da, & Martins, C. C. (2018). Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 133, 436–441. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.052>

Souza, V. L. B., Lima, V. L., Hazin, C. A., Fonseca, C. K. L. & Santos, S. O. (2015). Biodisponibilidade de Metais-traço em Sedimentos: Uma Revisão. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 3(1A), 1-13. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v3i1A.135>

Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J. U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M, & Mounie, S. (2011). Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin*, 62(10), 2075-2086. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.07.022>

Telesh, I. V., & Khlebovich, V. V. (2010). Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 61(4–6), 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.008>

Tonetti, E. L., Nucci, J. C., and Valaski, S. (2012). Espaços livres na área urbana de Paranaguá (Paraná, Brasil). *Sociedade Brasileira de Arborização Urbana*, 7(2), 37–50. <http://dx.doi.org/10.5380/revsbau.v7i2.66520>

- Trevizani, T. H., Domit, C., Vedolin, M. C., Angeli, J. L. F., & Figueira, R. C. L. (2019). Assessment of metal contamination in fish from estuaries of southern and southeastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(308), 1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10661-019-7477-1>
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72 (2), 175–192.
- Uehara, R. S., Duleba, W., Petri, S., Mahiques, M. M., & Rodrigues, M. (2007). Micropaleontologia e sedimentologia aplicadas à análise paleoambiental: um estudo de caso em Cananéia, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 10(3), 137–150. <https://doi.org/10.4072/rbp.2007.3.01>
- U.S. EPA United States Environmental Protection Agency, 1996a. 3050b, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Revision 2. Washington, DC.
- Valentin, J. L. (2000). *Ecologia Numérica: Uma Introdução à Análise Multivariada de Dados Ecológicos*. Interciência.
- Vuuren, D. P. Van, Bouwman, A. F., & Beusen, A. H. W. (2010). Phosphorus demand for the 1970 – 2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*, 20(3), 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2010.04.004>
- Wang, D., Feng, C., Huang, L., Niu, J., & Shen, Z. (2013). Historical deposition behaviors of PAHs in the Yangtze River Estuary: Role of the sources and water currents. *Chemosphere*, 90(6), 2020–2026. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.079>
- Warren L. A. and Haack E. A. (2001) Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Sci. Rev.* 54, 261–320.
- Xu, F., Liu, Z., Cao, Y., Qiu, L., Feng, J., Xu, F., Tian, X. (2017). Assessment of heavy metal contamination in urban river sediments in the Jiaozhou Bay catchment, Qingdao, China. *Catena* 150, 9–16.
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., & Bi, J. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 642, 690–700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.068>
- Yang, Z., Wang, H., Saito, Y., Milliman, J. D., Xu, K., Qiao, S., & Shi, G. (2006). Dam impacts on the Changjiang (Yangtze) River sediment discharge to the sea: The past 55 years and after the Three Gorges Dam. *Water Resources Research*, 42(4), 1-10. <https://doi.org/10.1029/2005WR003970>
- Yao, P., Yu, Z., Bianchi, T. S., Guo, Z., Zhao, M., Knappy, C. S., Keely, B. J., Zhao, B., Zhang, T., Pan, H., Wang, J., & Li, D. (2015). A multiproxy analysis of sedimentary

organic carbon in the Changjiang Estuary and adjacent shelf. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120, 1407–1429. <https://doi.org/10.1002/2014JG002831>

Ye, H., Zang, S., Xiao, H., & Zhang, L. (2013). Speciation and ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Zhalong Wetland in China. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 115–124. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0399-5>

Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., & Yu, L. (2009). Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes. *Environmental Pollution*, 157(5), 1533–1543. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.007>

## **ARTIGO 2 - Human Health risk assessment associated with the consumption of oysters (*Crassostrea gasar*) in Paranaguá Estuarine System/Brazil and its Salinity gradient as a tool to understand the contaminants assimilation dynamic.**

Lima, L.S.<sup>1</sup>; Vieira, K.S.<sup>1\*</sup>; Delgado, J.F.; Baptista Neto, J.A.<sup>1</sup>; Fonseca, E.M.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Department of Geology and Geophysics/LAGEMAR – Laboratório de Geologia Marinha, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Avenida Litorânea s/n, 24210-340 Niterói, RJ, Brasil.

\*Corresponding author e-mail address: [kvieira87@gmail.com](mailto:kvieira87@gmail.com)

### **ABSTRACT**

Mollusks are considered one of the main bioindicators of pollution in aquatic environments, however, they are also the basis of food for several communities around the world. In estuaries such as the one monitored in this study, Paranaguá Estuarine Complex, where salinity variation is a relevant point, the bioaccumulation of metals (Al, As, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd) in *Crassostrea gasar* oysters was identified in 5 different locations. Additionally, human health risk indexes were calculated from the concentration of metals found in oysters. Oysters were collected from 5 sampling stations along Paranaguá Estuarine System, close to oyster producing communities, natural banks used for extraction and containing large human populations, with potential for high environmental pollution. The oysters (*C. gasar*) proved effective in the environmental monitoring of these pollutants and emphasized the need for constant monitoring of the estuary, especially regarding As and Zn.

**Keywords:** Health risk, arsenic, salinity, heavy metals, mollusks.

## INTRODUCTION

Found along coastal areas around the globe, estuarine systems represent transition areas between riverine and sea environments (van Maanen and Sottolichio, 2018). Consisting of intensely energetic and dynamic sedimentary ecosystems, estuaries present striking spatial and temporal gradients in water column features, that is, salinity and suspended particles levels (Paiva et al., 2016).

Among all abiotic factors, salinity can be considered an extremely important environmental parameter, especially in estuarine regions, as it presents high and constant variations which affect the physiology and ecology of organisms (Amorim et al., 2020) such as the possibilities for feeding, throughout the duration of the planktonic lifespan and the ability to select locations for fixation (Albuquerque et al., 2012). Some aquatic species such as some kinds of mollusks, common in tropical estuaries, are adapted to live in conditions of variable salinity in daily and/or seasonal cycles (Glenn et al., 1999).

The salinity variation can also affect the osmotic balance of mollusks, resulting in energy expenditure to readjust their osmotic concentration (Cheng et al., 2002), directly influencing the bio assimilation of the pollutant. According to Boening (1999), the bioavailability of pollutants, such as heavy metals, can also be dependent on geochemical and biological factors. In addition, oysters stand out for their wide distribution in Brazil (native species) and in the world, vital ecological niches, susceptibility to pollutant absorption and close connection with marine predators and human health as described by Li et al. 2019.

As a result, in estuarine systems, where there is a mixture of fresh and salt water, a great peculiarity in the dynamics of metal remobilization is to be expected (Noegrohati 2005).

Heavy metals are considered one of the most known contaminants present in aquatic environments (Davutluoglu et al. 2011). When released in water ecosystems, these elements tend to concentrate in the bottom compartment, where sediments have high trapping capacity and further potential to release these potential pollutants back to the water column (Passos et al. 2018). This return into the overlying water column may be resulted from variations in water physicochemical parameters (Davutluoglu et al. 2011).

Thus, it is important to understand the bioaccumulation of these pollutants in aquatic environments, also considering their high relevance in consumption in several communities around the world (Valenti et al., 2021). Pollutant contamination in the tissues of organisms and its relation to risks for human health have been deeply studied (Vieira et al., 2021a; Vieira et al., 2021b; El Nemr et al., 2016; El Nemr et al., 2012) and results have contributed to the understanding of their biology, uptake mechanisms for different pollutants and the risks that these species can offer through ingestion since humans are the eventual benefactors of natural marine resources.

The objective of the present study was to identify the bioaccumulation ratio of heavy metals (Al, As, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd) in oysters (*Crassostrea gasar*) based on the salinity gradient observed throughout Paranaguá Estuarine System (PES), and to investigate the potential contamination of this coastal urbanized area of strong economic importance where mariculture zones play a key role in the local economy.

### **Study Site**

Paranaguá Estuarine Complex, located on the coast of the Paraná state, southern Brazil (Figure 1), concentrates at least five other estuarine ecosystems (Antonina Bay, Middle Sector of Paranaguá Bay, Neritic Bay of Paranaguá Bay, Laranjeiras Bay and Guaraqueçaba Bay) (Andriguetto Filho & Marchioro (2002). The Estuary can be divided according to its axes: north-south and east-west (Lamour et al., 2004), the latter used for the collection of oysters and salinity monitoring. The estuarine coast is occupied by extensive mangroves and hydrographic basins.

Two important harbors are installed in this area, Antonina and Paranaguá; the latter is one of the largest harbors for grain exportation in Latin America, reaching more than 8 million tons of shiploads in 2009 (Martins et al., 2010), posing risks to this bay. In addition, an artisanal fishery and aquaculture are the two main economic and social activities in some communities of this region. However, the increase in urbanization and industrial activities in coastal regions have increased the level of pollutants in aquatic ecosystems (Pereira et al., 2006).

Figure 1 – Study Area and sampling stations.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Salinity data**

To understand the pollution incorporation dynamics by bivalves and in the sediment, with heavy metal concentrations (Al, Mn, Ni, Cu, Zn, As and Cd) present in it, two matrices were compared with salinity data. Salinity values were obtained from quarterly campaigns between the years 2014 and 2018, allowing the temporal observation of this parameter and enabling its interactions with the biota over time.

### **Field sampling**

The oysters (*Crassostrea gasar*) were collected from 5 sampling stations along the PES (Figure 1). These sampling sites are representative of the longitudinal axis of the estuary, being close to oyster producing communities, natural banks used for extraction, and containing large human populations with potential for high environmental pollution. Ten oysters were collected at each location, stored in rigid plastic bags, and inserted into the ice.

Sediment samples were collected at each sampling station using a 1L volume stainless steel van Veen grab to determine the metal concentration. After sampling, sediment samples were properly stored in a cooler box with ice. The samples were transferred to the laboratory and frozen (~-20°C) until analysis.

### **Laboratory Analysis**

In the laboratory, after collection, all oysters from each site were dissected and 15 mg of hepatopancreas from each oyster were extracted, resulting in 150 mg of total tissue for each site. The total tissue was homogenized and placed in Falcon tubes.

Metal concentrations were analyzed in the oyster tissue using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). The equipment used was a microwave (Milestone, model MLS 1200, Sorisole, Italy) and an ICP-MS (Perkin Elmer, model Nexion 300 D, Shelton, USA). For each sample, approximately 150mg was weighed in duplicate and then digested in a microwave oven with 2.0, 1.0 and 4.0 mL of HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, respectively. For the determination of the elements in the ICP-MS, argon (99.996% pure. Air Liquide, Palhoça, Brazil) was used as the main, auxiliary and nebulizer gas. The detection and quantification limits for each metal can be seen in Table 1.

Table 1 – Detection limits (DL) and quantification limits (QL) for each metal.

Soil samples were grounded with mortar and pestle and 2 g of each sample was placed in digestion tubes

### **Statistical tests**

Statistical tests were performed on the software Statistica 7.0<sup>®</sup>. The normality of the data was assessed using the Shapiro Wilk test. Then, assuming the normality of the data ( $p < 0,05$ ), the salinity data were compared by location using ANOVA test, considering their temporal variances (2014 to 2018) to observe if there was a salinity gradient in the Estuary and categorize it with Tukey test. Then, the salinity data were compared by location using ANOVA, assuming the normality, and considering their temporal.

Once the differences between the sites had been observed, as to evaluate the potential relationship between the concentration of metals in oysters and the salinity variation across the estuary, Pearson's correlation ( $r$ ) between the variables was calculated. Finally, it was observed the correlation between the data of metals in oysters and in the sediment to understand the possibility of similar characteristics of that environment and of the behavior. Values above 0.7 were considered strong and significant in agreement with Dancey and Reidy (2006) who consider that  $r = 0.10$  to  $0.30$  shows weak correlation,  $r = 0.40$  moderate, and  $r = 0.70$  to  $1$  strong correlation. In addition, considering the metal data pattern and that  $<QL$  and  $<DL$  were values close to zero, the data pattern was assumed to be zero for statistical tests when used.

Human health risk assessment studies used the following indexes: Estimated Daily Intake (EDI); Target Hazard Quotient (THQ); Hazard Index (HI) and Target Cancer Risk (TCR). All the indexes were calculated concerning average level (ALM) and high level (HLM) mussel consumers. The estimated values for ALM and HLM consumers used were the ones established by USEPA (2004), 17.86g/day and 35.71 g/day, respectively, considering 60 kg body weight for an adult. Concentrations of metals and arsenic used in the calculation were the ones obtained from wet weight of the mussels (ww).

Estimated Daily Intake was calculated through the following formula:

$$EDI = (MC \times \text{Consumption rate}) / \text{body weight}$$

The evaluation of EDI in mussels was made using the oral reference dose (ORD) in  $\mu\text{g/day/kg}$  body weight proposed by USEPA (2015) for Al (1000); Zn (300); Mn (140); Cu (40); Ni (20); Cd (1); and As (0.3). No ORD was established for cadmium since USEPA did not find a threshold value below which no adverse effects were observed.

Target Hazard Quotient was obtained based on the calculation described by USEPA (2000), as follows:

$$THQ = \frac{EF \times ED \times CR \times MC}{ORD \times ABW \times AET} \times 10^{-3}$$

where:

*EF* = exposure frequency (365 days/year)

*ED* = exposure duration (70 yrs)

*CR* = consumption rate (ALM = 17.86 g/day; HLM = 35.71 g/day)

*MC* = metal concentrations in mussels (ww)

*ORD* = oral reference dose for each element

*ABW* = average body weight (and adult of 60 kg)

*AET* = average exposure time (365 days x 70 yrs)

Hazard Index considers that the consumption of a particular food type corresponds to the simultaneous exposure to several potentially toxic elements. Therefore, even if THQ is <1, the sum of the individual THQ could cause a combined effect that could lead to adverse health effects. HI consists in the sum of the individual target hazard quotient for each element analyzed:

$$HI = \sum_{i=1}^n THQ_i$$

Target Risk Cancer ascertains the probability of excess of risk of cancer in one's lifetime of exposition to a potentially toxic element. An oral slope factor established by USEPA is used. In the case of arsenic, the oral slope factor is 1.5 mg/kg/day.

$$TCR = \frac{EF \times ED \times CR \times MC \times CPSo}{ABW \times AET_c} \times 10^{-3}$$

where:

*EF* = exposure frequency (365 days/year)

*ED* = exposure duration (70 yrs)

*CR* = consumption rate (ALM = 17.86 g/day; HLM = 35.71 g/day)

*MC* = metal concentrations in mussels (ww)

*CPSo* = oral slope factor

*ABW* = average body weight (and adult of 60 kg)

*AET* = average exposure time to carcinogen (365 days x 70 yrs)

## RESULTS AND DISCUSSION

The horizontal variation in the salinity plays a fundamental role in maintaining coastal environments, especially estuaries, which are characterized by this stratification (Scully and Geyer, 2012). From monitoring carried out between 2014 and 2018 in Paranaguá Estuarine System, it was possible to identify three zones according to their salinity confirmed by ANOVA ( $p < 0,05$ ) and Tukey test (Fig. 2). Corroborating with Lana et al. (2001) and Amorim et al. (2020), we can classify these zones in the upper mesohaline sector, the central polyhaline sector and the lower euryhaline sector.

Figure 2 – Salinity variation at oyster collection sites.

### Metal in oysters

Heavy metals reach aquatic ecosystems naturally, through geochemical weathering or through domestic and industrial anthropogenic activities (Ramesh and Damodhram, 2013). Estuaries are even more exposed to the accumulation of these pollutants, originating from varied sources such as atmospheric diffusion, deposition of solids and soil leaching, mainly in agricultural areas, industrial effluent emissions, sewage collection, garbage collection and mining waste (Barletta et al., 2019), and enabling the accumulation of various metals in marine organisms either cultivated or extracted in these environments (Borak and Hosgood 2007; Mok et al. 2010).

The salinity gradients in Paranaguá are clearly affected by discharges from rivers at the innermost points (#1 and #2) and ocean waters near the estuary outlet (#5), in addition to the central zone (#3 and #4), between the two extremes. This salinity, in turn, especially in events of great variation, can cause losses in growth and survival of aquatic organisms, such as bivalves, affecting their physiological processes (Taylor et al., 2004; Albuquerque et al., 2012; Carregosa, et al., 2014). Thus, the accumulation of heavy metals (Al, As, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd) in the tissues of the mollusks ( $\text{mg.kg}^{-1}$ , wet weight) may have been affected in the sampling stations (Fig. 3) by, among other variables, the salinity gradient.

There is great importance to understand the dynamics of the environment and the accumulation of metals in oysters, in this region, due to the common access of residents to these mollusks through fishing and/or aquaculture activities, which becomes a risk to the final consumer. The data obtained in the present study were compared with some

places around the world (Table 2). According to this data comparison, Paranaguá Estuarine System can be considered an area with controlled impact since the registered data are lower than those of most areas shown in Table 2.

Table 2 – Average concentrations of heavy metals (mg.kg<sup>-1</sup> wet weight) in the soft tissue of bivalve mollusks, collected from different coastal areas of the world.

Figure 3 – Heavy metals concentrations in Oysters (wet weight) and their Tolerance limit (TL) of legislation.

Aluminum, which has no reference in Brazilian legislation, showed a higher concentration at sampling station # 1, a low salinity site, next to the Port of Antonina. Kadar et al. (2002) described that this metal is commonly found in rivers and lakes, mainly in particulate form. So, it is expected higher incorporation of Al resulted from higher feeding rates of bioavailable particles. On average, Aluminum's results presented minors concentrations than some described in the literature (Campolim et al., 2017; Wang et al. 2017). Also, the moderate correlation of  $r = -0.59$  between Al and salinity (Fig. 4) stands out, reinforcing the fact that places with lower salinity may present higher Al concentrations in organisms filter feeders.

Manganese presented concentrations between 1 and 3 mg. Kg<sup>-1</sup> (Fig. 3). Although it also has no reference in Brazilian legislation, the Mn values presented can be considered low since studies presented by the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2003) showed concentrations in fruits and vegetables around 40-50 mg. Kg<sup>-1</sup>, without being considered toxic to consumers, in addition to mentioning that they are elements present in human diet. There was little variation between the oyster collection stations for Mn and, consequently, low correlation with salinity ( $r = -0.27$ ) (Fig. 4). In the same sense, De Souza et al. (2011), in works with the native oyster on the northern coast of Brazil, also had low concentrations and low variation of this element.

Arsenic levels were above the legal limit in 3 sampling stations, ranging from 0.8 to 1.2 mg. Kg<sup>-1</sup>. Castello (2010) also had similar results for As in native oysters in the same Paranaguá Estuarine System, which suggests the need for monitoring actions on site since this metal can cause several problems to human health, which may eventually result in death (Pereira et al., 2009).

Arsenic has already been listed as an environmental threat in several situations, above all because it does not have an essential function for the various organisms present in the aquatic environment (Kim, 2014; Freitas et al., 2018). Despite the greater bioavailability

of this metal for mollusks being in organic form, its greatest toxicity is found in the form of inorganic arsenite, acting on the development and survival of species (Chackraborty et al., 2012).

As also demonstrated greater bioavailability at higher salinities with a high correlation value between parameters ( $r = 0.96$ ) (Fig. 4). This factor can be explained by the fact that As is available as an anion and without competition in catchment locations (McLusky et al., 1986). However, it is noteworthy that its toxicity will not necessarily be linked to this increase in salinity (Bryant et al., 1979).

Cadmium, despite all sampling stations being below the limit of Brazilian legislation, had a similar behavior to As. Its concentrations varied between 0.17 and 0.25 mg.kg<sup>-1</sup> and obtained a positive correlation with salinity ( $r = 0.67$ ). Even with low records in the present study, it is important to note that this element can be considered as one of the most toxic metals in the environment (Theede et al. 1979). However, its toxicity can also vary between organisms and, in general, there is no influence of salinity on this theme (Hall, 1994).

In this context, the increase in salinity can increase the presence of cations in water such as Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, also increasing competition with metals in the form of cations and making these metallic elements less bioavailable for the organisms present in these places (Saglam et al. 2013), especially copper and zinc (Millward and Liu, 2003). Thus, Pearson's correlation becomes a tool for observation and confirmation of this process in which it was identified that the concentrations of Cu ( $r = -0.70$ ) and Zn ( $r = -0.87$ ) (Fig. 4) were reduced in places with higher salinities.

Copper had concentrations varying between 3.5 and 10.7 mg.kg<sup>-1</sup> that is below the limit established in Brazilian legislation of 30.0 mg.kg<sup>-1</sup>. Despite having a fundamental role in the development of several living beings, including human beings, Cu can bring environmental and human health problems when it is in large quantities, especially linked to the gastrointestinal system (Gamakaranage et al., 2011). Considering that Cu is part of the nutritional composition of oysters, along with zinc, this metal can also be monitored using biomarkers such as metallothionein in bivalves, a protein that manifests itself from chronic and/or acute exposure to certain elements (Viarengo et al., 1997).

Zn showed patterns like copper, as they undergo similar processes. However, it had high concentrations, varying between 153.7 and 516.3 mg.kg<sup>-1</sup>, and with values above the limit

of Brazilian legislation ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) in all sampled locations. Zn is also naturally present in the composition of oysters (Sandstrom, 1997), which is a possible cause of its high concentration in this and in other several works (Rojas de Astudillo, 2005; Castello, 2010; De Souza et al., 2011; Wang et al., 2017). The toxicity of Zn can vary between organisms, but patterns of greater toxicity were observed at lower salinities for aquatic organisms (Bryant et al. 1985), making salinity and its correlation exposed here ( $r = -0.87$ ) as even more important factors. Studies also link the expression of metallothionein to exposure to zinc in aquatic organisms (Viarengo et al., 1997; Rebelo et al., 2003) as an alternative to identify exposure to metals.

The nickel concentration in oysters ranged from  $0.1$  to  $0.8 \text{ mg.kg}^{-1}$ , all below the limit of the legislation ( $5.0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Its behavior in relation to salinity was inversely proportional ( $r = -0.41$ ), although moderate, following the pattern of most metals evaluated here. It should be emphasized that dissolved nickel has a strong tendency to adsorb to suspended solids (Turner et al., 1998), and should be the main source of this element for filtering aquatic organisms, such as oysters. The fact that higher concentrations of Ni were recorded at station #1, an extreme location close to the drainage of rivers, supports the hypothesis of flocculation and subsequent ingestion of particulate Ni by filtering organisms.

In this context, Kumar et al. (2015) also found higher concentrations of dissolved metals (Cd, Cu and Mn) in places with low salinity such as interior estuaries. According to Weltens et al. (2000), this can be explained by the tendency of metals to remain in colloid form in these environments, increasing the buoyancy of the particles and the resulting bioavailability for specific organisms, such as bivalves. This colloidal shape can vary in size with larger ones being more bioavailable and, consequently, bring a higher concentration of certain metals (Pan and Wang, 2002).

Figure 4 – Correlation between salinity and concentrations of heavy metals in oysters.

#### *Estimated Daily Intakes (EDI)*

EDI values were higher in station #1 for most elements (Figure 5), except for Cu, Cd and As. Cd and As were higher in station #5, corroborating with the correlation results between metal concentration and salinity (Figure 4). EDI for metals Al, Cu, Mn, Ni and

Cd were all below the ORD, both for ALM and HLM (Fig. 5), which means that the average or high consumption of mussels would not offer significant health risks regarding these elements.

For Zn, EDI value overcame ORD (300  $\mu\text{g/day/kg}$ ) for HLM in the station #2, but very close to the reference value (307  $\mu\text{g/day/kg}$ ), demonstrating the need for observation for this metal especially at that station, but not signifying high risk, however. Zinc is an essential micronutrient in human diet assisting on various metabolic processes, and it is important to remember that its metal is also naturally present in the composition of oysters (Sandstrom, 1997).

The highest concern was posed by arsenic which surpassed ORD (0.3  $\mu\text{g/day/kg}$ ) in all stations for HLM consumers and in three stations (#3, #4 and #5) for ALM consumers, even in the situations where the metalloid did not surpass the limits established by Brazilian legislation.

Figure 5 – Estimated daily intakes (EDI) ( $\mu\text{g/day/kg}$  body weigh) for average (ALM) and high (HLM) level oyster consumers for each element.

#### *Target hazard Quotient (THQ) and Hazard Index (HI)*

For Al, Zn, Mn, Cu, Ni and Cd, mean values of THQ were  $<1$  for both ALM and HLM consumers (Figure 6). Maximum values of THQ for these elements presented maximum values much lower than 1, suggesting that the ingestion of mussels was not supposed to cause any adverse effects. Zinc again had high value in station #1, above the expected amounts, but it wouldn't be worrying in analysis separately.

Arsenic, however, presented very elevated values of THQ, much higher than 1, especially for HLM consumers (Figure 6). The highest values were registered in station #5, again highlighting the values of higher concentration of the metalloid in places of high salinity that could be a source of the As bioavailable for biota, especially for filter-feeding organisms such as oysters. Health risks associated to *Crassostrea gasar* ingestions are considered elevated regarding arsenic concentrations.

The Hazard Index, that considers the cumulative effects of the ingestion of potentially toxic elements, was much higher than unit in all stations both for ALM and HLM consumers. Zinc and, principally, Arsenic contributed to the elevated HI for ALM and HLM since both elements presented high THQ. The HI index did not show great

differences between the stations observed, and the values, in general, were more influenced by As both for ALM and for HLM.

The results of the Hazard Index suggested a risk of health problems due to the consumption of oysters in all seasons; however, the outdoor seasons, closer to Vitória Bay, presented slightly higher risks which may be due to the greater bioavailability of trace metals and arsenic resulting from the effects of flocculation.

Figure 6 – Target Hazard Quotient (THQ) and Total Hazard Index (HI) for average (ALM) and high (HLM) level oyster consumers for each element.

The only element for which Target Cancer Risk (TCR) was calculated was arsenic, since USEPA (2010) has an established cancer oral slope. The method established by USEPA considers the risk of cancer negligible when  $TCR < 10^{-6}$  and TCR values between  $10^{-6}$  and  $10^{-4}$  are considered acceptable. The threshold value for TCR then, concerning arsenic, is  $10^{-4}$  (Shaheen et al., 2016; Antoine et al., 2017).

The risk of cancer for As varied between 0.0003 and 0.0005 for ALM consumers and from 0.0009 and 0.001 for HLM consumers (Fig. 7), all above the threshold value of  $10^{-4}$ . Results of TCR leave no doubt that consumers of oysters originated from the study area are exposed to the metalloid pollution with carcinogenic risks as the main consequence. It is important to highlight though that the calculation of TCR was made with total arsenic concentrations, and calculations made with inorganic arsenic only, which is the form that produces toxic effects, results could be lower. However, it is important to highlight that the calculation of TCR was made with total arsenic concentration, and calculation only made with inorganic arsenic, which is the form that produces toxic effects, could result in lower values.

Figure 7 – Target cancer risk (TCR) for arsenic in the estuarine system of Vitória Bay.

## **CONCLUSION**

With the clear establishment of a salinity gradient in the east-west axis of Paraguá Estuarine System, the dynamics of accumulation and bioavailability of the metals studied were affected by this parameter. The region's native oysters (*Crassostrea gasar*) also proved effective in the environmental monitoring of these pollutants and emphasized the

need for constant monitoring of the estuary, especially regarding As and Zn, which had locations with values above the allowed ones. These parameters could be confirmed with Human Health risk indexes, corroborating worrisome values again driven by arsenic, including the high Target Cancer Risk.

Considering that the fishery resources have great importance for the local economy, public actions should be taken to implement monitoring and preventive measures to guarantee the conservation of resources, human health, and the preservation of local coastal area.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

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

## **DECLARATION OF INTERESTS**

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## **REFERENCES**

Albuquerque, M.C.P., Ferreira, J.F.; Salvador, G.C., Turini, C. (2012). Influência da temperatura e da salinidade na sobrevivência e crescimento de larvas da ostra perliífera *Pteria hirundo*. *Boletim do Instituto de Pesca*, São Paulo, v.38, n.3, p.189- 197.

Amorim, R. M., Delgado, Jessica De Freitas, Baptista Neto, J. A., Crapez, M., Fernandez, C. S., Negreillo-Filho, O. A., Fonseca, E. M. (2020). The benthic macrofauna along the

estuarine gradient of the Paranaguá estuary. *Regional Studies in marine Science*, v. 39, p. 1-14.

Andriguetto Filho, J. M. & Marchioro, N. P. X. (2002). Diagnóstico e problemática para a pesquisa. In: Raynaut, C. et al. (editores). *Desenvolvimento e meio ambiente: em busca da interdisciplinaridade: pesquisas urbanas e rurais*. Curitiba: Ed. da UFPR, 296 p.

Antoine J. M. R, Fung LAH, Grant C. N. (2017). Assessment of the potential health risks associated with the aluminium, arsenic, cadmium and lead content in selected fruits and vegetables grown in Jamaica. *Toxicol Rep.* 29;4:181-187. doi: 10.1016/j.toxrep.2017.03.006. PMID: 28959639; PMCID: PMC5615120.

Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F. (2019). Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science of The Total Environment*. 651, 1199-1218.

Boening, D. W. (1999). An Evaluation of Bivalves as Biomonitors of Heavy Metals Pollution in Marine Waters. *Environ Monit and Assess*, 55, 459-470.

Borak J, Hosgood H. D. (2007). Seafood arsenic: Implications for human riskassessment. *Regul Toxicol Pharm* 47:204-212.

Bryant V, Newberry D.M., McLusky D.S., Campbell R. (1985). Effect of temperature and salinity on the toxicity of nickel and zinc to two estuarine invertebrates. *Corophium volutator, Macoma balthica*. 24: 139– 153.

Bryant, V., D. M. Newbery, D. S. McLusky, and R. Campbell. (1985). Effect of Temperature and Salinity on the Toxicity of Arsenic to Three Estuarine Invertebrates (*Corophium Volutator*, *Macoma Balthica*, *Tubifex Costatus*). *Marine Ecology Progress Series* 24, no. ½:129-37.

Campolim, M.B., Henriques, M.B., Petesse, M.L., Rezende, K.F.O., Barbieri, E. (2017). Metal trace elements in mussels in Urubuqueçaba Island, Santos Bay, Brazil. *Pesq.Agropec.Bras.* 52, 1131-1139.

Carregosa, V.; Figueira, E.; Gil, A.M.; Pereira, S.; Pinto, J.; Soares, A.V.M.; Freitas, R. (2014). Tolerance of *Venerupis philippinarum* to salinity: osmotic and metabolic aspects. Elsevier. *Comparative Biochemistry and Physiology*, v.171, p.36-43.

Valenti, W., Barros, H.P., Moraes-Valenti, P., Bueno, G.B., Cavalli, R.O. (2021). Aquaculture in Brazil: past, present and future. *Aquacult. Rep.* <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2021.100611>.

Castello, B.F.L., (2010). *Avaliação dos teores de As, Cu, Cd, Ni e Cd em ostras, Crassostrea rhizophorae (Guilding, 1828), nas baías de Paranaguá e Guaratuba, Paraná*. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Curso de Pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da UFPR. 56p.

Chakraborty, S., Ray, M., Ray, S., (2012). Arsenic toxicity: A heart-breaking saga of a freshwater mollusc. *Tissue and Cell*. 44(3) 151-155.

Cheng, w.; Yeh, S.H.; Wang, C.S.; Chen, J.C. (2002). Osmotic and ionic changes in Taiwan abalone *Haliotis diversicolor supertexta* at different salinity levels. *Aquaculture*, Amsterdam, v.203, p.349-357.

Dancey, C., Reidy, J. (2006). *Estatística Sem Matemática para Psicologia: Usando SPSS para Windows*. Porto Alegre, Artmed.

Davutluoglu OI, Seckin G, Ersu CB, Yilmaz T And Sari B. (2011). Heavy metal content and distribution in surface sediments Of The Seyhan River, Turkey. *J Environ Manage* 92: 2250-2259

De Souza, M.M., Windmöller, C.C., Hatje, V. (2011). Shellfish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil: treat or threat? *Marine Pollution Bulletin*. 62, 2254-2263.

Freitas R., Coppola F., De Marchi L., Codella V., Pretti C., Chiellini F., Morelli A., Polese G., Soares A.M.V.M., Figueira E. (2018). The influence of Arsenic on the toxicity of carbon nanoparticles in bivalves, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 358, 484-493.

Gamakaranage C.S., Rodrigo C., Weerasinghe S., Gnanathanan A., Puvanaraj V., Fernando H. (2011). Complications and management of acute copper sulphate poisoning; a case discussion. *J Occup Med Toxicol*. Dec 19;6(1):34.

Glenn, E. P., Brown, J. J., & Blumwald, E. (1999). Salt Tolerance and Crop Potential of Halophytes. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 18(2), 227–255. doi:10.1080/07352689991309207

Hall L. W., Jr., Anderson R. D. (1994). *The Effect of Salinity on the Acute Toxicity of Total and Free Cadmium to the Copepod, Eurytemora affinis and the Larval Fish, Cyprinodon variegatus*. Maryland Department of the Environment, Baltimore.

Kadar, E., Salanki, J., Powell, J., White, K.N. & Mc Crohan, C.R. (2002). Effect of sub-lethal concentrations of aluminium on the filtration activity of the freshwater mussel *Anodonta cygnea* at neutral pH. *Acta Botanica Hungarica* n.53, p. 485-493.

Kim, E., Jee, J., Steiner, H., Cormet-Boyaka, E. & Boyaka, P. (2014). Chronic exposure to cadmium alters gut immune homeostasis and innate immunity (MUC8P. 810). *J. Immunol* 192, 198.111–198.111.

Lamour, M. R.; Soares, C. R.; Carrilho, J. C. (2004). Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo estuarino de Paranaguá-PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, v. 55, p. 77–82.

Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C. (2001). The Subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*, vol. 144, pp. 131–145.

Li, J., Lusher, A., Rotchell, J. M., Company, S. D., Turra, A., Bråte, I. L. N., ... Shi, H. (2019). Using mussel as a global bioindicator of coastal microplastic pollution. *Environmental Pollution*. 244, 522-533.

Martins, C.C., Braun, J.A.F., Seyffert, B.H., Machado, E.C., Fillmann, G. (2010). Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*. 60(11), 2137-2143.

Martins, K., Brito, E.B. da C.C., Freitas, J.C. de O., Quirino, M.R., Oliveira, J.B.L. de & Silva E.B.S. (2020). Assessment of the anthropogenic influence on contamination level present in Vitória's bay - Espírito Santo, Brazil. *City and Environment Interactions*, n.4, p.1-11.

McLusky, D.S., V. Bryant and R. Campbell. (1986). The effects of temperature and salinity on the toxicity of heavy metals to marine and estuarine invertebrates. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 24: 481-52.

Millward, G.E., Liu, Y.P. (2003). Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of the Total Environment*. 314-316, 613-623.

Mok J.S., Lee K.J., Shim K.B., Lee T.S., Song K.C., Kim J.H. (2010) Contents of heavy metal in marine invertebrates from the Korean coast. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 39:894-901.

Noegrohati, S. (2005) Sorption-desorption characteristics of heavy metals and their availability from the sediment of segaraanakan estuary. *Indo J Chem*. 5(3), 236-244.

Paiva, B. P., Schettini, C.A.F., Pereira, M.D., Siegle, E., Miranda, L. B. and Andutta, F. P. (2016). Circulation and suspended sediment dynamics in a tropical estuary under different morphological setting. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 88(3): 1265-1276.

Pan, J., Wang, W. (2002). Comparison of the bioavailability of Cr and Fe bound with natural colloids of different origins and sizes to two marine bivalves. *Marine Biology* 141, 915–924.

Passos, A. L. L.; Muniz, D. H. F.; Oliveira-Filho, E. C. (2018). Critérios Para Avaliação Da Qualidade De Água No Brasil: Um Questionamento Sobre Os Parâmetros Utilizados. *Fronteiras: Journal Of Social, Technological And Environmental Science*, V. 7, N. 2, P. 290-303.

Pereira, C.D.S, Abessa, D.M.S., Bairy, A.C.D., Zaroni, L.P., Gasparro, M. R., Bicego, M. C., Taniguchi, S., Furley, T. H., Sousa, E. C. P. (2006). Integrated Assessment of Multilevel Biomarker Responses and Chemical Analysis in Mussels From São Sebastião, São Paulo, Brazil. *Environ. Toxicol. Chem*. 26(3), 462-469.

Pereira, S.F.P., Oliveira, G.R.F., Oliveira, J.S., Silva, J.S., Souza Junior, P.M. (2009). Determinação espectrofotométrica do arsênio em solo da cidade de Santana-AP usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) modificado. *Acta Amazonica*. 39, 953-960.

Ramesh P., Damodhram T. (2016). Determination of Heavy Metals in Industrial Waste Waters of Tirupati Region, Andhra Pradesh. *International Journal of Science and Research* 5:2452-2455

Rebello, M., Pfeiffer, W., Silva, H., Moraes, M. (2003). Cloning and detection of metallothionein mRNA by RT-PCR in mangrove oysters (*Crassostrea rhizophorae*).

*Aquatic toxicology* (Amsterdam, Netherlands). 64. 359-62. 10.1016/S0166-445X(03)00059-6.

Ricciardi, A., Bourget, E., (1998). Weight-to-weight conversion factors for marine benthic macroinvertebrates. *Marine Ecology Progress Series*. 163, 245-251.

Rojas de Astudillo, L., Chang Yen, I., Bekele, I. (2005). Heavy metals in sediments, mussels and oysters from Trinidad and Venezuela. *Revista de Biología Tropical*. 53, 41-51.

Saglam, D., Atli, G., Canli, M. (2013). Investigations on the osmoregulation of freshwater fish (*Oreochromis niloticus*) following exposures to metals (Cd, Cu) in differing hardness. *Ecotoxicology and environmental safety*. 92. 10.1016/j.ecoenv.2013.02.020.

Sandstrom, B. (1997). Bioavailability of zinc. *European Journal of Clinical Nutrition*., 51: 17-19.

Scully, M. E., and Geyer, W. R. (2012). The Role of Advection, Straining, and Mixing on the Tidal Variability of Estuarine Stratification. *J. Phys. Oceanogr.*, 42, 855–868.

Shaheen, N., Irfan, N. M., Khan, I. N., Islam, S., Islam, M. S., and Ahmed, M. K. (2016). Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh. *Chemosphere* 152, 431–438. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.060

Sokolowski, A., Bawazir, A. S., Wolowicz, M. (2004). Trace Metals in the Brown Mussel *Perna perna* from the Coastal Waters Off Yemen (Gulf of Aden): How Concentrations Are Affected by Weight, Sex, and Seasonal Cycle. *Archives of environmental contamination and toxicology*. 46, 67-80.

Taylor, J.J.; Southgate, P.C.; Rose, R.A. (2004). Effects of salinity on growth and survival of silver-lip pearl oyster (*Pinctada maxima*, Jameson) spat. *Journal of Shellfish Research*, Hanover, v.23, n.2, p.375-377.

Theede, H., Andersson, L & Lehnberg, W. (1979). Cadmium in *Mytilus edulis* from German coastal Waters, *Meeresforschung* 27, 147-155.

Tureck, C. R., T. M. N. Oliveira, M. J. Cremer and J. C. Bassfeld. (2006). Avaliação da concentração de metais pesados em tecido de ostras *Crassostrea gigas* (Mollusca,

Bivalvia) cultivadas na Baía da Babitonga, litoral Norte de Santa Catarina. *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente* 16:53 – 62.

Turner, R. E. N. Qureshi, N. N. Rabalais, Q. Dortch, D. Justic', R. Shaw, And J. Cope. (1998). Fluctuating silicate:nitrate ratios and coastal plankton food webs. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95: 13048–13051.

USEPA. US Environmental Protection Agency 2003. Health Effects Support Document for Manganese. Available at <https://www.epa.gov/sites/production/files/>

van Maanen, B., Sottolichio, A. (2018). Hydro- and sediment dynamics in the Gironde estuary (France): Sensitivity to seasonal variations in river inflow and sea level rise. *Continental Shelf Research*. 165. 10.1016/j.csr.2018.06.001.

Viarengo, A., Ponzano, E., Dondero, F., Fabbri, R. A. A. (1997). Simple spectrophotometric method for metallothionein evaluation in marine organisms: An application to Mediterranean and Antarctic molluscs. *Marine Environmental Research*, v 44, 69-84.

Vieira K.S., Crapez M.A.C., Lima L.S., Delgado J.F., Brito E.B.C.C., Fonseca E.M., Baptista Neto J.A., Aguiar V.M.C. (2021). Evaluation of bioavailability of trace metals through bioindicators in a urbanized estuarine system in southeast Brazil. *Environ Monit Assess.* 3;193(1):18. doi: 10.1007/s10661-020-08809-x. PMID: 33389181.

Vieira K.S., Delgado J.F., Lima L.S., Souza P.F., Crapez M.A.C., Correa T.R., Aguiar V.M.C., Baptista Neto J.A., Fonseca E.M. (2021) Human health risk assessment associated with the consumption of mussels (*Perna perna*) and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) contaminated with metals and arsenic in the estuarine channel of Vitória Bay (ES), Southeast Brazil. *Mar Pollut Bull.* Nov;172:112877. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112877. Epub 2021 Aug 21. PMID: 34428624.

Wang, X., C. Li and L. Zhoud. (2017). Metal concentrations in the mussel *Bathymodiolus platifrons* from a cold in the South China Sea. *Deep-Sea Research Part I*. 129, 80-88.

Weltens R., Goossens R., Van Puymbroeck S. (2000). Ecotoxicity of contaminated suspended solids for filter feeders (*Daphnia magna*). *Arch Environ Contam Toxicol* 39:315–323

## FIGURES

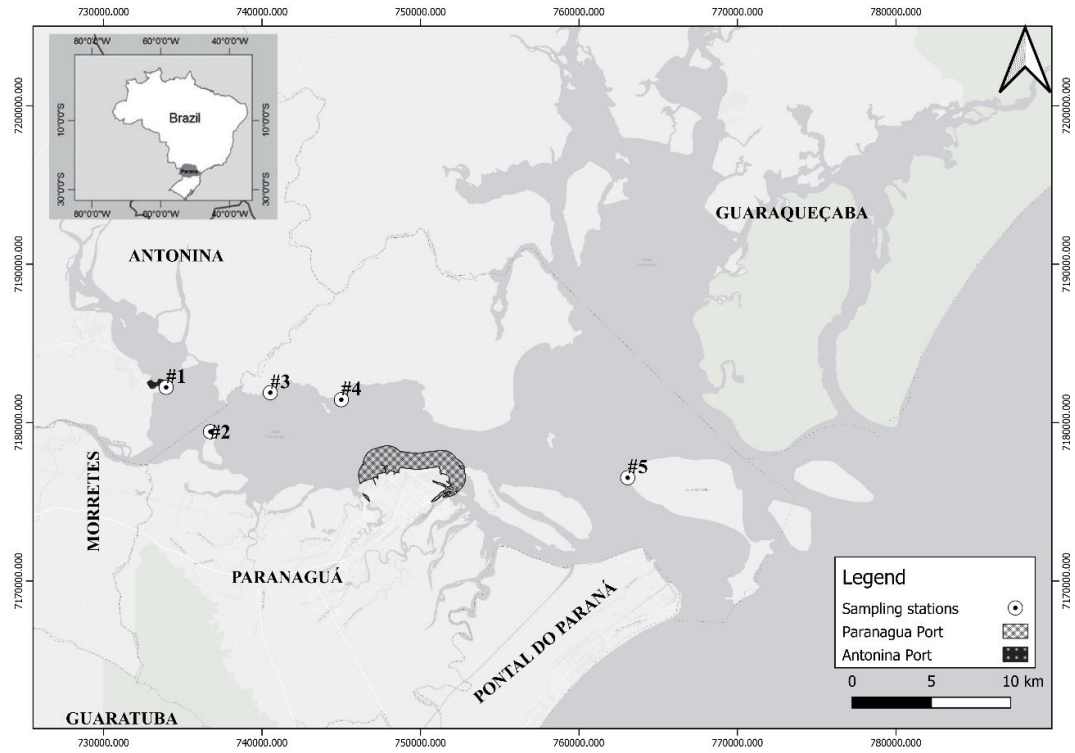


Figure 1 – Study Area and sampling stations.

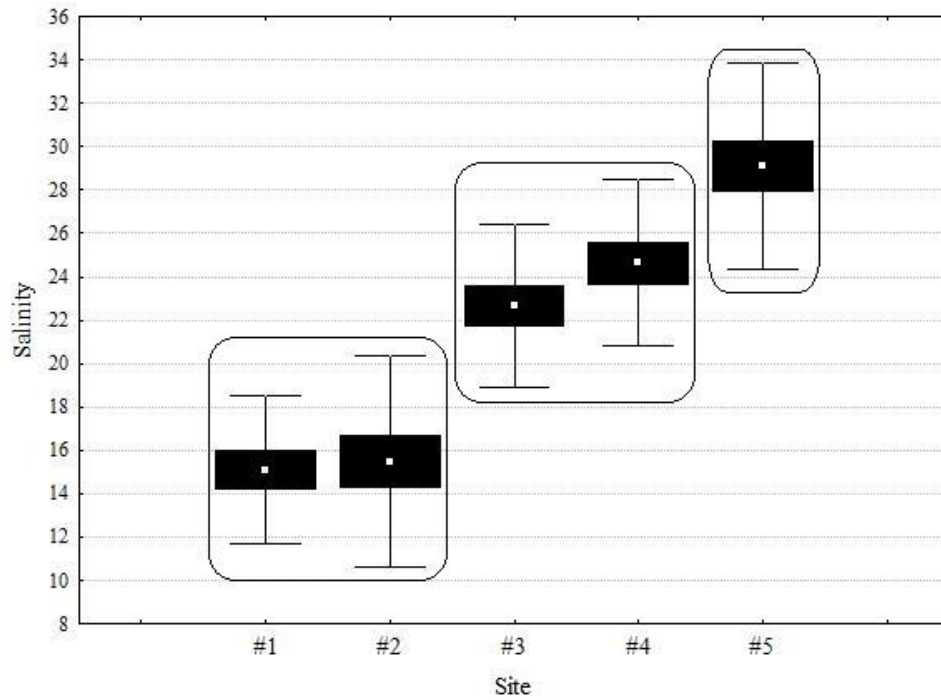


Figure 2 – Salinity variation at oyster collection sites.

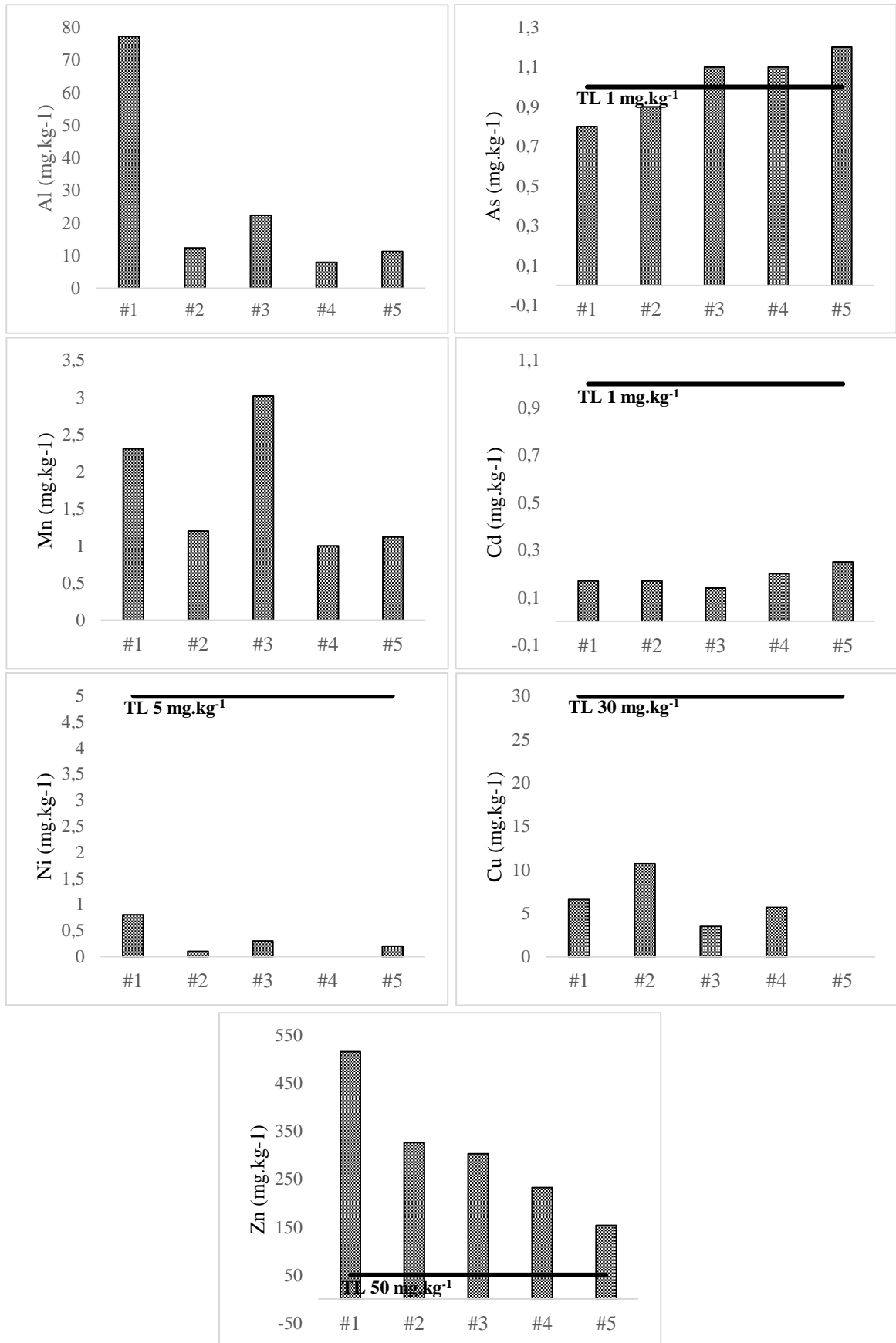


Figure 3 – Heavy metals concentrations in Oysters (wet weight) and their Tolerance limit (TL) of legislation.

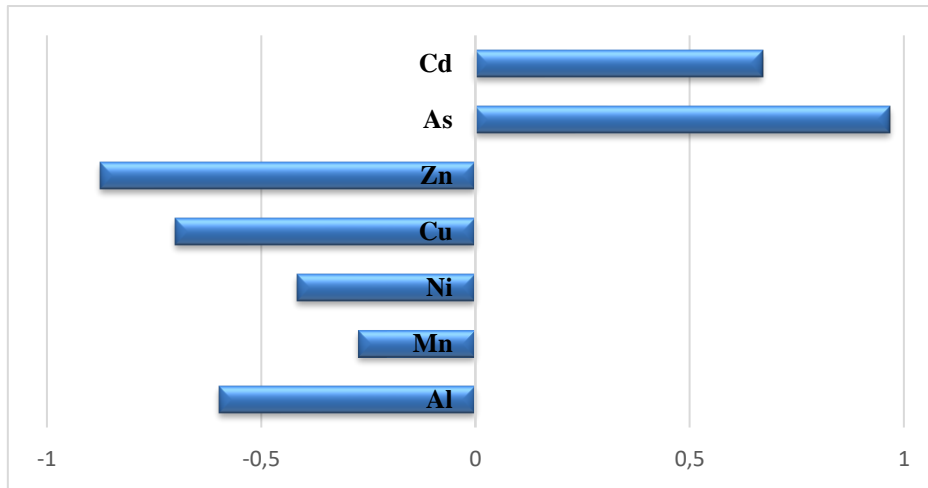


Figure 4 – Correlation between salinity and concentrations of heavy metals in oysters.

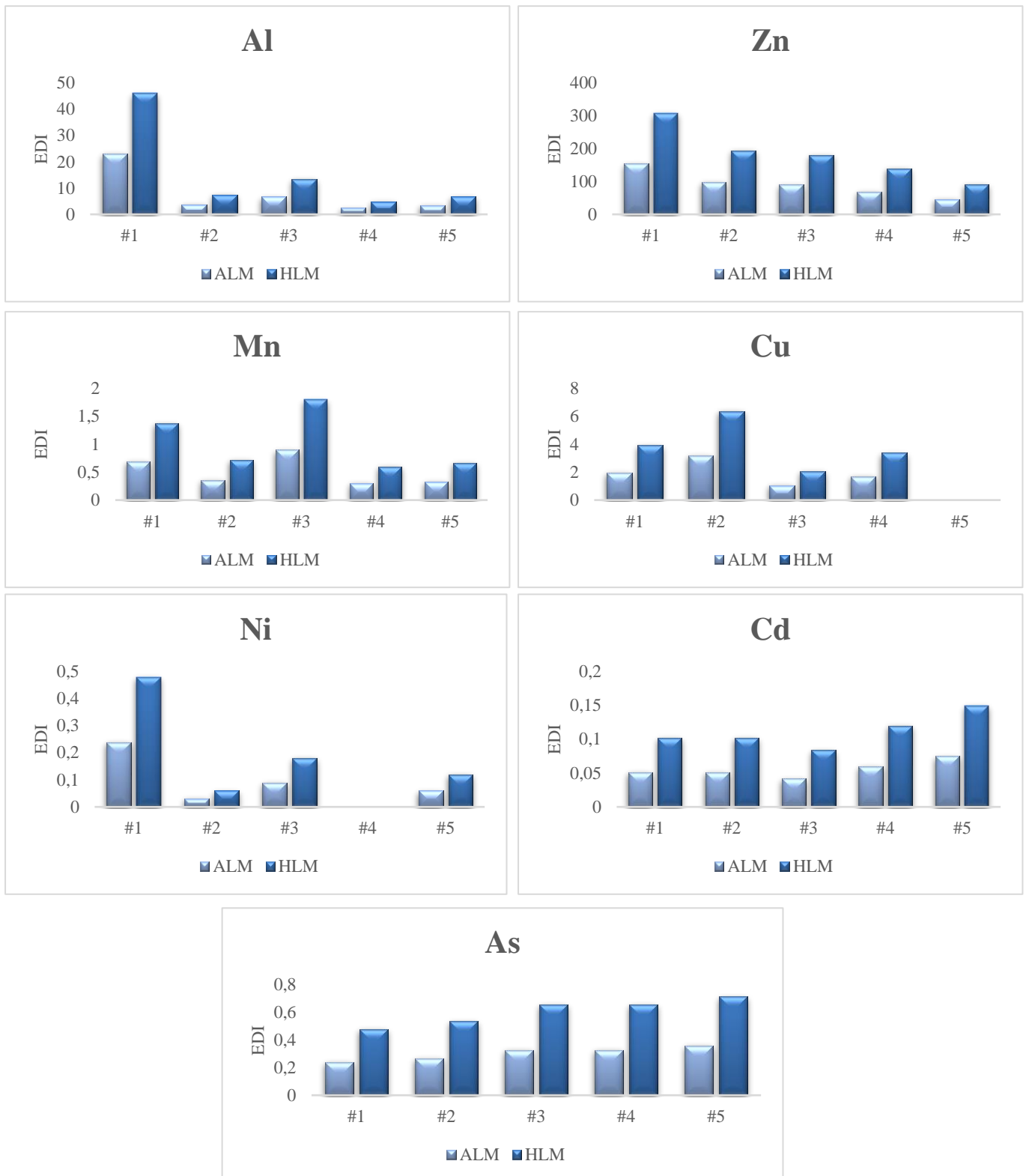


Figure 5 – Estimated daily intakes (EDI) ( $\mu\text{g/day/kg}$  body weigh) for average (ALM) and high (HLM) level oyster consumers for each element.

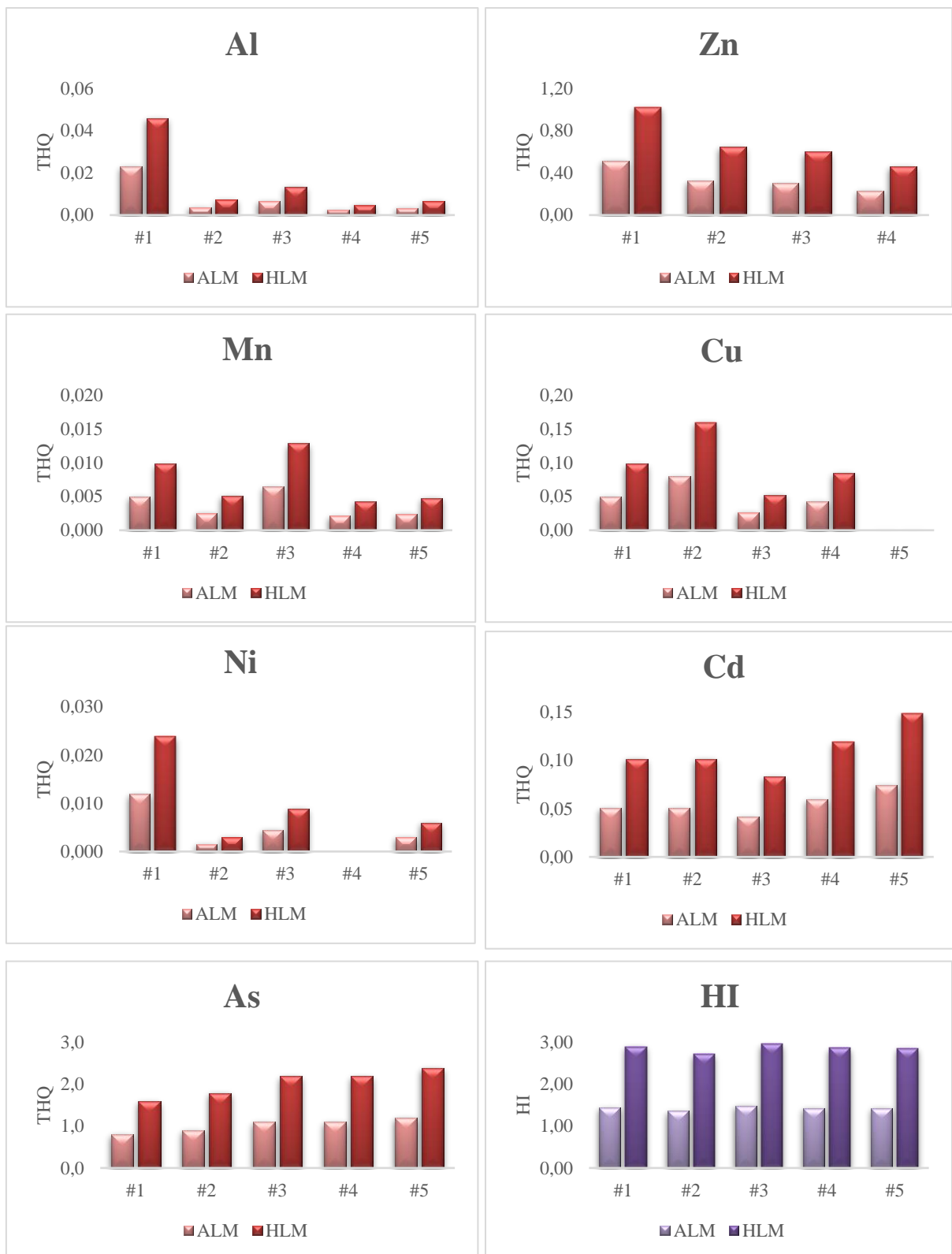


Figure 5 – Target Hazard Quotient (THQ) and Total Hazard Index (HI) for average (ALM) and high (HLM) level oyster consumers for each element.

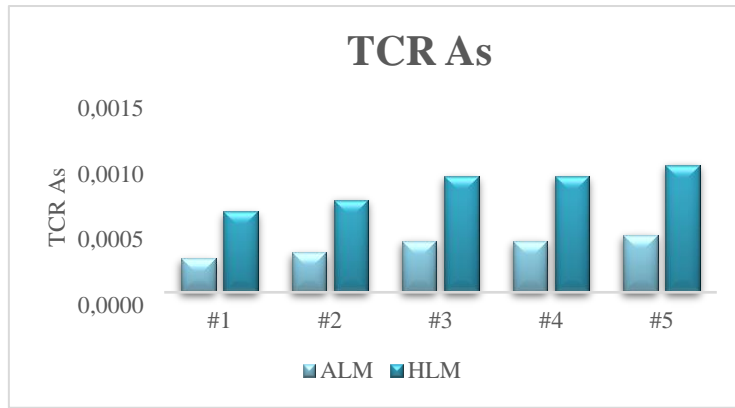


Figure 6 – Target cancer risk (TCR) for arsenic in the estuarine system of Vitória Bay.

### TABLES

Table 1 – Detection limits (DL) and quantification limits (QL) for each metal.

Element	DL mg.kg <sup>-1</sup>	QL mg kg <sup>-1</sup>
<b>Al</b>	4.1E-05	1.4E-04
<b>Mn</b>	1.5E-05	5.1E-05
<b>Ni</b>	9.0E-06	3.0E-05
<b>Cu</b>	1.2E-04	4.0E-04
<b>Zn</b>	8.7E-05	2.9E-04
<b>As</b>	2.1E-05	7.0E-05
<b>Cd</b>	4.6E-06	1.5E-05

Table 2 – Average concentrations of heavy metals (mg.kg<sup>-1</sup> wet weight) in the soft tissue of bivalve mollusks, collected from different coastal areas of the world.

Reference	Species	Location	Al	Cd	Zn	Mn	Cu	Ni	As
<b>Brazilian legislation</b>	-	-	-	<b>1</b>	<b>50</b>	-	<b>30</b>	<b>5</b>	<b>1</b>
<b>Present study</b>	<i>Crassostrea gasar</i>	PES/PR, Brazil.	20.2 2	0.16	250. 3	1.84	3.80	0.33	0.96
<b>Sokolowski et al. (2004) *</b>	<i>Perna perna</i>	Gulf of Aden, Yemen	-	4.31	30.2	2.5	17.7 6	-	-
<b>Rojas de Astudillo</b>	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	Venezuela	-	0.43 ± 0.02	488 ± 22	-	14.6 ± 0.5	0.17 ±	-

									0.01
<b>Tureck et al. (2006)</b>	<i>Crassostrea gigas</i>	Santa Catarina, Brazil	-	<1 – 3.08	53.1 – 184.6	-	1.27 – 53.6	<1 – 7.59	0.17 – 2.58
<b>Castello (2010) *</b>	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	PES/PR, Brazil	-	0.05	474.3	-	57.0 – 6	0.55	1.35
<b>De Souza et al. (2011) *</b>	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	Bahia, Brazil	34.8 ± 0.56	-	220 ± 2.33	3.26 ± 0.5	4.90 ± 0.05	-	0.96 ± 0.06
<b>Lino et al. (2016) *</b>	<i>Perna perna</i>	Rio de Janeiro, Brazil	-	<0.005 – 0.12	5.68 – 11.2	0.51 – 6.90	0.51 – 551.7	<0.2 – 0.69	-
<b>Campoli m et al. (2017) *</b>	<i>Perna perna</i>	Santos Bay, Brazil	172 – 301	0.04 – 0.15	10.1 – 29.3	0.86 – 1.65	0.69 – 1.38	0.78 – 1.98	-
<b>Wang et al. (2017) *</b>	<i>Bathymodiolus platifrons</i>	China	137.9	1793	463.8	2000	579.3	-	986.2
<b>Suami et al. (2019)</b>	<i>Egeria Congica</i>	Congo	-	0.14	112.6	17.4 – 6	16.2 – 8	0.49	-
<b>Vieira et al. (2021)</b>	<i>Perna perna</i>	Vitória, Brazil	50 – 700	-	500 – 970	11.5 – -24	13.5 – -32	-	2 – 4.5

\* Articles with concentrations converted to wet weight according to Ricciardi and Bourget (1998).

## CREDIT AUTHOR STATEMENT

**Funding:** This research was funded by SNP (Secretaria Nacional de Portos).

**Conflicts of interest/Competing interests:** With regards to our manuscript entitled “Human Health risk assessment associated with the consumption of oysters (*Crassostrea gasar*) in Paranaguá Estuarine System/Brazil and its Salinity gradient as a tool to understand the contaminants assimilation dynamic” the authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

**Availability of data and material:** Data will made available under request.

**Code availability:** not applicable.

**Authors' contributions:**

**Leonardo da Silva Lima** – Sampling, formal analysis, interpretation and discussion of data, preparation, creation and/or presentation of the published work, specifically up to the final version of the manuscript.

**Khauê Silva Vieira** – Sampling, formal analysis, interpretation and discussion of data, preparation, creation and/or presentation of the published work, specifically up to the final version of the manuscript.

**Jessica de Freitas Delgado** – Sampling, formal analysis, interpretation and discussion of data.

**José Antônio Baptista Neto** – Interpretation and discussion of data, writing the initial draft.

**Estefan Monteiro da Fonseca** – Acquisition of the financial support for the project leading to this publication, management and coordination responsibility for the research activity including sampling and formal analysis.

### **Declarations – Highlights**

1. The article clearly relates an important environmental factor to the availability of heavy metals in water.
2. Identifies the concentration of heavy metals and their absorption by molluscs consumed in the region.
3. It specifies the highest risk metals and uses proven relevant indices to confirm the results.
4. It demonstrates the risk of arsenic contamination of frequent consumers of oysters from the Estuarine Complex of Paranaguá.

### **Data availability statement**

The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

### **ARTIGO 3 – Uma avaliação sistemática sobre os efeitos de metais e metaloides, presentes em sedimentos, sobre comunidades de macroinvertebrados bentônicos em estuário subtropical no Brasil – Sistema Estuarino de Paranaguá**

#### **A SYSTEMATIC EVALUATION ON THE EFFECTS OF METALS AND METALLOIDS, PRESENT IN SEDIMENTS, ON BENTHIC MACROINVERTEBRATE COMMUNITIES IN A SUBTROPICAL ESTUARY IN BRAZIL - PARANAGUÁ ESTUARINE SYSTEM**

##### **Resumo**

A população mundial encontra-se localizada principalmente em áreas costeiras, especialmente nas áreas de baías e estuários por conta de suas localizações estratégicas, abrigando instalações de atividades industriais, marítimas e de veraneio, bem como servindo como fonte de alimentos.

Considerando este aspecto, os estuários e baías tornam-se receptores de diferentes elementos de origem antrópica oriundos da drenagem urbana, de efluentes industriais, despejos de embarcações e fontes pontuais poluidoras, vindas do continente.

Sob a perspectiva global, os elementos traços são considerados contaminantes críticos para os ambientes costeiros. Dependendo do contaminante, da sua propriedade físico-química e das condições do meio o contaminante pode se manter na água, ser adsorvido no sedimento ou absorvido por organismos. Devido à baixa mobilidade da maioria dos organismos bentônicos, a presença de elementos traços nos sedimentos pode ser mais prejudicial para as comunidades de macroinvertebrados bentônicos do que para outras comunidades do ecossistema aquático.

No presente estudo para caracterizar a distribuição de elementos traços e macroinvertebrados bentônicos e avaliar a relação entre a contaminação por metais e as estruturas das comunidades bentônicas, coletou-se 16 amostras superficiais no sistema estuarino de Paranaguá, abrangendo séries temporais ao longo do ano de 2018.

Foram avaliadas também as características geoquímicas dos sedimentos (tamanho de partículas, nutrientes e matéria orgânica), parâmetros físico-químicos da coluna d'água (salinidade, pH, temperatura, OD e turbidez), a concentrações de metais em sedimentos, a diversidade (índice de Shannon), a riqueza e abundância das espécies identificadas.

Nesse contexto os resultados indicaram que a concentração média dos elementos traços nos sedimentos durante o período seco seguiu a seguinte ordem: Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > As > Cd. Já no período chuvoso a concentração média decresceu da seguinte forma: Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > As > Cd.

A estrutura das comunidades de macroinvertebrados bentônicos também foi estudada, juntamente com a análise das correlações entre elementos traços e comunidades bentônicas. Foram identificados 12 filos e 12 classes, e os grupos dominantes foram anelídeos e moluscos. Os resultados da correlação entre as métricas da comunidade bentônica e as concentrações de elementos traços indicam que a riqueza e abundância são mais sensíveis à contaminação por elementos traços. As principais influências na comunidade bentônica podem ser o Cd > As > Mn.

Os resultados encontrados sugerem que a comunidade bentônica também pode ser utilizada no biomonitoramento de áreas de relevância ambiental, como o Sistema Estuarino de Paranaguá, quanto a contaminação por elementos traços. Assim tem-se mais um balizador que possa orientar a tomada de decisões e atender as necessidades ecológicas e sociais de maneira sustentável.

**Palavras-Chave:** Macrofauna bentônica, estuário e elementos traços

## 1. Introdução

A poluição marinha é reconhecida como um problema global e tem provocado diminuição na diversidade, abundância e vem facilitando a introdução de espécies invasoras (Martinez et al., 2022; Johnston et al., 2017). Este cenário está se tornando crítico de acordo com o aumento da carga de contaminantes, que está atrelada ao crescimento acelerado das cidades, principalmente nas áreas costeiras (Firth et al., 2016).

Os problemas de contaminação nas áreas costeiras são mais preocupantes nos países em desenvolvimento. Seja por falta de conhecimento científico, má governança ou mesmo desenvolvimento de atividades que são importante fonte de renda para as populações costeiras (Martinez et al., 2022; Gallego-Schmid e Tarpani, 2019).

O estudo de diferentes matrizes ambientais é o modo mais preciso para indicar o estado de contaminação por elementos traços nos ambientes costeiros. Porém em estudos assim não são fornecidas informações como os níveis de toxicidade para os organismos e para os ecossistemas (Strungaru et al., 2021). Nesse caso faz-se necessária uma

associação de respostas biológicas e informações químicas para avaliar o risco ecológico e desenvolver novas estratégias de monitoramento.

A análise biológica, quando comparado com monitoramento convencionais de análises físicas e químicas, apresenta algumas vantagens como a elevada sensibilidade e aplicabilidade (Romero-Ferreira et al., 2022; Ancion et al., 2010). Relevantes no registro de respostas quanto a contaminação de ambientes por elementos traços os bioindicadores são amplamente utilizados, sendo comumente empregados o uso de plâncton, peixes, plantas, algas e comunidades bentônicas.

Os organismos bentônicos possuem ampla vantagem quando comparados a outras possibilidades de bioindicadores, pois ocupam importante espaço nas teias alimentares, visto que possuem importante papel na troca de material primário por meio da interface água – sedimentos (Runck, 2007; Bere et al., 2016).

As assembléias de invertebrados bentônicos são compostas por organismos que apresentam alta riqueza taxonômica, grande diversidade de forma e hábitos e são sensíveis à contaminantes. Por isso são bastante utilizados para avaliar impactos e identificar contaminação de elementos traços em ambientes aquáticos (AKINDELE e OLUTONA, 2015). Além disso, por conta da sua facilidade de coleta e por servir como representação de vários habitats bentônicos, os invertebrados marinhos tem sido bastante utilizados para analisar a magnitude e extensão espacial da biodisponibilidade de elementos traços em ambientes marinhos e estuários (CHIARELLI e ROCCHERI, 2014).

A contaminação por elementos traços tem sido uma preocupação global para a gestão de áreas costeiras, devido à sua persistência, toxicidade e capacidade de serem incorporados nas teias alimentares (Del Carmen et al., 2022; Fan et al., 2020; Bentum et al., 2011; Dermibas, 2008). As concentrações desses elementos no ambiente vêm aumentando consideravelmente desde a revolução industrial, e cada vez mais tem sido dada atenção à contaminação por metais em estuários (Calace et al., 2017; Li et al, 2015).

Os metais encontrados nos ambientes aquáticos podem ser originários de processos naturais (intemperismo) ou antropogênicos (atividades industriais e runoff) (Bere et al., 2016). Seu comportamento e efeitos biológicos estão estritamente relacionados às suas frações, que são comumente classificadas como fração solúvel em ácido (F1), fração ligada a óxidos (F2), fração associada à matéria orgânica (F3) e fração residual (F4). Essas frações podem sofrer alterações de acordo com as mudanças físico-químicas que ocorrem no ambiente (Chen et al., 2020).

Ao serem liberados no meio ambiente, os metais dissolvidos na coluna d'água podem se acumular nos sedimentos marinhos, expondo os invertebrados bentônicos a diferentes graus de contaminação conforme seu habitat e estratégias alimentares (Peck 2018).

Amostras de sedimentos tem sido úteis em estudos de níveis de acumulação de metais pesados pois atuam como sumidouros e frequentemente possuem evidências relacionadas à origem antropogênica ou natural do metal (Boaponsem et al., 2010). Os íons metálicos oriundos de ações antropogênicas no complexo estuarino de Paranaguá acabam se acumulando nos sedimentos do estuário e certamente afetam as assembleias de invertebrados bentônicos, e portanto a biota do estuário.

O estudo da biota do ambiente estuarino apresenta vantagens como ampla aplicabilidade e alta integrabilidade. Assim, uma metodologia apoiada na combinação de análises biológicas e dados químicos são essenciais para avaliar o risco dos poluentes e aprimorar novas métodos de avaliação (Pesce et al., 2010; Ancion et al., 2010).

As comunidades bentônicas, se comparadas com outras possibilidades, apresentam muitas vantagens como bioindicadores pois desempenham importante papel na ciclagem de nutrientes (Bian et al., 2016), possuem ampla distribuição e são indicadores sensíveis aos níveis de poluição (Bere et al., 2016; Kröncke e Reiss, 2010).

Este estudo tem como objetivo caracterizar a distribuição de elementos traços em conjunto com a assembleia de macroinvertebrados e analisar as comunidades bentônicas em resposta às concentrações de metais traços acumulados nos sedimentos, além de avaliar os potenciais riscos ecológicos dos íons metálicos e identificar os principais fatores que podem influenciar as comunidades bentônicas.

## **2. Área de Estudo**

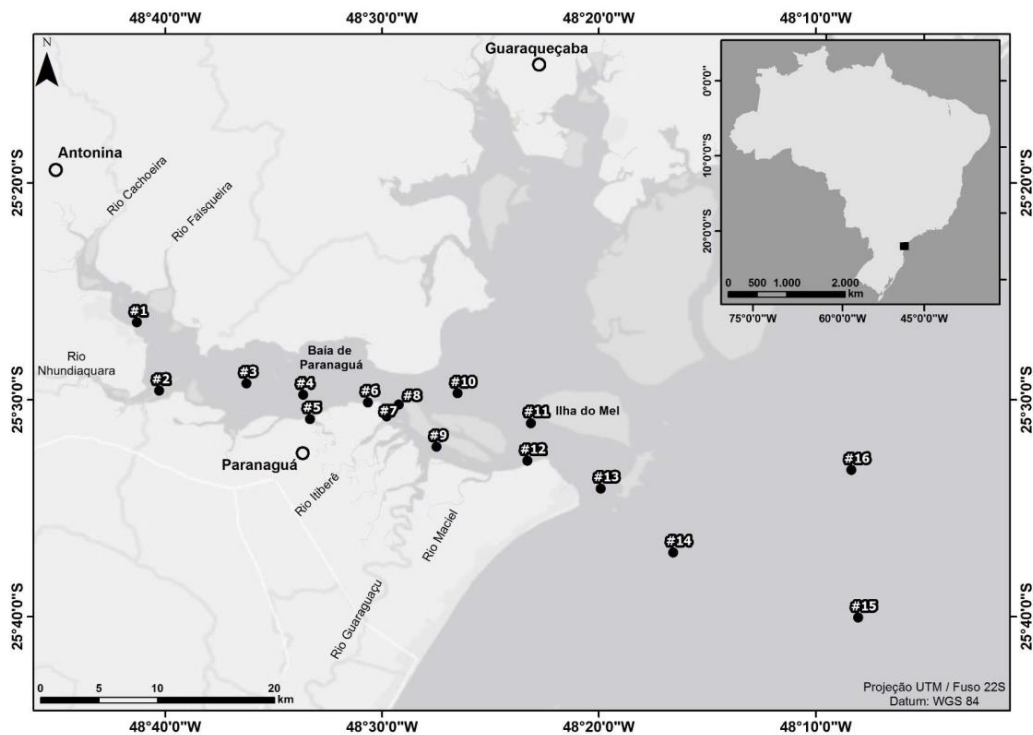
A área de estudo está situada no estado do Paraná, sul do Brasil (25° 16' 34"S 48° 17' 42"W). O Sistema Estuarino de Paranaguá é um estuário subtropical, composto por dois corpos d'água, um situado no eixo norte-sul com aproximadamente de 30 km de comprimento e 13km de largura e composto por duas baías (Laranjeiras e Pinheiros). O outro está localizado no eixo leste – oeste e possui cerca de 50 km de extensão e 7 km de largura, contemplando as baías de Paranaguá e Antonina (Mengatto e Nagai, 2022; Marone et al., 2005).

A área total do SEP é de aproximadamente 612 km<sup>2</sup>, possuindo profundidade média de 5m, mas podendo chegar a 20m no canal que dá acesso ao porto de Paranaguá. As profundidades e correntes do SEP são determinadas pelos regimes de marés, que são semi-diurnas (Lana et al., 2001).

O SEP é contornado por uma Reserva de Mata Atlântica e áreas protegidas como a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba, Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Parque Nacional de Superagui e Reserva Biológica do Bom Jesus. Entretanto, o sistema estuarino também abriga a cidade mais populosa do litoral paranaense e o segundo maior porto de grãos do Brasil (Cabral et al., 2018).

Além do fluxo da água do mar, o estuário recebe o aporte considerável de água doce dos principais rios da bacia de drenagem deste sistema estuarino, cerca de 70% da área da Bacia Hidrográfica Litorânea do Paraná (Vieira et al., 2021).

A urbanização, junto com a realização de obras de infraestruturas (rodovias e portos) e as contínuas atividades de dragagens, tem mudado a composição e transporte de sedimentos, e conseqüentemente a dinâmica de nutrientes e remobilização de metais e outros poluentes (Rovai et al., 2012). As fontes mais comuns de contaminação na área em estudo são as atividades industriais, portuárias, agricultura e esgoto urbano (Lana et al., 2018).



**Figura 1.** Área de estudo com a malha amostral de sedimentos e macroinvertebrados bentônicos.

### **3. Metodologia**

Com o objetivo de estudar a distribuição dos metais e metaloides em conjunto com a assembleia de comunidades bentônicas, foram realizadas 4 campanhas sazonais, contemplando 16 pontos amostrais que foram marcados utilizando as coordenadas do Sistema de Posicionamento Global. Os locais de amostragem foram divididos em três áreas dentro do SEP, contemplando a parte mais interna, áreas próximas ao porto de Paranaguá e a parte oceânica. Portanto, os locais de amostragem abrangeram diferentes condições ambientais na área de estudo. As coletas ocorreram durante a vazante em maré de sizígia.

Os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), salinidade e turbidez) foram verificados *in situ* por meio de uma sonda multiparâmetros (Horiba U-51).

Amostras de sedimentos foram coletadas por meio de uma draga Van Veen para a determinação da granulometria, matéria orgânica, fósforo e metais. Após a coleta as amostras de sedimento foram devidamente armazenadas em uma caixa térmica refrigerada e transportadas para o laboratório. As amostras foram congeladas a  $-20^{\circ}\text{C}$  até o processamento.

As amostras de organismos bentônicos foram coletadas em triplicata através da draga Van Veen. O sedimento foi lavado com água do estuário (peneiras de 0,5 mm) e preservados em formalina 4%.

#### **Análise de Sedimentos**

As análises granulométricas ( $<4\ \mu\text{m}$  (argila),  $4-63\ \mu\text{m}$  (silte), e  $>63\ \mu\text{m}$  (areia)) foram realizadas utilizando o analisador de partículas por difração a laser (Mastersizer 2000F, Malvern, UK). Para determinação dos parâmetros granulométricos (diâmetro médio e grau de seleção) utilizou-se o software Gradistat (Blott and Pye, 2001).

O P Total foi obtido pela ignição a  $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  em mufla. O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl.

Para obter a concentração de metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e o semi metal As, foi pesado 0,5g de cada amostra e feita a digestão com ácido, para eliminar compostos orgânicos, segundo o método método 3050B da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996). As concentrações de metais foram medidas por meio de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Utilizou-se um branco analítico para realizar o controle dos resultados, e um sedimento de referência do National Laboratory for Environmental Testing (Burlington,

CA) em intervalos regulares para monitorar a qualidade. O RSD dos metais pesados e do As foi inferior a 5%.

### **Amostragem e Análise de Macroinvertebrados**

As áreas de amostragens dos macroinvertebrados bentônicos estavam localizadas nos mesmos locais das amostras de sedimentos. As amostras foram coletadas com uma draga do tipo Van Veen de aço inoxidável (0,0529 m<sup>2</sup> de área) em triplicata ao longo das 16 estações no estuário de Paranaguá.

As amostras de macrofauna foram lavadas com a água do próprio estuário com ajuda de uma rede de malha 0,5 mm, armazenadas em frascos de polietileno com formol 10% e transportadas para o laboratório. Os organismos maiores foram classificados a olho nu, e a fauna menor foi classificada com o auxílio de uma lupa binocular com o emprego das chaves taxonômicas apropriadas (Amaral & Nonato, 1996, 2006; Rios, 2009; Turra & Denadai, 2015).

Os macroinvertebrados foram contados, identificados até o menor nível taxonômico possível e armazenados em frascos de vidro com álcool 70% – totalizando 48 amostras por campanha. A descrição da variação espaço-temporal foi feita por meio de indicadores de abundância (ind./m<sup>2</sup>), riqueza das espécies e equabilidade.

### **Análise Estatística**

Para investigar a distribuição dos metais e metaloide As e os índices bentônicos, medidas univariadas tais como abundância, número de espécies e equabilidade foram calculadas, bem como a matriz de correlação de Spearman com os dados bióticos e abióticos. Além disso, foi-se empregada a estatística multivariada da análise dos componentes principais (PCA) para comparar os dados biológicos com os dados de metais, granulometria, matéria orgânica e nutrientes (fósforo e nitrogênio).

### **Métodos de avaliação de risco de metais pesados**

Para avaliar os riscos dos metais e metaloides em sedimentos foram utilizados o índice de geoacumulação (Igeo) e o índice de potencial risco ecológico. O Igeo, proposto por Muller (1969), analisa o acúmulo de um determinado metal em relação à sua concentração em ambientes com ausência de contaminação.

O índice Igeo divide o nível de contaminação em sete escalas e é calculado por meio da seguinte equação:

$$I_{geo} = \log_2 [C_i / (1.5 \times B_i)]$$

Os valores são definidos na seguinte maneira:  $C_i$  é a concentração do elemento analisado e  $B_i$  é o background do metal pesado e 1,5 é o fator de correção de possíveis efeitos litogênicos (Kuang, et al., 2022).

O índice de risco ecológico potencial foi proposto por Hakanson (1980), e amplamente utilizado por outros autores (Zhang et al., 2012; Bian et al., 2016). Este índice é utilizado para avaliar o impacto da concentração de determinado elemento e sua possível toxicidade no ambiente, possibilitando a modelagem e estimativa numérico do risco ecológico, considerando os valores de background dos sedimentos.

O IREP, gerado por Hakanson (1980) foi adaptado por Fiori et al. (2013) para as regiões tropicais, e é composto pela estimativa numérica do Fator de Contaminação (FC), Fator de Resposta Tóxica (FRT), e o Fator de Risco Ecológico Potencial (FR) para cada elemento analisado. Os fatores são calculados de acordo com as seguintes equações:

$$FR^i = FRT^i \times FC^i$$

$$FC^i = C_i / B_i$$

O Grau de contaminação consiste no somatório dos Fatores de Contaminação.

Como valores de referência foram utilizados dados de Turekian e Wedepohl (1961) e Wedepohl (1995) (Tabela 3).

**Tabela 9. Classificação de sedimentos pelo grau de contaminação de acordo com Müller (1979) apud Förstner (1980).**

Acúmulo no Sedimento (Igeo)	Classe (Igeo)	Intensidade da Contaminação
>5	6	muito forte
>4 – 5	5	forte e muito forte
>3 – 4	4	forte
>2 – 3	3	moderadamente forte
>1 – 2	2	moderada
>0 – 1	1	ausente a moderada
<0	0	ausente

**Tabela 2. Classificação dos fatores e Índices de Risco Ecológico Potencial (IREP) para avaliação de contaminação do ambiente.**

<b>Fator de Contaminação</b>	<b>Grau de Contaminação</b>	<b>Fator de Risco Ecológico Potencial</b>	<b>Classificação</b>
FC < 1	GC < 8	FR < 40	Baixo
$1 \leq FC < 3$	$8 \leq GC < 16$	$40 \leq FR \leq 80$	Moderado
$3 \leq FC < 6$	$16 \leq GC < 32$	$80 \leq FR \leq 160$	Considerável
-	-	$160 \leq FR \leq 320$	Alto
$FC \geq 6$	$GC \geq 32$	$FR \geq 320$	Muito Alto

**Tabela 3.** Valores de referência de folhelhos de alguns elementos estudados. (Turekian; Wedepohl, 1961).

<b>Metais</b>	<b>Base (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Cu	45
Ni	68
Zn	95
Cd	0,22
Cr	90
Pb	23

#### **4. Resultados e Discussões**

As análises dos teores de oxigênio dissolvido (OD) podem fornecer informações importantes a respeito da degradação da matéria orgânica, esclarecendo a prevalência de processos aeróbicos ou anaeróbicos (Dodds, 2006). Níveis de oxigênio dissolvido abaixo de 5mg/l apontam o início de estresse biológico e hipóxia ( $OD < 2,00 \text{ mg/l}$ ) o que é um indicativo de eutrofização, que podem ocasionar a migração de macroinvertebrados bentônicos até o desaparecimento de espécies marinhas (Fernandes et al., 2020; Yin et al., 2004).

As menores concentrações de oxigênio foram encontradas no ponto 7, que está situado próximo ao porto de Paranaguá. Os baixos valores de OD, principalmente nos pontos 3, 5, 6 e 7, possivelmente são reflexo das altas cargas de resíduos não tratados, que necessitam de OD para sua biodegradação. As mudanças nas concentrações de OD no ambiente marinho são ocasionadas principalmente pela adição da matéria orgânica, originária de atividades antrópicas (Best et al., 2007).

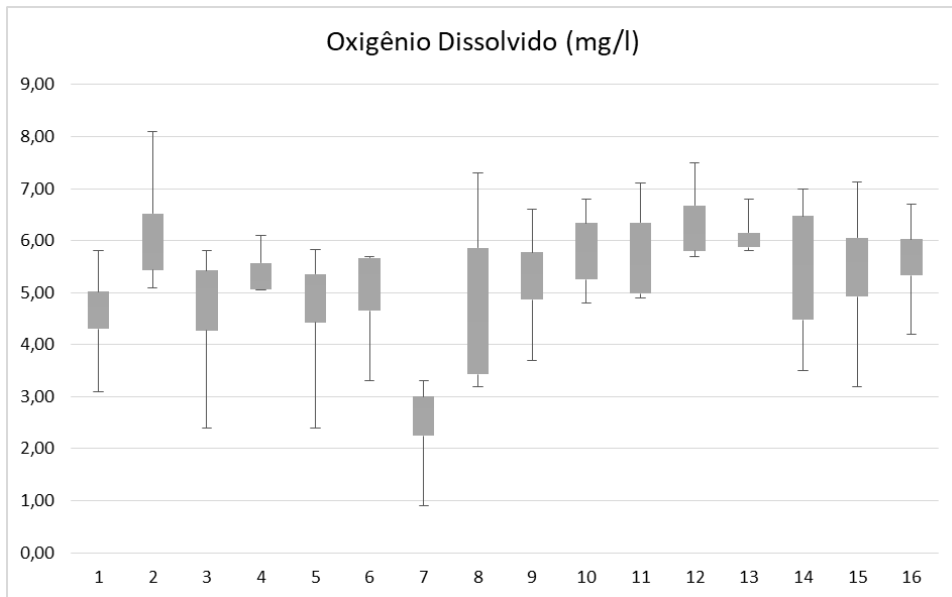
A temperatura influencia nas reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água, bem como em outros processos como a solubilidade dos gases dissolvidos. Com o

aumento da temperatura a solubilidade dos sais aumenta e dos gases decresce (Ramos Junior e Cruz, 2012). As temperaturas máximas registradas nas águas superficiais dos pontos amostrados no período seco foi de 23,4°C e no período chuvoso 30,21°C (janeiro), valor que está próximo da temperatura atmosférica média, conforme dados do INMET. Os resultados sugerem a influência da temperatura atmosférica na coluna d'água (Brown et al., 2016).

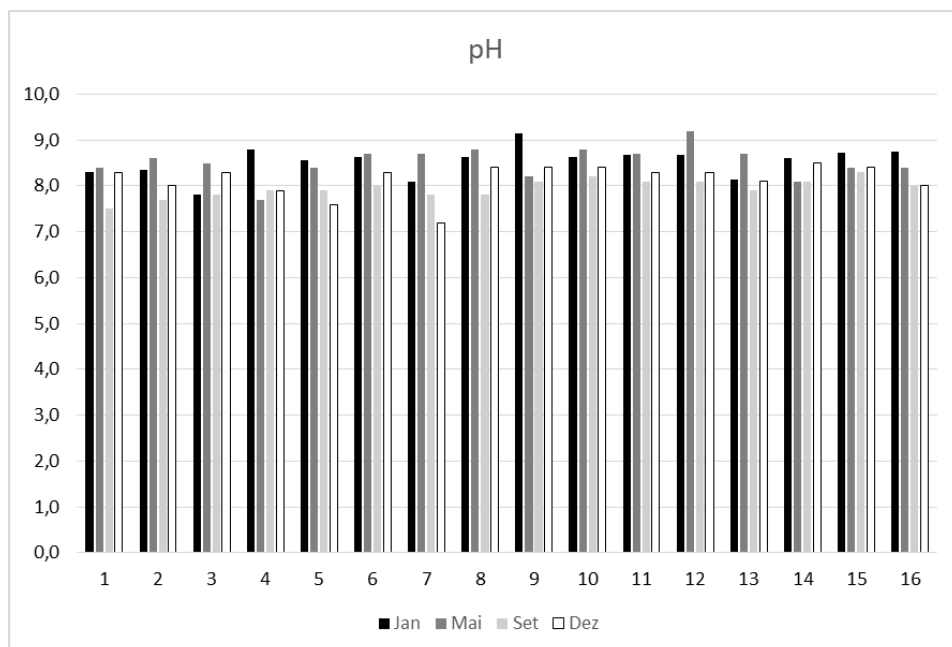
A turbidez ocorre em razão da presença de sólidos em suspensão, que podem ter origem natural (partículas inorgânicas) ou antropogênica (despejos de resíduos domésticos e industriais). O acúmulo de matéria orgânica pode ocasionar o aumento da turbidez e o consumo de oxigênio pelas bactérias, diminuindo, dessa forma, o OD (Santos e Jesus, 2014). O resultado médio de turbidez foi de 44,37 NTU no período chuvoso e 13,10 NTU no mês mais seco. Durante os meses com maior índice pluviométrico verifica-se aumento no escoamento da bacia de drenagem e conseqüentemente maior quantidade de material particulado sendo carregado para o estuário e diminuição nos valores de salinidade.

Os valores de pH são utilizados para verificar a acidez ou alcalinidade da coluna d'água ou sedimento e interferem diretamente na solubilidade dos metais. Valores elevados de pH podem propiciar a adsorção, enquanto o pH mais baixo pode diminuir a associação do metal e até reduzir a retenção do metal nos sedimentos (Zhang et al., 2014; Guven e Akinci et al., 2013). De modo geral, verificou-se um aumento no valor do pH da superfície para o fundo, com pequenas variações (Zhang et al., 2014; Fernandes et al., 2011). No presente estudo observou-se valores de pH mais elevados durante o período de chuva (picos no mês de janeiro). Os valores de pH tendem a aumentar gradualmente à medida que se distanciam das fontes de acidez por conta das reações químicas no estuário, que possibilitam a floculação e decantação dos componentes mais ácidos, deslocando a acidez da coluna d'água e da neutralização das águas ácidas por meio da influência da maré.

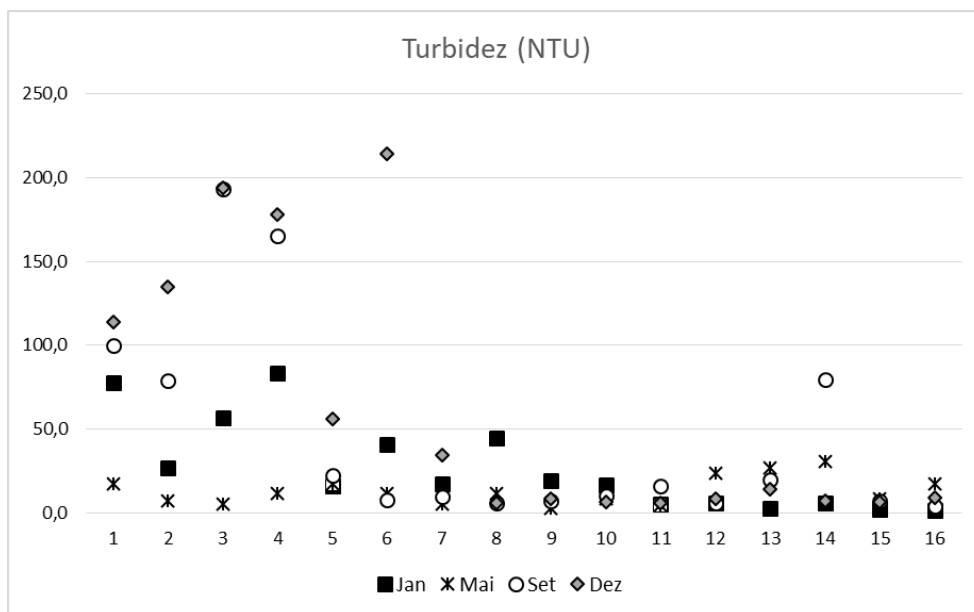
No que diz respeito à salinidade a área em estudo pode ser dividida em três partes: mesohalino (pontos 1 e 2), polihalino (pontos 3 a 10) e euhalino (pontos 11 a 16), conforme proposto por Lana et al., 2001. Nos pontos mais internos verificou-se salinidade média (0 – 15) nos períodos chuvosos, valores semelhantes aos apresentados por Martins et al. 2010.



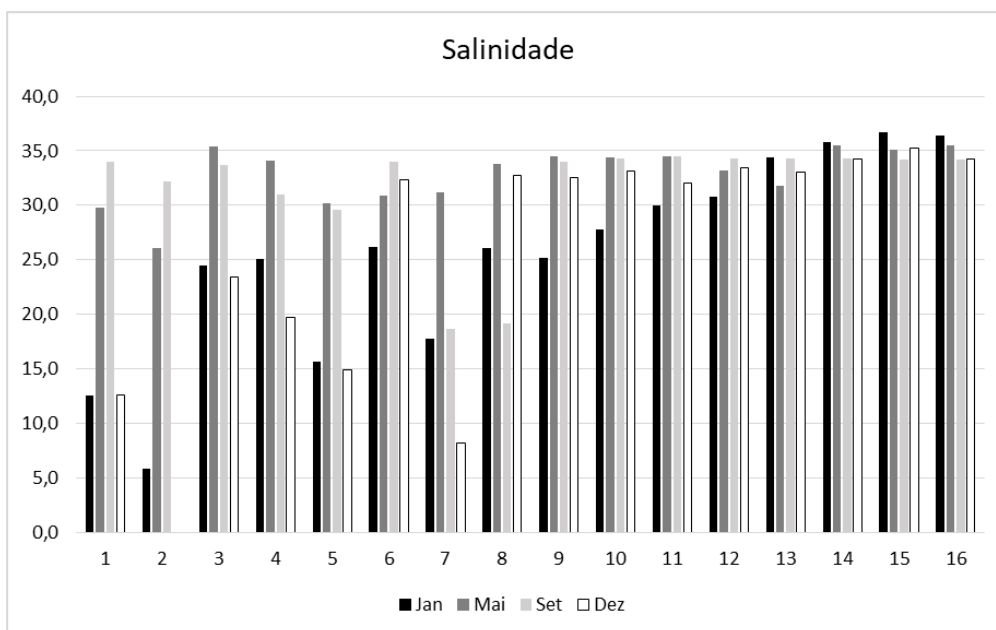
**Figura 2.** Variação de OD nos pontos amostrais localizados no SEP.



**Figura 3.** Variação de pH em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.



**Figura 4.** Valores de turbidez em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.



**Figura 5.** Variação de salinidade em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.

O aporte de nutrientes, oriundos de resíduos domésticos é um problema crescente em todas as áreas costeiras (Amin et al., 2017). Em países em desenvolvimento, caso do Brasil, o crescimento sem ordenamento territorial fez com que muitas cidades costeiras se desenvolvessem sem o tratamento de esgoto adequado (Martinez et al., 2022; Gallego-Schmid e Tarpani, 2019). Este tipo de contaminação é notório por ter impactos econômicos e sociais nas comunidades que residem nas áreas costeiras (Martinez et al., 2022; FAO, 2018). Portanto, é relevante saber o quanto o aporte de nutrientes nos estuários pode causar impactos no ecossistema (Taheran et al., 2018).

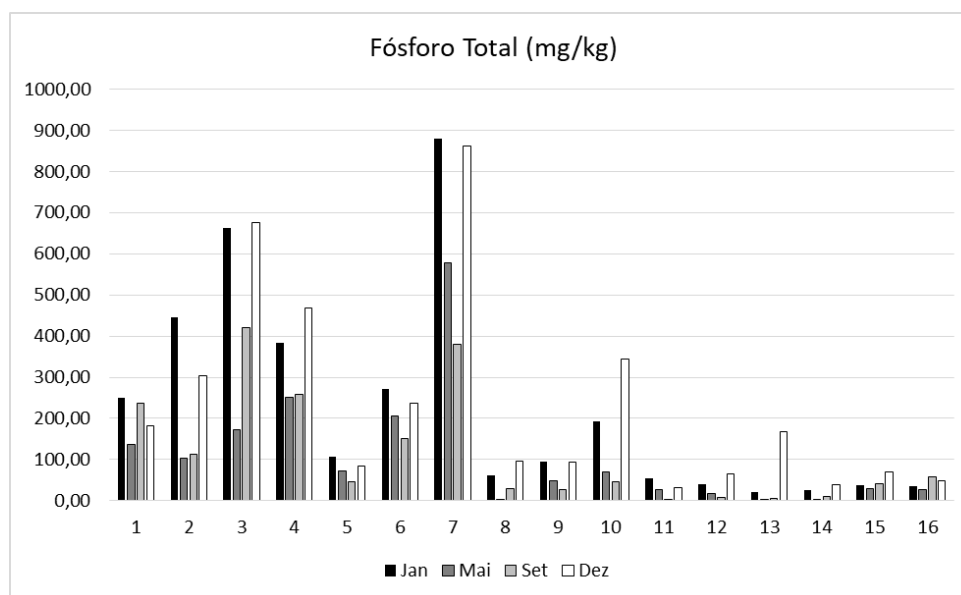
O fósforo é um dos nutrientes limitantes, que atua na produção primária dos ecossistemas, influenciando no processo de eutrofização de ambientes aquáticos. O intemperismo das rochas fosfáticas é uma importante fonte natural de fósforo (Liu et al., 2016).

As concentrações de fósforo total foram mais elevadas nos pontos internos do estuário, principalmente nas áreas próximas a foz dos rios Itiberê, Nhudiaquara e Sagrado. De modo geral observou-se concentrações mais elevadas nos meses com maiores índices pluviométricos. A presença de indústrias de fertilizantes (FOSPAR e Delta Fertilizantes) e a descarga de resíduos domésticos propiciam as altas concentrações de fósforo.

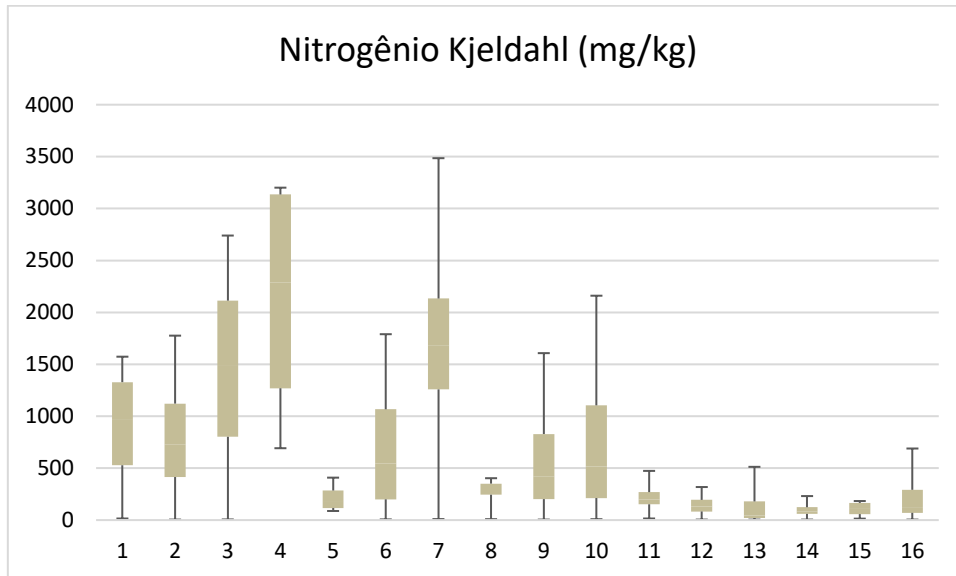
As concentrações de Nitrogênio variaram de 5 mg/kg a 3.484,9 mg/kg. Os dados estatísticos apontam que não há uma variação significativa para este parâmetro entre os pontos amostrais ( $p=0,2251$ ).

Comprovou-se que as mudanças hidrológicas, ocasionadas nos períodos chuvosos, podem interferir na descarga de nutrientes e matéria orgânica, e conseqüentemente influenciar nos níveis de OD (Rocha et al., 2017; Middelburg et al., 2009). No presente estudo, as diferenças sazonais foram comprovadas por meio das variações nos valores de significância dos parâmetros de salinidade ( $p=0,00341$ ), matéria orgânica ( $p=0,00133$ ), Nitrogênio ( $p=0,0182$ ) e OD ( $p=0,00003$ ).

Não houve uma correlação significativa entre matéria orgânica e os nutrientes: M.O. e P ( $r=0,38$ ) e M.O. e N ( $r=0,14$ ). Constatou-se apenas uma correlação moderada entre N e P ( $r=0,62$ ), indicando que eles podem ser derivados da mesma fonte (Kucuksezgin et al., 2021; Froehner e Martins, 2008).



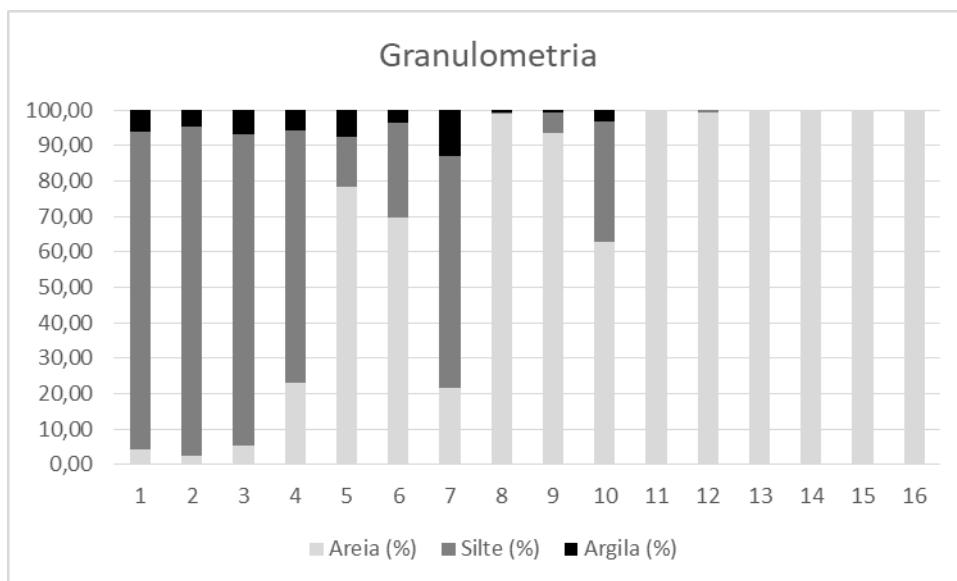
**Figura 6.** Valores de Fósforo em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.



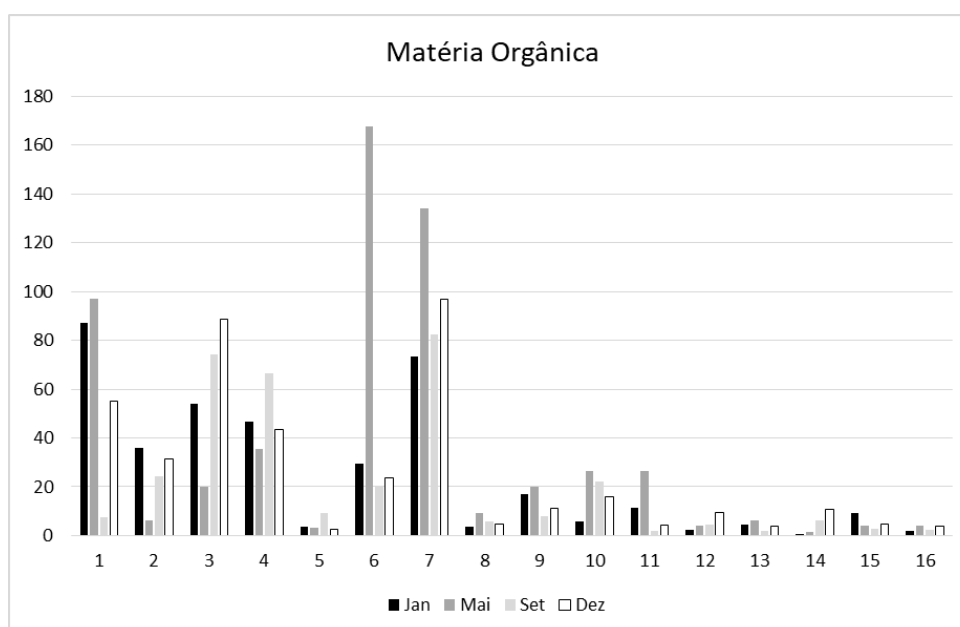
**Figura 7.** Variação das concentrações de nitrogênio em cada coleta nos pontos amostrais localizados no SEP.

A composição granulométrica na baía de Paranaguá é dominada pelo ambiente físico, no que se refere a profundidade ou hidrodinâmica das águas. Os sedimentos na área em estudo são transportados e depositados essencialmente pelas correntes de maré. O material arenoso acumula-se nos canais e na parte oriental do estuário de Paranaguá (Negrello-Filho et., 2018).

As amostras de sedimentos superficiais revelaram alta predominância de partículas mais finas nos pontos mais internos do estuário, com sedimento siltooso e baixa hidrodinâmica, resultado semelhante encontrado por Wolinski et al., 2011. Apesar disso, no ponto 5 a composição do sedimento é principalmente de areia, certamente por estar localizado na foz do rio Emboguaçu. Já o ponto 6, também com predominância de areia, está localizado próximo aos berços de atracação do porto de Paranaguá. Nesse caso, a condição hidrodinâmica é diferente e a migração e ressuspensão dos sedimentos podem ser influenciadas pela circulação de embarcações de grande porte. As operações de dragagem na área em estudo também são fatores que devem ser considerados na remobilização dos sedimentos.



**Figura 8.** Distribuição granulométrica dos 16 pontos de coleta localizados no SEP.



**Figura 9.** Concentração de Matéria Orgânica nos pontos amostrais localizados no SEP.

Os valores médios dos metais e do As em sedimentos durante a estação seca decresceram de acordo com a seguinte sequência: Zn ( $24,24 \pm 0,60$  mg/kg) > Cr ( $12,56 \pm 1,50$  mg/kg) > Cu ( $7,95 \pm 8,26$  mg/kg) > Pb ( $5,99 \pm 0,52$  mg/kg) > Ni ( $3,75 \pm 0,56$  mg/kg) > As ( $3,42 \pm 0,13$  mg/kg) > Cd ( $0,03 \pm 0,001$  mg/kg). Já na estação chuvosa as concentrações médias decresceram da seguinte maneira: Zn ( $30,67 \pm 0,37$  mg/kg) > Cr ( $13,10 \pm 1,49$  mg/kg) > Pb ( $6,81 \pm 0,72$  mg/kg) > Cu ( $6,39 \pm 0,51$  mg/kg) > Ni ( $3,94 \pm 0,005$  mg/kg) > As ( $3,01 \pm 0,62$  mg/kg) > Cd ( $0,03 \pm 0,02$  mg/kg).

Normalmente, o acúmulo de metais na biota aquática está associado à concentração de metais nos sedimentos (Okbah et al., 2014). Ao longo das últimas décadas diretrizes da qualidade de sedimentos foram desenvolvidas para avaliar os efeitos da poluição sobre

a biota. Algumas das diretrizes mais utilizadas são o TEL (Threshold Effect Level) e o PEL (Probable Effect Level) (MacDonald et al., 1996; Okbah et al., 2014). O primeiro valor-guia refere-se a concentrações sob quais os efeitos adversos à biota raramente acontecem. Enquanto o PEL indica concentrações das quais os efeitos biológicos adversos são frequentemente observados.

As concentrações de Zn não excederam os níveis TEL (124 mg/kg), porém os valores mais elevados foram encontrados no ponto 10 (93,91 mg/kg – dezembro) e no ponto 07 (70,80 mg/kg – setembro; 80,54 mg/kg – maio; 117,1 mg/kg - janeiro), que é a foz do rio Itiberê. O rio Itiberê está localizado ao lado do porto de Paranaguá, o que pode explicar as concentrações mais elevadas pois o Zn é bastante utilizado em anodos de sacrifício, com o objetivo de evitar corrosões nas estruturas metálicas das embarcações (Zhang et al., 2009).

Os valores de Cr foram mais elevados no ponto 03 – janeiro (51,40 mg/kg) e setembro (51,43 mg/kg), não ultrapassando o limite TEL (52,3 mg/kg). As concentrações de Cr mostraram um decréscimo em direção a região externa do estuário, com concentrações mais altas no canal de acesso à baía de Antonina.

A relevância de um contaminante para a biota corresponde à sua concentração potencialmente biodisponível no ambiente (Bian et al., 2016). As concentrações Cobre não chegaram ao PEL (108 mg/kg) mas ultrapassaram o TEL (18,7 mg/kg) nos pontos 02 (maio – 72,61 mg/kg), 03 (dez – 21,72 mg/kg) e 07 (dez – 27,18 mg/kg). Isto significa que esse metal pode ser considerado como um importante contaminante para o ecossistema em questão.

Os valores das concentrações de chumbo foram abaixo do TEL (30,20 mg/kg) em todos os pontos estudados. O ponto 3 apresentou as maiores concentrações nos meses de setembro (21,95 mg/kg) e dezembro (21,34mg/kg). Os valores mais elevados foram detectados no mês de janeiro no ponto 3 (23,66 mg/kg) e no ponto 7 (25,48 mg/kg).

Para Ni as concentrações acima do TEL (15,90 mg/kg) foram diagnosticadas em janeiro nos pontos 13(27,50 mg/kg), 03 (18,90 mg/kg), 04 (17,60 mg/kg) e 10 (16,60 mg/kg). No entanto, em nenhum local o valor de PEL (42,80 mg/kg) foi excedido.

Para o semi-metal As, foram identificadas concentrações acima do TEL (7,24 mg/kg) nos pontos amostrais nos meses de janeiro – ponto 10 (8,77 mg/kg), maio – ponto 7 (7,28 mg/kg), setembro – ponto 1 (9,87 mg/kg), ponto 3 (12,12 mg/kg) e ponto 4 (11,20 mg/kg) e dezembro – ponto 3 (8,73 mg/kg) e ponto 7 (7,31 mg/kg).

As concentrações de Cádmio foram baixas em todos os pontos estudados, não ultrapassando o TEL (0,7 mg/kg). O ponto 7, localizado na foz do rio Itiberê, apresentou as concentrações mais elevadas de Cd em todos os meses.

No presente estudo também foram analisadas as concentrações de Fe e Mn, que são elementos relacionados a origem terrígena. Os valores médios desses elementos foram mais altos no período chuvoso: Fe (9.602 mg/kg) e Mn (158,03 mg/kg), o que pode estar associado à lixiviação do solo. Segundo Ferguson & Eyre (1999), quando o sulfeto de Fe, encontrado naturalmente em solos, é exposto ao ar formam-se ácidos sulfúricos que torna metais como o Fe mais solúveis durante episódios de escoamento superficial. Habitualmente são relatados níveis elevados de Fe e Mn em sedimentos estuarinos onde os solos são dominados por basalto. Sugere-se que essas concentrações são controladas principalmente pelos tipos de rochas encontradas na bacia hidrográfica (Páez-Osuna & Osuna-Martínez, 2015; Spooner et al., 2003).

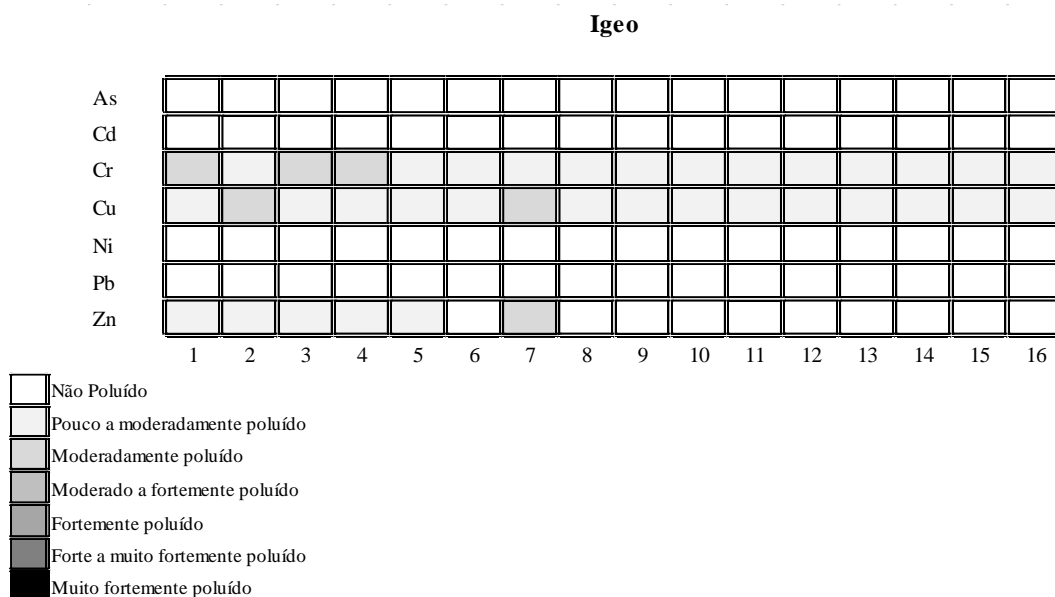
Mesmo que os limites sugeridos por MacDonald et al., tenham sido desenvolvidos para ambientes de água doce, os limites TEL e PEL podem ser classificados como conservadores pois os precipitados formados na água do mar têm solubilidade baixa em ambientes com pH entre 8 e 9, conforme encontrado no presente estudo (Carvalho et al., 2000).

As concentrações elevadas da fase não residual (fase móvel dos metais) como Ni, Cu e do semi metal As, sugerem que esses elementos estão potencialmente biodisponíveis na área em estudo. Assim esses elementos podem ser liberados de volta ao meio aquoso ou a biota, dependendo das condições físicas e químicas do ambiente (Fernandes et al., 2020).

É possível verificar uma associação mais forte entre as frações de sedimentos mais finas e as concentrações de metais, que são alteradas a medida que há alteração na composição granulométrica.

O índice de geoacumulação (Igeo) é amplamente utilizado para verificar a magnitude da poluição do local por determinado elemento. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 10.

Os menores valores foram registrados para As, Cd, Ni e Pb, que foram classificados como não poluído,  $I_{geo} \leq 0$ . Os valores de Cr, Cu e Zn variaram de pouco poluído a moderadamente poluído nas áreas mais internas do estuário. Em contraste à alguns resultados do Igeo, o potencial risco ecológico calculado para amostras de sedimentos superficiais apontaram que há baixo risco ecológico em todos os pontos analisados.



**Figura 130 – Índice de Geoacumulação (Igeo) nas amostras superficiais de sedimentos no estuário de Paranaguá.**

Os resultados da modelagem do IREP estão apresentados na tabela 4. Os valores médios do fator de contaminação apresentaram a seguinte ordem decrescente entre os elementos analisados: Pb (0,27) > Zn (0,24) > Cr (0,14) > Cu (0,09) > Ni (0,08) > Cd (0,07), sendo considerado baixo para todos os metais. Porém, para os metais Pb e Zn os pontos 3 e 7 apresentaram fator de contaminação moderado, o mesmo ocorreu no ponto 2 para o Cu.

Os dados reforçam a indicação de que a porção interna do estuário é fortemente marcada pela presença de metais traços, oriundos principalmente de contribuições antropogênicas.

**Tabela 4.** Modelagem de risco ecológico para as amostras de sedimentos do estuário de Paranaguá, contendo o FC (Fator de Contaminação), Grau de Contaminação e FR (Fator de Potencial Risco Ecológico).

Parâmetro		FC	Interpretação	Grau de Contaminação	Interpretação	FR
Cd	Min.	0,0	Baixo	3,67	Baixo	Baixo
	Med.	0,06	Baixo			
	Max.	0,71	Baixo			
Cr	Min.	0,0	Baixo	9,12	Moderado	Baixo
	Med.	0,14	Baixo			
	Max.	0,57	Baixo			
Cu	Min.	0,0	Baixo	6,29	Baixo	Baixo
	Med.	0,09	Baixo			

	Max.	1,61	Moderado			
Ni	Min.	0,0	Baixo	4,31	Baixo	Baixo
	Med.	0,08	Baixo			
	Max.	0,40	Baixo			
Pb	Min.	0,01	Baixo	17,81	Considerável	Baixo
	Med.	0,27	Baixo			
	Max.	1,10	Moderado			
Zn	Min.	0,0	Baixo	15,37	Moderado	Baixo
	Med.	0,24	Baixo			
	Max.	1,23	Moderado			

A análise de correlação e das componentes principais vem sendo muito utilizadas na compreensão das fontes de metais pesados (Fan et al., 2022). A tabela 2 mostra correlações positivas significativas entre: i) As, Cr, Ni e Pb; ii) Cd e Cu; iii) Ni, Cr, Cu, Fe e Mn; iv) Pb, As, Cr, Fe e Ni.

Os elementos com significativa correlação podem possuir equivalência ou origens semelhantes. Os elementos Cd e Zn apresentaram expressiva correlação positiva e as áreas com concentrações mais elevadas estão situadas próximas ao porto de Paranaguá (pontos 7 e 10). Os dois metais são bastante utilizados em anodos de sacrifício, com o objetivo de evitar corrosões nas estruturas metálicas das embarcações (Zhang et al., 2012).

O Zn é tido como elemento essencial para organismos aquáticos e são regulados por mecanismos internos, sendo absorvidos e eliminados por meio das membranas celulares. Contudo, o excesso desses elementos, sobrecarregando o sistema circulatório de um organismo, pode provocar efeitos adversos (Briffa et al., 2020).

A relação direta entre os sedimentos finos e os níveis de poluentes é apresentada em muitas pesquisas. Esse processo é explicado pela adsorção e reações de complexação de íons metais em superfícies das partículas finas (Zhao et al., 2017). A fração fina dos sedimentos apresentou expressiva correlação positiva com os elementos traços, exceto com o Cu, enquanto as partículas maiores apresentaram correlação negativa para todos os metais e o As.

As concentrações de Fe e Mn apresentaram um padrão comum de distribuição espacial e uma correlação positiva significativa entre si (Tabela 5). Essa situação indica que os elementos possuem um ciclo geoquímico comum, associado à ambientes tropicais, que sofrem intenso intemperismo.



pouca mobilidade e conseguem refletir bem as condições ambientais dos sedimentos (Pacioglu e Moldavo, 2016).

**Tabela 5 – Coeficientes de correlação entre as concentrações de elementos nos sedimentos superficiais no estuário de Paranaguá.**

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>M.O.</b>	<b>P</b>	<b>N</b>	<b>F.F.</b>	<b>F.G.</b>	<b>Equabilidade</b>	<b>Riqueza</b>	<b>Abundância</b>
<b>As</b>	1																
<b>Cd</b>	0,54	1															
<b>Cr</b>	0,83	0,46	1														
<b>Cu</b>	0,25	0,81	0,23	1													
<b>Fe</b>	0,77	0,53	0,94	0,28	1												
<b>Mn</b>	0,70	0,30	0,82	0,16	0,86	1											
<b>Ni</b>	0,94	0,57	0,95	0,81	0,99	0,90	1										
<b>Pb</b>	0,86	0,65	0,95	0,31	0,96	0,80	0,98	1									
<b>Zn</b>	0,74	0,64	0,74	0,47	0,80	0,59	0,86	0,87	1								
<b>M.O.</b>	0,43	0,34	0,26	0,15	0,27	0,22	0,91	0,34	0,46	1							
<b>P</b>	0,69	0,80	0,69	0,32	0,80	0,67	0,82	0,82	0,75	0,30	1						
<b>N</b>	0,67	0,36	0,62	0,68	0,62	0,58	0,85	0,67	0,59	0,16	0,61	1					
<b>F.F.</b>	0,63	0,49	0,60	0,11	0,66	0,61	0,69	0,67	0,59	0,28	0,68	0,52	1				
<b>F.G.</b>	-0,6	-0,5	-0,6	-0,1	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7	-0,6	-0,3	-0,7	-0,5	-0,99	1			
<b>Equabilidade</b>	-0,01	0,11	-0,29	0,08	-0,28	-0,16	-0,04	-0,21	-0,04	0,09	-0,07	-0,06	-0,05	0,04	1		
<b>Riqueza</b>	-0,35	-0,36	-0,42	-0,12	-0,49	-0,46	-0,46	-0,45	-0,41	-0,18	-0,46	-0,14	-0,40	0,40	-0,10	1	
<b>Abundância</b>	-0,07	-0,09	-0,02	0,04	-0,06	-0,14	0,01	-0,05	-0,10	-0,03	-0,04	0,12	-0,16	0,16	-0,48	0,38	1

Os índices bióticos são fundamentados em duas hipóteses gerais: i) as assembleias mais estáveis fornecem altos valores de diversidade, ao passo que a presença de estressores resultam em baixa diversidade e ii) a diversidade por si própria já é um indicador da qualidade ambiental (Faggio et al., 2020). A avaliação da qualidade biológica do ambiente é fundamentada na resposta específica de táxons empregados nos indicadores ecológicos, de acordo com a sua tolerância a fatores de estresse.

Ao todo 12 filos foram identificados no presente estudo, com o predomínio dos moluscos e da annelida. A comparação das diferentes variáveis das comunidades bentônicas em cada ponto amostral revelou diferenças significativas entre os 16 pontos analisados. Fato comprovado por meio dos valores obtidos de diversidade e equabilidade que corroboraram as variações significativas entre os pontos estudados ( $p < 0,01$ ). Os dados de variação espacial da riqueza, por sua vez, mostraram variabilidade significativa ( $p = 0,0004$ ), sugerindo tendência de aumento na riqueza da macrofauna bentônica nos pontos mais externos da baía de Paranaguá.

Os pontos 01, 02, 03 e 16 foram os que apresentaram os maiores valores de dominância. As espécies dominantes nesses locais foram *Heleobia australis* (01 e 03), *Mytella guyanensis* (02) e *Polygordius sp.* (16).

Por outro lado, os pontos mais equilibrados na distribuição dos táxons foram 04, 08, 09, 10, 11 e 13. O ponto 12 foi considerado o de maior diversidade, segundo o índice de Margalef. A maior riqueza foi observada no ponto 12 ( $n=51$ ), o que apresenta uma coerência com os valores de riqueza encontrados em outro estudo realizado exclusivamente na região do canal da Galheta, na altura da Ilha do Mel (NEGRELLO-FILHO et al., 2018).

Os menores números de diversidade foram encontrados nos pontos 03 e 07. Esse último recebe a descarga de poluentes das áreas adjacentes ao porto de Paranaguá. Verificou-se nos pontos mais internos do estuário foram comuns a presença do gastrópode *Heleobia australis* e da Oligochaeta. Essas espécies são conhecidas por tolerarem condições desfavoráveis, como baixo OD e altas concentrações de poluentes (Zhang et al., 2015).

A abundância não apresentou padrões de variação claros ao longo do ano, o que foi confirmado pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p = 0,7472$ ). A avaliação da variação espacial, pelo contrário, registrou valores mais altos nos pontos mais internos (01 e 02) e foi confirmada estatisticamente ( $p < 0,05$ ). Além disso, o ponto 12 localizado na foz do estuário também apresentou alto valor médio.

De acordo com a análise de correlação a abundância dos macroinvertebrados bentônicos indicaram correlação negativa com os elementos traços. O mesmo ocorreu nas análises de riqueza e equabilidade. Essas correlações podem ser explicadas por conta da troca química entre os elementos traços nos sedimentos e os macroinvertebrados bentônicos por meio de sólidos suspensos (Yi et al., 2011). Em uma comparação mais detalhada é possível observar uma correlação negativa maior entre a riqueza e os metais Fe (-0,49), Mn (-0,46), Ni (-0,46) e Pb (-0,45).

## **5. Conclusão**

Com base nos resultados dessa pesquisa, compreende-se que é de grande relevância que se realizem abordagens contemplando diferentes critérios para que se obtenha uma avaliação realista dos impactos de fatores naturais e antrópicos nos ambientes estuarinos. Verificou-se que é de grande interesse a análise da comunidade bentônica local para a avaliação de contaminação de ambientes costeiros, pois esses organismos servem como respostas funcionais em avaliações ambientais.

Dada a importância ecológica dos organismos bentônicos e a relação inversa da riqueza e abundância com as concentrações de metais traços, é imperativo que estratégias de gerenciamento de ambientes costeiros sejam aprimoradas e considerem os efeitos de contaminantes nos macroinvertebrados bentônicos.

Considerando o contexto apresentado, percebe-se que por abrigar uma área portuária e com atividades industriais, o estuário está sujeito a diversos impactos antrópicos. Mesmo assim, em relação aos nutrientes analisados os resultados estão na mesma faixa de variação de outros ecossistemas costeiros brasileiros.

De acordo com o presente trabalho é perceptível que os sedimentos do SEP são contaminados em diferentes escalas por elementos traços. Os valores de SQGs disponíveis na literatura sugerem que efeitos biológicos adversos sobre a biota viva são esperados ocasionalmente. No entanto, constatou-se relações inversas entre as concentrações de metais e os dados de riqueza e abundância dos organismos bentônicos.

A fim de compreender as mudanças sazonais, as amostras foram coletadas em diferentes áreas e épocas, contemplando as estações seca e chuvosa. Para compreender que as abundâncias e riquezas diferem por conta dos contaminantes, foram amostrados locais com diferentes interferências antrópicas, mas com características sedimentares semelhantes.

É perceptível que o estuário recebe uma carga antropogênica considerável, em relação à matéria orgânica, nutrientes e oligoelementos, especialmente próximo às áreas portuárias. Os resultados obtidos no presente estudo representam uma coletânea de dados úteis relacionados à saúde do Sistema Estuarino de Paranaguá, que é uma área de significativa importância econômica e ambiental.

## REFERÊNCIAS

- Akindele, E.O., Olutona, G.O., 2015. Environmental variables and benthic macroinvertebrate assemblage in the headwater streams of an Afro-tropical reservoir. *Water Environ. J.* 29 (4), 541–548.
- Amaral, C. Z., & Nonato, E. F. (1996). *Annelida Polychaeta Características Glossario e Chaves para Famílias e Gêneros da Costa Brasileira.pdf (1o)*. Editora Unicamp.
- Amaral, C. Z., & Nonato, E. F. (2006). *Anelídeos Poliquetos da Costa Brasileira Características e chave para famílias (1a)*. Editora Unicamp.
- Amin, M.N., Kroeze, C., Stokal, M., 2017. Human waste: An underestimated source of nutrient pollution in coastal seas of Bangladesh, India and Pakistan. *Mar. Pollut. Bull.* 118, 131–140.
- Ancion, P.Y., Lear, G., Lewis, G.D., 2010. Three common metal contaminants of urban runoff (Zn: Cu & Pb) accumulate in freshwater biofilm and modify embedded bacterial communities. *Environ. Pollut.* 158, 2738–2745.
- Bentum, J.K., Anang, M., Boadu, K.O., Koranteng-Addo, E.J., Antwi, E.O., 2011. Assessment of heavy metals pollution of sediments from Fosu Lagoon in Ghana. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25 (2), 191–196.
- Best, M.A., Wither, A.W., Coates, S., 2007. Dissolved oxygen as a physico-chemical supporting element in the water framework directive. *Mar. Pollut. Bull.* 55 (1–6), 53–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.08.037>.
- Bian, B., Zhou, Y., & Fang, B. B. (2016). Distribution of heavy metals and benthic macroinvertebrates: Impacts from typical inflow river sediments in the Taihu Basin, China. *Ecological Indicators*, 69, 348–359.
- Blott, S. J., and Pye, K. (2001). *Gradistat: a grain size distribution and statistics package*

for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, pp. 1237–1248.

Brown, C.A., Sharp, D., Mochon Collura, T.C., 2016. Effect of climate change on water temperature and attainment of water temperature criteria in the Yaquina Estuary, Oregon (USA). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 169, 136–146.

Calace, N., Nardi, E., Pietroletti, M., Bartolucci, E., Pietrantonio, M., Cremisini, C., 2017. Ant-arctic snow: metals bound to high molecular weight dissolved organic matter. *Chemosphere* 175, 307–314.

Carvalho G P de, Cavalcante P R S, Castro A C L de and Rojas M O A I (2000) Preliminary Assessment of Heavy Metal Levels in *Mytella Falcata* (Bivalvia, Mytilidae) From Bacanga River Estuary, São Luís, State Of Maranhão, Northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Biologia* 60(1): 11-16.

Chen, Y., Ge, J., Huang, T., Shen, L., Chu, Z., Xie, Z., 2020. Restriction of sulfate reduction on the bioavailability and toxicity of trace metals in Antarctic lake sediments. *Marine Pollution Bulletin* 151.

Chiarelli, R., Roccheri, M.C., 2014. Marine invertebrates as bioindicators of heavy metal pollution. *Open J. Met.* 4, 93–106.

del Carmen Jiménez-Moleón, M., Jacobo-López, A., & Lucero-Chávez, M. (2022). Bioconcentration and translocation of Cd in water lily (*Eichhornia crassipes*) at different initial concentrations and pH values. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 5(2), 1731-1746.

Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J. Hazard. Mater.* 157 (2), 220–229.

Dodds, W.K., 2006. Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnol. Oceanogr.* 51, 671–680.

Faggio, C., Pagano, M., Stara, A., Aliko, V., Faggio, C., 2020. Impact of neonicotinoids to aquatic invertebrates—in vitro studies on *Mytilus galloprovincialis*: a review. *J. Mar. Sci. Eng.* 8 (801), 1–14

Fan, Y., Chen, X., Chen, Z., Zhou, X., Lu, X., Liu, J., 2022. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in surface sediments of Luoyuan Bay, Fujian. *Environ. Res.* 203.

Fan, H., Chen, S., Li, Z., Liu, P., Xu, C., Yang, X., 2020. Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 151.

FAO, 2018. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2018 - Meeting the Sustainable Development Goals*, Rome License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

Ferguson, A., & Eyre, B. (1999). Behaviour of aluminium and iron in acid runoff from acid sulphate soils in the lower Richmond River catchment. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17(5/6), 193.

Fernandes, M., Fonseca, E.M., Lima, L.S., et al., 2020. Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an environmental protection area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil). *Reg. Stu. Mar. Sci.* 35, 101143.

Fernandes L, Nayak GN, Ilangoan D, Borole DV. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuar Coast Shelf Sci* 2011;91:388–99.

Firth, L.B., Knights, A.M., Bridger, D., Evans, A.J., Mieszkowska, N., Moore, P.J., 2016. Ocean sprawl: challenges and opportunities for biodiversity management in a changing world. In: Hughes, R.N., Hughes, D.J., Smith, I.P., Dale, A.C. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. Vol 54. 54, pp. 193–269.

Fischer, B.B., Pomati, F., Eggen, R.I.L., 2013. The toxicity of chemical pollutants in dynamic natural systems: the challenge of integrating environmental factors and biological complexity. *Sci. Total Environ.* 449, 253–259.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, v. 1, p. 494-505.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. “Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba”. *Química Nova*, v. 31, n. 8, 2008, p. 2020- 2026.

Gallego-Schmid, A., Tarpani, R.R.Z., 2019. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: a review. *Water Res.* 153, 63–79.

Güven DE, Akinci G. Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *J Environ Sci* 2013;25:1784–94.

Johnston, E.L., Dafforn, K.A., Clark, G.F., Rius, M., Floerl, O., 2017. How anthropogenic activities affect the establishment and spread of nonindigenous species post-arrival. In: Hawkins, S.J., Evans, A.J., Dale, A.C., Firth, L.B., Hughes, D.J., Smith, I.P. (Eds.), *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*. 55. CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 2–33.

KILMER, V. J.; ALEXANDER, J. Method of making mechanical analysis of soils. *Soil Science*, v. 68, p. 15–26, 1949

Kröncke, I., Reiss, H., 2010. Influence of macrofauna long-term natural variability on benthic indices used in ecological quality assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 58–68.

Kuang, Z., Fan, Z., Wang, H., Gu, Y., Zhang, W., Wang, S., Huang, H., 2022. Heavy metal(loid)s in multiple media within a mussel mariculture area of Shangchuan Island, China: Partition, transfer and health risks. *Environ. Res.* 211.

Kucuksezgin, F., Pazi, I., Gonul, L.T., Kocak, F., Eronat, C., Sayin, E., Talas, E., 2021. The impact of fish farming on the water column and marine sediments in three coastal regions from eastern Aegean coast. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, (23), 29564-29580.

Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C., 2001. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Seeliger, U., Kjerfve, B. (Eds.), *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 131–145.

Lana, P., Bernardino, A., 2018. *Brazilian Estuaries: A Benthic Perspective*. Springer.

Li, Chen, Song, Chengwen, Yin, Yanyan, Sun, Menghan, Tao, Ping, Shao, Mihua, 2015. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary. *China Marine Pollut. Bull.* 98, 358–364.

Liu, S.J., Li, J., Yang, Y.K., Wang, J., Ding, H., 2016. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (3), 2487–2494.

Martinez A.S., Underwood T., Christofletti R.A., Pardal A., Fortuna M.A., Marcelo-Silva J., Morais G.C. & Lana P.C.. 2022. Reviewing the effects of contamination on the biota of Brazilian coastal ecosystems: Scientific challenges for a developing country in a changing world. *Sci Total Environ* 803: 150097.

Mengatto, M.F., Nagai, R.H., 2022. A first assessment of microplastic abundance in sandy beach sediments of the Paranaguá Estuarine Complex, South Brazil (RAMSAR site). *Marine Pollution Bulletin*. 177.

Middelburg, J. J.; Levin, L. A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, v. 6, p. 3655- 3706, 2009

Moe, S.J., De Schamphelaere, K., Clements, W.H., Sorensen, M.T., Van den Brink, P.J., Liess, M., 2013. Combined and interactive effects of global climate change and toxicants on populations and communities. *Environ. Toxicol. Chem.* 32, 49–61.

Motta, P. N. S. D., Gloaguen, T. V., Santos, M. S. T., Ferreira, A. T. da S., & Motta, T. O. (2017). Morphometric analysis of river basin of Subaé, Bahia, Brasil. *Ambiência*, 13(2), 470 e 485.

Negrello-Filho, Orlei Antonio, Ugaz-Codina, Juan Carlos, Oliveira, Luiz Henrique Sielski de, Souza, Maria Cristina de, & Angulo, Rodolfo José. (2018). Subtidal soft sediments of the Paranaguá Bay inlet: mapping habitats and species distribution at a landscape scale. *Brazilian Journal of Oceanography*, 66(3), 255-266.

Netto, A. A., Lima, L. da S., Vieira, K. S., Delgado, J. de F., Souza, P. F. de, Correa, T. R., Neto, J. A. B., Gaylarde, C. C., & Fonseca, E. M. da. (2022). Pollutants potential mobilization in Santos bay/Brazil: subsidies for the environmental management of a highly anthropized estuary: Potencial de mobilização de poluentes na baía de Santos/Brasil: subsídios para a gestão ambiental de um estuário altamente antropizado. *Brazilian Journal of Development*, 8(12), 80834–80864. <https://doi.org/10.34117/bjdv8n12-266>

Okbah, M.A., Nasr, S.M., Soliman, N.F., Khairy, M.A., 2014. Distribution and contamination status of trace metals in the Mediterranean Coastal Sediments, Egypt. *Soil Sediment Contam.* 23, 656–676.

Pacioglu, O., Moldovan, O.T., 2016. Response of invertebrates from the hyporheic zone of chalk rivers to eutrophication and land use. *Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.* 23, 4729–4740.

Peck, L.S., 2018. Antarctic marine biodiversity: adaptations, environments and response to change. *Oceanogr. Mar. Biol.* 56, 105–236. <https://doi.org/10.1201/9780429454455-3>.

Pesce, S., Margoum, C., Montuelle, B., 2010. In situ relationship between spatio-temporal variations in diuron concentrations and phototrophic biofilm tolerance in a contaminated river. *Water Res.* 44, 1941–1949.

RAMOS JUNIOR, A.B.S.; CRUZ, M.J.M. (2012) Variabilidade espaço-temporal de parâmetros físico-químicos e metais pesados no rio São Paulo, município de Candeias, Bahia. *Geociências*, v. 31, n. 4, p. 622-637.

Rios, E. de C. (2009). *Compendium of Brazilian sea shells*. (1st ed.). Evagraf.

Rocha, M. L., Sá, F., Campos, M. S., Grassi, M. T., Combi, T., & Machado, E. C. (2017). Metals impact into the Paranaguá Estuarine Complex (Brazil) during the exceptional flood of 2011. *Brazilian Journal of Oceanography*, 65(1), 54–68.

Romero-Ferreira, P., Acosta, V., & Jiménez-Ramos, E. (2022). Fauna bentónica y valoración ambiental de la ensenada de Carenero, Venezuela. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 5(1), 758-781.

Rovai, A., Soriano-Sierra, E., Pagliosa, P., Cintrón, G., Schaeffer-Novelli, Y., Menghini, R., et al., 2012. Secondary succession impairment in restored mangroves. *Wetl. Ecol. Manag.* 20, 447–459.

Runck, C., 2007. Macroinvertebrate production and food web energetics in an industrially contaminated stream. *Ecol. Appl.* 17 (3), 740–753.

Santos, L. T. S. O. & Jesus, T. B. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). *Geochimica Brasiliensis* 28 (2), 137–148.

Spooner, D. R., Maher, W. A., & Otway, N. (2003). Trace metal concentrations in sediments and oysters of Botany Bay, NSW, Australia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45(1), 92–101. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-0111-0>

Strungaru, S.A., Pohontiu, C.M., Nicoara, M., Teodosiu, C., Baltag, E.S., Jijie, R., Plavan, G., Pacioglu, O., Faggio, C., 2021. Response of aquatic macroinvertebrates communities to multiple anthropogenic stressors in a lowland tributary river. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 87, 103687.

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S.K., Verma, M., Surampalli, R.Y., 2018. Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 10, 122–126.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. Bull. Geol. Soc. Bull. Geol. Soc. Am., v. Am. 72, p. 175-192.

Turra, A., & Denadai, M. R. (2015). Bibliografia para identificação taxonômica. In Protocolos para o monitoramento de habitats bentônicos costeiros - Rede de Monitoramento de Habitat Bentônicos Costeiros - ReBentos (p. 258). Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Underwood, A.J., 1993. The mechanics of spatially replicated sampling programmes to detect environmental impacts in a variable world. Aust. J. Ecol. 18, 99–116.

Vieira, K.S., Baptista Neto, J.A., Crapez, M.A.C., Gaylarde, C., Pierri, B.da S., Saldana-Serrano, M., Bainy, A.C.D., Nogueira, D.J., Fonseca, E.M., 2021. Occurrence of microplastics and heavy metals accumulation in native oysters *Crassostrea Gasar* in the Paranaguá estuarine system, Brazil. URL Mar. Pollut. Bull. 166, 112225.

Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37 (1), 29–38.

Yi, Y.J., Yang, Z.F., Zhang, S.H., 2011. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. Environ. Pollut. 159, 2575–2585.

Yin, K., Lin, Z., Ke, Z., 2004. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters. Cont. Shelf Res. 24, 1935–1948.

Zhang, You, Liu, Ling, Cai, Yong-jiu, et al., 2015. Benthic macro-invertebrate community structure in rivers and streams of Lake Taihu Basin and environmental determinants. China Environ. Sci. 35 (5), 1535–1546.

Zhao H, Wang X, Li X (2017) Quantifying Grain-Size Variability of Metal Pollutants in Road-Deposited Sediments Using the Coefficient of Variation. Int J Environ Res Public Health 14(8): 850.