



**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA (DOT)**

**Dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial
biodisponibilidade para a Macrofauna Bentônica no
Estuário de Santos - São Paulo**

JÉSSICA DE FREITAS DELGADO

Niterói, RJ
2023

Jéssica de Freitas Delgado

**Dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial biodisponibilidade para a
Macrofauna Bentônica no Estuário de Santos - São Paulo**

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

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Baptista Neto

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

Niterói, RJ
2023

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

D352d Delgado, Jéssica de Freitas
Dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial biodisponibilidde para a Macrofauna Bentônica no Estuário de Santos - São Paulo : Dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial biodisponibilidde para a Macrofauna Bentônica no Estuário de Santos - São Paulo / Jéssica de Freitas Delgado. - 2023.
132 f.: il.

Orientador: José Antônio Baptista Neto.
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2023.

1. Metais pesados. 2. Sedimento. 3. Estuários. 4. Macrofauna bentônica. 5. Produção intelectual. I. Neto, José Antônio Baptista, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. III. Título.

CDD - XXX

Jéssica de Freitas Delgado

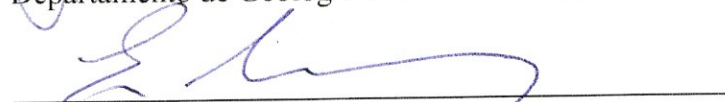
**Dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial biodisponibilidade para a
Macrofauna Bentônica no Estuário de Santos - São Paulo**

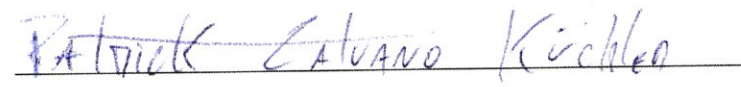
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do título de doutora. Área de concentração: Biogeoquímica.

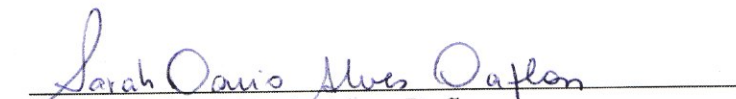
Aprovada em

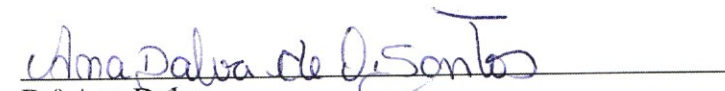
Banca Examinadora:

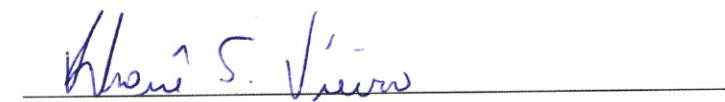

Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto (orientador)
Departamento de Geologia e Geofísica Marinha da UFF


Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca
Departamento de Administração da UFF


Prof. Dr.º Patrick Calvano Kuchler
Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ


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


Dr.ª Ana Dalva
Universidade Federal Fluminense-UFF


Dr.º Khauê Vieira
Universidade Federal Fluminense-UFF

Niterói, RJ
2023

DEDICATÓRIA

Dedico esta Dissertação, a Deus, por proporcionar um marco tão importante na minha vida e por ter me capacitado na realização desta grande conquista; a minha mãe, Edna de Freitas Delgado, meu pai *in memorium*, que sempre me incentivaram e demonstraram que é através da educação que nos tornamos capazes de grandes conquistas. Ao professor e amigo Drº Estefan Fonseca, meu amigo Leonardo Lima e toda equipe do aequor. Obrigada.

AGRADECIMENTOS

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

Agradecer a minha mãe, primeiramente por me proporcionar o dom da vida e em segundo por abrir mão da própria vida por sua família. Sendo um exemplo de dedicação, abdicção e amor. Agradecer também ao meu primeiro e único super herói, que se foi de forma tão repentina, mas que está sempre presente seja nos bons e maus momentos e por tudo que fez por mim em vida. Obrigada por sempre acreditar em mim, pai.

Agradecer a minha avó Adna, pelos joelhos dobrados 3 vezes por dia, me pedindo proteção, sabedoria, paciência e força para seguir em minha vida.

Agradecer ao meu amigo Bruno Barbosa, por estar do meu lado nos momentos de desespero, por acreditar em mim e me incentivar a ir até o fim dessa importante etapa da minha vida.

Agradecer ao meu amigo, coordenador, e inspiração de vida, Dr.º Estefan Monteiro da Fonseca, obrigada por cada ajuda, incentivo, crítica, apoio, troca. Nada disso seria possível sem você.

Agradecer ao meu irmão de outra mãe, Leonardo Lima, por tudo, desde as críticas mais severas, a toda credibilidade em mim investida, as trocas de informações, as ajudas na elaboração de cada etapa desse trabalho. Muito obrigada.

Agradecer ao meu orientador Drº José Antônio Baptista Neto, por caminhar essa jornada tão intensa comigo e ter me dado o apoio necessário para a sua conclusão.

Agradecer a Valquíria, por toda ajuda, incentivo, disponibilidade, envio de artigos e suas críticas não tão brandas, mas necessárias.

Agradecimento especial ao Khauê Vieira e Renan Martins, por toda ajuda ao longo desse trabalho.

E por fim, agradecer a equipe AEQUOR, vocês são minha família e sem vocês eu não chegaria até aqui, obrigada a cada membro desse time tão incrível.

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo analisar a concentração semi total, total e o fracionamento de elementos traços, verificando sua influência para a macrofauna bentônica ao longo do Sistema Estuarino de Santos-São Paulo. Apesar de ser uma área com diversos estudos, nota-se uma carência em trabalhos que analisem de forma conjunta as variáveis biogeoquímicas, biota e seus contaminantes de esgotamento domésticos, industriais e provenientes do Porto de Santos. O local de estudo foi selecionado levando em consideração que o Estuário de Santos, localizado no estado de São Paulo, é uma área que apresenta um longo histórico de impactos ambientais, devido à presença de aglomerados urbanos, assim como polos industriais, instalação portuária, dentre outras atividades antrópicas. Foram realizadas duas campanhas, sendo a primeira durante os meses de março e abril de 2019 e a segunda em maio de 2021, onde coletou-se amostras de sedimentos superficiais em 32 pontos ao longo do canal estuarino de Santos – São Paulo.

No primeiro monitoramento foram realizadas as análises físico-químicas na água, sendo salinidade, pH, ORP e Temperatura, já nos sedimentos foi realizada a análise granulométrica, além dos elementos Arsênio, Cádmio, Cromo, Cobre, Chumbo, Ferro, Manganês, Mercúrio, Níquel e Zinco e por fim, matéria orgânica (COT, Nitrogênio Total Kjeldahl e Fósforo total). Durante o monitoramento realizado em maio de 2021, as variáveis físico-químicas avaliadas *in situ* foram temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez e ORP. Em laboratório foi realizada matéria orgânica, granulometria e, por fim, realizou-se o fracionamento dos elementos: Cádmio, Cobre, Chumbo, Níquel e Zinco. Além destes, coletou-se amostras de sedimento em triplicatas para análise da macrofauna bentônica, que são organismos importantes para monitoramento de contaminação ambiental. Para análise dos resultados obtidos foram considerados os testes de correlação de Spearman e PCA, visto que se trata de dados não paramétricos, confirmados a partir do teste de Shapiro-Wilks. Em locais portuários, o trânsito constante de navios, processos de dragagem, descarga de resíduos e outras atividades portuárias podem resultar na perda ou degradação das áreas de habitat adjacentes e impactar os organismos marinhos. Toda a infraestrutura ligada às atividades portuárias, como a instalação de parques industriais e o alto adensamento populacional, fazem dos sítios portuários os ambientes mais impactados. Os dados da área da SES obtidos nessa tese sugerem que os teores de Cd, Ni e Pb estão diretamente relacionados com a deposição de matéria orgânica, enquanto os teores de Cu e Zn podem estar aumentados devido às atividades portuárias. O enriquecimento orgânico influencia diretamente a dinâmica geoquímica do poluente, impactando na composição da comunidade macrobentônica, reduzindo a diversidade por excluir espécies com baixa tolerância. Os resultados destacam a importância de parâmetros ambientais como tamanho de grão e teor de matéria orgânica na estrutura macrobentônica. A correlação com o Cu extraído dos sedimentos indicou um impacto significativo na fauna macrobentônica local, contribuindo para o seu empobrecimento. Já a partir do fracionamento dos elementos, verificou-se que em metais como o Cu, apesar de sua fração residual ser a mais abundantemente no ambiente, ainda assim, este se torna um contaminante de grande impacto para os organismos que possuem menor tolerância a sua presença no ambiente.

Palavras-chave: Metais pesados, sedimentos, estuários, físico-químico, macrofauna bentônica, Santos-São Paulo, BCR

ABSTRACT

The present study aims to analyze the semi-total and total concentration and fractionation of trace elements, verifying their influence on the benthic macrofauna along the Estuarine System of Santos-São Paulo. Despite being an area with several studies, there is a lack of works that jointly analyze the biogeochemical variables, biota and its contaminants from domestic and industrial sewage and from the Port of Santos. The study site was selected taking into account that the Santos Estuary, located in the state of São Paulo, is an area that has a long history of environmental impacts, due to the presence of urban agglomerations, as well as industrial centers, port facilities, among others. other anthropogenic activities. Two campaigns were carried out, the first during the months of March and April 2019 and the second in May 2021, where samples of surface sediments were collected at 32 points along the estuarine channel of Santos - São Paulo. In the first monitoring, the physical-chemical analyzes were carried out in the water, namely salinity, pH, ORP and Temperature, while in the sediments the granulometric analysis was carried out, in addition to the elements Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Iron, Manganese, Mercury, Nickel and Zinc and finally, organic matter (TOC, Total Kjeldahl Nitrogen and Total Phosphorus). During the monitoring carried out in May 2021, the physicochemical variables evaluated in situ were temperature, salinity, pH, dissolved oxygen, conductivity, turbidity and ORP. In the laboratory, organic matter, granulometry and, finally, the fractionation of the elements: Cadmium, Copper, Lead, Nickel and Zinc were carried out. In addition to these, sediment samples were collected in triplicates for analysis of benthic macrofauna, which are important organisms for monitoring environmental contamination. For analysis of the results obtained, Spearman and PCA correlation tests were considered, since these are non-parametric data, confirmed by the Shapiro-Wilks test. In port locations, the constant transit of ships, dredging processes, waste disposal and other port activities can result in the loss or degradation of adjacent habitat areas and impact marine organisms. The entire infrastructure linked to port activities, such as the installation of industrial parks and the high population density, make port sites the most impacted environments. The data from the SES area obtained in this thesis suggest that the Cd, Ni and Pb contents are directly related to the deposition of organic matter, while the Cu and Zn contents may be increased due to port activities. Organic enrichment directly influences the geochemical dynamics of the pollutant, impacting the composition of the macrobenthic community, reducing diversity by excluding species with low tolerance. The results highlight the importance of environmental parameters such as grain size and organic matter content in the macrobenthic structure. The correlation with the Cu extracted from the sediments indicated a significant impact on the local macrobenthic fauna, contributing to its impoverishment. Already from the fractionation of the elements, it was verified that in metals like Cu, despite its residual fraction being the most abundant in the environment, even so, it becomes a contaminant of great impact for the organisms that have less tolerance to its presence in the environment. **Keywords:** Heavy metals, sediments, estuaries, physicochemical, benthic macrofauna, Santos-São Paulo, BCR

Keywords: Heavy metals, sediments, estuaries, physicochemical, benthic macrofauna, Santos-São Paulo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Detalhe do processo de pesagem das amostras após a liofilização.....	33
Figura 2- Amostras previamente liofilizadas sendo peneiradas	33
Figura 3- Detalhe das palafitas ao longo do sistema estuarino de Santos. Fonte: A autora	35
Figura 4- Pontos de localização dos emissários submarinos da baixada santista- FONTE: Cetesb	36
Figura 5 – Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de sedimentos, localizados no Canal de Santos- SP.....	37
Figura 6- Detalhe da sonda Horiba U50 para verificação das variáveis físico-químicas. Fonte: autora	40
Figura 7- Detalhe da amostra coletada utilizando van veen para monitoramento de metais. Fonte: autora.....	40
Figura 8-Detalhe das amostras de macrofauna bentônica e metais. Fonte: autora	40
Figura 9- Detalhe do sensor para aferir as variáveis físico-químicas. Fonte:autora.....	40
Figura 10- Detalhe das identificações para armazenamento das amostras. Fonte: Autora	41
Figura 11: Amostra de macrofauna bentônica sendo lavada em campo, com uso da água do próprio estuário. Fonte: Autora	41
Figura 12- Amostras lavadas com auxílio de rede. Fonte: Autora	41
Figura 13- Amostras lavadas preservadas em formol para posterior análise. Fonte: Autora...	41
Figura 14- Detalhe da triagem de macrofauna bentônica.....	43
Figura 15- Detalhe Lupa e pinça para identificação dos organismos bentônicos	43
Figura 16-Detalhe de organism da família Cirratulidae	43
Figura 17- Amostras separadas em placa de petri para identificação.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Concentração de elementos traços potencialmente remobilizável (mg/kg-1)em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.	26
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Sumário

DEDICATÓRIA.....	IV
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	IX
Lista de Abreviaturas e Símbolos	XII
1. Introdução	14
2. JUSTIFICATIVA.....	16
3. OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo Geral.....	18
Objetivos Específicos	18
4. HIPÓTESE.....	18
5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
5.1. Variáveis físico-químicas da água e sua interferência nos elementos traços.....	19
5.2. Sedimento e sua importância como indicador de monitoramento ambiental	22
5.3. Ecossistemas Estuarinos.....	24
5.4. Elementos traços	24
5.4.1. Arsênio	26
5.4.2. Cádmi o.....	27
5.4.3. Cobalto	27
5.4.4. chumbo	28
5.4.5. Cobre	28
5.4.6. Cromo	29
5.4.7. Ferro	30
5.4.8. Manganês	30
5.4.9. Níquel	30
5.4.10. Zinco	31
5.5. Extração sequencial de elementos traços- Utilização do método BCR	32
5.6. Macrofauna bentônica.....	33
6 MATERIAL E MÉTODOS	34

6.1	Área de Estudo.....	34
6.2	Coleta e análises.....	37
6.2.1	Preparação das amostras de macrofauna bentônica e análise.....	41
6.3	Índice de Geoacumulação (IGEO).....	44
6.4	Estatística.....	44
7	Conclusão.....	45
8	Referências.....	47
9	ARTIGOS SUBMETIDOS.....	67
	ARTIGO 1.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

UE	União Europeia
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

Estuários, segundo Cameron & Pritchard (1963) “ é um ambiente semifechado com livre conexão com o oceano aberto e na qual a água do mar é mensuravelmente diluída com à água doce oriunda as drenagem continental”, sendo ambientes que possuem intenso fluxo e energia devido a suas características morfológicas, apresentando condições peculiares e únicas com elevada variação físico-química e de grande importância para determinadas espécies marinhas (Bernardino et al., 2015). Esses ambientes sofrem grande pressão antropogênica, o que leva à redução da qualidade das matrizes ambientais, podendo causar causa diversas alterações nos ambientes pelágicos e bentônicos. (de Carvalho Aguiar et al., 2021b)

A deposição dos materiais em suspensão presentes no ambiente aquático, como matéria orgânica, contaminantes de origem antropogênica (como metais pesados), dentre outros, ocorre de maneira intensa nos ambientes estuarinos devido às suas características físico-químicas, geomorfologia, e mais (du Laing et al., 2009). Porém, determinadas condições podem ser fundamentais para controlar a mobilidade dos elementos em um ambiente aquático, como salinidade, temperatura, pH, ORP (potencial de oxirredução), dentre outros, todos estes parâmetros, associados a fração do sedimento, quantidade de matéria orgânica assim como, a presença de óxidos e sulfetos de ferro (Evanko et al., 1997).

Os metais traços, importantes poluentes em ambientes aquáticos, podem ter origem de fontes naturais como, aporte atmosférico e chuvas, pela liberação e transporte a partir da rocha matriz, ou seja intemperismo, emissões vulcânicas, incêndios florestais. Contudo, podemos afirmar que ações do homem são grandes contribuintes no aumento dos níveis desses elementos, que são observados frequentemente, devido a diversas ações como descarte inapropriado de esgoto doméstico e industrial, escoamento urbano superficial, atividades agrícolas e industriais, atividades de mineração, queima de combustíveis fósseis, uso em baterias, tintas e outros. (de Carvalho Aguiar et al., 2018; Rosales-Hoz et al., 2003).

Os elementos traço apresentam algumas propriedades relevantes que os tornam tão degradantes dos ambientes aquáticos e terrestres, como características atômicas peculiares que fornecerem elevada resistência à degradação química, física

e biológica no sistema aquático, toxicidade e a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar que pode ocasionar efeitos adversos aos ecossistemas estuarinos e, conseqüentemente, ao ser humano (Ikem et al., 2003).

A variabilidade espacial dos poluentes em ambientes estuarinos está diretamente associada ao balanço do fluxo fluvial / marinho, resultando em um acentuado gradiente de salinidade, impactando fortemente a hidrodinâmica estuarina e influenciando os processos biológicos e biogeoquímicos (Cloern et al., 2017). As transformações físico-químicas das interações água e moléculas são diretamente influenciadas pela salinidade, resultando, por exemplo, na mineralização da matéria orgânica (Telesh et al., 2010). As concentrações de íons da coluna de água apresentam papel fundamental nos processos químicos dentro do gradiente de salinidade. Nesse sentido, uma das formas mais utilizadas para calcular o balanço entre ganhos e perdas desses compostos em ambientes estuarinos, permitindo o entendimento dos pontos de transformação ao longo das zonas de mistura, é através da correlação dos níveis de uma espécie química de interesse em função da variação da salinidade (Brandini et al., 2016).

Um dos grandes problemas relacionados à contaminação de metais traço nos ecossistemas aquáticos é a bioacumulação destes pela biota. Quando associados aos sedimentos, esses elementos podem se acumular nos organismos bentônicos ou pelágicos causando diversos efeitos deletérios aos mesmos. O que ocorre é que um metal substitui outro que faz parte do metabolismo ou mesmo uma proteína, ocasionando mudanças como resposta à toxicidade, inclusive oferecendo risco toxicológico para a saúde do homem.(Harje & Andrade, 2009)

Entretanto, alguns elementos traços apresentam funções essenciais para a biota, sendo fundamentais para diversas funções bioquímicas e fisiológicas, como: cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr),ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni),selênio (Se) e zinco (Zn), porém quando encontrados em níveis mais elevados esses mesmos elementos podem ser tóxicos a toda comunidade marinha levando a mortandade destes seres (Tchounwou et al., 2012;SINGH et al., 2023). De forma geral, a atividade antropogênica eleva a concentração desses elementos nos ambientes naturais, sendo originados principalmente de resíduos industriais e agrícolas (Srebotnjak et al., 2012; Tchounwou et al., n.d.).

Diante da crescente preocupação sobre o constante aporte dos principais

poluentes como os metais traço que podem ser absorvidos pela fauna aquática local, torna-se um grande risco para a população, visto que muitas vezes estes organismos como peixes, camarões, mexilhões e outro, são comercializados para alimentação humana (Azevedo Netto et al., 2022; Vieira et al., 2021b).

A macrofauna bentônica, por sua vez, representa um conjunto de organismos com os mais diversos grupos taxonômicos cujo, devido a sua mobilidade reduzida, vivem associados a substratos. Estes possuem tamanho maior que 0,5 mm, sendo visíveis a olho nu (Sun & Overholtzer, 2013). Os macroinvertebrados bentônicos desempenham papéis fundamentais nos ecossistemas estuarinos, tanto devido a serem representantes majoritários nas teias alimentares, quanto a sua atuação na ciclagem de nutrientes através da bioturbação (Wildsmith et al., 2011).

Em paralelo, também servindo como indicador de qualidade ambiental, o sedimento é considerado um importante compartimento do ambiente aquático, tendo por característica a acumulação de compostos orgânicos e inorgânicos, como os HPA e metais pesados, que tendem a ficar absorvidos nas frações finas dos sedimentos, que por sua vez fornecem o registro histórico da contaminação de determinadas áreas (Garcia e Azevedo 20199). Assim sendo, a compreensão da distribuição espacial de poluentes nos sedimentos, incluindo os metais pesados, pode fornecer indícios de quão impactado o ecossistema se encontra (Yeet al., 2015).

Nesse contexto, o sistema estuariano de Santos (SES) foi selecionado para o presente estudo devido ao seu histórico de degradação ambiental causada principalmente pela pressão antropogênica que, devido a suas características morfológicas que resultaram em uma área com o maior porto da América Latina e do parque industrial de Cubatão, que abriga uma centena de indústrias, além dos problemas com aporte de esgotos domésticos e industriais por toda a área litorânea. (Siqueira et al, 2004).

2. JUSTIFICATIVA

O presente estudo foi realizado no Sistema Estuarino de Santos, devido ao seu histórico de altos níveis de contaminação consequência da intensa atividade urbana, assim como, industriais e portuárias. O SES abriga o Complexo Portuário de Santos, sendo este o maior porto da América Latina, além de ser considerado atualmente uma das regiões brasileiras mais afetadas quanto à contaminação dos ecossistemas aquáticos.

Muitos são os estudos ao longo nesta área, onde grande parte tem sua ênfase nas propriedades físico-químicas dos sedimentos e são diagnosticadas concentrações de poluentes propícias para causar efeitos biológicos adversos, (Bordon et al., 2011; Giancesella *et al.* 2008; Braga *et al.*, 2000), porém, ainda se verifica uma carência em estudos que correlacionem fatores abióticos e bióticos, buscando então identificar os impactos que tal contaminação pode causar nos organismos que vivem nesse ambiente.

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

Em complemento e sabendo que os sedimentos possuem significativa relevância nos ecossistemas aquáticos, por conta de serem considerados com registros histórico de um ambiente marinho, devido a serem mais estáveis (quando comparados a água), além de ter um importante papel na acumulação de elementos traços e para os organismos bentônicos, é possível entender a dinâmica geoquímica dos metais traços e potencial biodisponibilidade para a Macrofauna Bentônica no Estuário de Santos - São Paulo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente estudo foi analisar a contaminação dos sedimentos superficiais com relação à concentração de elementos traços, fósforo e sua influência na riqueza e abundância da macrofauna bentônica no Estuário de Santos - São Paulo.

Objetivos Específicos

- Caracterizar a granulometria dos sedimentos superficiais (Granulometria e Matéria orgânica);
- Analisar a influência das atividades industriais realizadas no entorno do estuário na distribuição da fração potencialmente biodisponível dos elementos metálicos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn) nos sedimentos superficiais;
- Realizar o fracionamento geoquímico dos metais (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni) pelo método BCR;
- Avaliar a influência da concentração de fósforo em suas frações: Inorgânica, Orgânica e total sob a macrofauna bentônica do Canal Portuário de Santos-SP
- Identificar quais os elementos metálicos são mais abundantes no sistema estuarino de Santos;
- Determinar a distribuição espacial das concentrações destes elementos nos sedimentos superficiais ao longo de todo canal do Porto de Santos-SP;
- Identificar os organismos da macrofauna bentônica ao longo do canal estuariano;
- Avaliar a influência dos metais traços na distribuição dos organismos bentônicos;
- Verificar as possíveis influências dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água, dos teores da matéria orgânica e da granulometria no acúmulo de contaminantes.

4. HIPÓTESE

O Sistema estuarino de Santos-SP desde a década de 50 vem sofrendo intensa ação antrópica devido a suas características que favoreceram o desenvolvimento de intensa

ocupação humana em seu entorno, assim como ocorre em grande parte das regiões costeiras.

A proximidade da região metropolitana da cidade de São Paulo, disponibilidade de água e energia, construção de infraestrutura de transporte rodoviário, ferroviário e portuário, acarretaram no desenvolvimento de industriais de base siderúrgica, petroquímica, fertilizantes, que ao longo dos anos foram despejando em grandes quantidades, contaminantes que, ao passar dos anos, vão se acumulando nos sedimentos, sendo bioacumulados pela biota, causando diversos impactos nesse ambiente.

Segundo dados apresentados no site do porto de Santos, onde descreve “O Porto de Santos é o principal porto brasileiro em valores de carga movimentadas, responsável historicamente por no mínimo 25% do comércio exterior brasileiro”, nota-se uma grande carência de estudos capazes de relacionar dados biogeoquímicos, biota e os contaminantes que são despejados diariamente no Sistema Estuarino de Santos e, não apenas pelo Porto, mas também por esgotamento doméstico e industrial.

A partir disso, o presente estudo visa identificar e relacionar a contaminação dos sedimentos superficiais no Estuário de Santos - São Paulo com a concentração de elementos traços, fósforo e sua possível influência na riqueza e abundância da macrofauna bentônica.

5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1. Variáveis físico-químicas da água e sua interferência nos elementos traços

A água, devido a sua característica de ser um solvente, através do seu ciclo hidrológico permanece em contato com os constituintes do meio ambiente (ar e solo), dissolvendo muitos elementos e carreando outros em suspensão. (Freitas et al., 2002). A mistura da água oriunda da drenagem continental com a água do mar influencia nas características físico-químicas do estuário, proporcionando a deposição de material particulado e dos contaminantes associados a essas partículas (Kim et al., 2016).

Diversos são os fatores químicos, físicos e biológicos que são capazes de interferir na remobilização dos elementos traços. Segundo Mosley e Liss (2020), dois fatores como agregação de partículas e pH afetam o comportamento do metal em ambientes estuarinos.

Duodu et al. (2017) complementa que além do potencial hidrogeniônico, a salinidade e o potencial redox, também podem influenciar na biodisponibilização dos metais de diferentes maneiras. Em suma, a mobilidade e a forma química dos elementos traços são influenciadas principalmente por fatores físico-químicos e geológicos, como o potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), percentual de matéria orgânica e a granulometria dos sedimentos (GU et al., 2015).

A seguir serão descritos cada parâmetro e como estes são fundamentais para compreender o comportamento dos elementos traços em um ambiente estuarino.

pH: O potencial hidrogênioico é um dos parâmetros que apresentam maior relevância em estudos geoquímicos, visto que esta variável caracteriza as condições do ambiente como ácido (concentrações abaixo de 7), neutra (valor de 7) ou básico (7 a 14) (Lim, 2006).

Salinidade: A salinidade de um corpo hídrico é a característica responsável pela classificação de um ambiente em doce, salobro ou salino e essa variável diz respeito a concentração de teor de sais dissolvidos.(NOBRE DE OLIVEIRA et al., 2010)

Alterações nas condições de um estuário quanto a sua salinidade é fundamental para os elementos traço. Em geral, para baixas salinidades resultam em uma alta adsorção dos metais no material em suspensão, quando ocorre com o aumento da salinidade ocorre a dessorção dos metais e, paralelamente, a sua mobilização do ambiente redutor pela ressuspensão dos sedimentos (DE OLIVEIRA; MARINS, 2011). Entretanto, o entendimento específico da disponibilidade de cada metal pode variar, inclusive em diferentes matrizes avaliadas (Vieira et al., 2021)

A salinidade também é um fator fundamental para possibilitar a vida de determinadas espécies nos ambientes aquáticos. Alterações bruscas desse parâmetro podem levar a morte de diversos organismos marinhos. Segundo Zettler et al. (2007), no Mar Báltico essa variável é um dos principais fatores para determinação da composição taxonômica das comunidades macrobentônicas, por exemplo.

Temperatura : A temperatura possui elevada importância ecológica, pois apresenta diversas interações com a vida aquática, influenciando no crescimento e o desenvolvimento dos seres vivos (FAO, 2020). É um fator que depende fundamentalmente do regime de energia radiante disponível e do aumento de calor na água, sendo o transporte de massa do próprio líquido a forma mais eficiente para o

aumento calorífico. A coluna de água pode ficar estratificada termicamente através de diversificados meios, com padrões variáveis mesmo dentro de uma região, em virtude de elementos climáticos, como radiação solar e ventos, e de fatores específicos do ecossistema, como sua morfometria (ESTEVES, 1998).

A temperatura também pode influenciar diretamente outros parâmetros importantes, tais como a solubilidade dos gases na água. A água fria, por exemplo, contém mais oxigênio dissolvido do que a água quente, em geral, o que influencia diretamente na decomposição de matéria orgânica, gerando como consequência o efeito sobre a qualidade do líquido e sobre a vida de organismos aeróbios aquáticos (BRANCO, 1986).

ORP: O Potencial Redox possibilita avaliar a disponibilidade de elétrons para as reações de oxirredução, estabelecendo assim, espécies quimicamente predominantes. Este parâmetro é de grande importância na natureza, pois assim como o pH, muitas das reações que ocorrem na natureza envolvem tanto os elétrons, como os prótons, ou seja, são governadas pelas concentrações tanto de EH, quanto do pH. Algumas variáveis como: ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre, dentre outros elementos, podem alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade num dado compartimento ambiental. (Jardim, 2014)

Quando o potencial redox apresenta valores positivos indicam um ambiente com condições oxidantes, enquanto valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou seja, condições redutoras. Na legislação vigente não existem limites estabelecidos para este parâmetro, porém geralmente quando em ambientes muito impactados este se encontra com valores negativos.

No geral, águas muito oxidadas, com concentrações de oxigênio acima de 1 mg O₂ L⁻¹, o potencial redox é altamente positivo (acima de 300-500 mV). Em ambientes reduzidos, como nas águas profundas dos lagos estratificados ou sedimentos de lagos eutróficos, o potencial redox é baixo (abaixo de 100 mV, ou mesmo negativo).

Oxigênio dissolvido: Oxigênio dissolvido é a medida da quantidade de oxigênio em um determinado fluido ou por ele transportado. O oxigênio dissolvido é elemento determinante em ambientes aquáticos, especialmente para os organismos vivos que ali habitam. A poluição marinha, especialmente matéria orgânica em grandes quantidades, possivelmente proveniente de ações antrópicas, pode afetar drasticamente os níveis de OD do ambiente, levando-os à hipóxia, como resultado do consumo desse carbono

orgânico e fazendo com que bactérias aeróbicas aumentem seu consumo de oxigênio (Boyd et al., 2002).

Tratando especificamente de regiões estuarinas, estas podem apresentar diferentes níveis de OD, chegando a valores baixos devido à deficiência em renovação de água proveniente dos oceanos e ricas em oxigênio.

Turbidez e Sólidos Suspensos Totais (SST): A turbidez, considerada uma medida subjetiva, pode ser definida como propriedade física dos fluidos que se traduz na redução da sua transparência devido à presença de materiais em suspensão que interferem na passagem da luz através daquele corpo d'água (Sousa, 2001). O parâmetro é considerado de grande relevância em temas ligados à oceanografia, uma vez que pode determinar a espessura da zona eufótica (Moreira et al. 2001), onde concentram-se muitos organismos vivos.

A turbidez está intimamente ligada à presença de Sólidos Suspensos Totais, os quais são definidos como toda a matéria, com exceção da água contida naquele fluido, ou, mais especificamente, matéria que permanece como resíduo após evaporação de 103 a 105 °C, podendo ser dividido em sólidos em suspensão e sólidos filtráveis (Sousa, 2001).

Desse modo, os elevados índices de sólidos suspensos e turbidez podem prejudicar processos metabólicos dos corpos d'água e causar desequilíbrio na cadeia alimentar, prejudicando a procura por alimento de peixes e crustáceos, por exemplo, e reduzindo a fotossíntese, o que afeta diretamente o desenvolvimento de organismos aquáticos e, conseqüentemente, do ambiente como um todo (Santos et al. 2014).

5.2. Sedimento e sua importância como indicador de monitoramento ambiental

A constante deposição de partículas em suspensão proveniente dos rios, lagos, estuários e oceanos, formam os sedimentos. São formados por minerais de tamanhos variados, incluindo argila, silte e areia, misturada com a matéria orgânica e de fragmentos de rochas extraídos por processos químicos e físicos (Garcia et al. 2014). Nos sistemas estuarinos podem servir de habitat, local de desova e crescimento para muitos organismos aquáticos, sendo de extrema importância para manutenção da saúde da biota. Além disso, podem ser reservatórios de diversos contaminantes e desse modo atuam como uma fonte potencial de poluentes para a coluna d'água, aos organismos e aos consumidores finais dos organismos, devido a um processo chamado de bioacumulação (Lacerda e Malm, 2008; Coringa et al., 2016).

Diversas são as possíveis fontes de contaminação dos sistemas estuarinos, dentre eles destacam-se os efluentes doméstico e industrial sem tratamento despejados direto nos ambientes aquáticos, atividades agrícolas, assim como as intensas atividades portuárias. Esses resíduos aumentam a concentração de matéria orgânicas nos ambientes costeiros, resultando em uma maior concentração de elementos traços, hidrocarbonetos e demais contaminantes que são capazes de alterar toda dinâmica do sistema. (HORTELLANI et al., 2008; ORIAS e PERRODIN, 2013; YAGUB et al., 2014).

Uma importante característica que deve ser analisada nos sedimentos diz respeito à granulometria, sendo que quanto mais finos os grãos, maior sua capacidade de sorção e acúmulo de contaminantes. Desse modo, os sedimentos podem ser classificados em dois grupos principais conforme a classificação de Rawdkivi (1976):

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

Sedimentos finos: são partículas menores que 63 μm (silte e argila), constituídos particularmente por minerais argilosos, matéria orgânica e carbonatos.

Em razão das suas características físicas (grande superfície de contato) e químicas (características da matéria orgânica), as frações mais finas dos sedimentos possuem um enriquecimento nas concentrações de contaminantes se comparados com as frações mais grossas (Coringa et al., 2016).

Conforme já citado, uma grande importância dos sedimentos finos é sua capacidade de sorção e acúmulo de sedimento, devido a possuir maior área de contato com os elementos presentes em um determinado ambiente, com isso são considerados como um compartimento de acúmulo de poluentes (Jesus et al., 2004). Comumente os estudos de sedimentos costeiros possuem um importante papel na definição da extensão da poluição, bem como na determinação das possíveis fontes poluidoras (Sundaramanickam et al., 2016).

Estudar os sedimentos de forma a compreender a ligação dos metais nestes é de grande importância para analisar a fonte e os potenciais riscos às espécies aquáticas, uma vez que muitas espécies demersais se alimentam de detritos orgânicos, onde a concentração de contaminantes é considerada mais alta (Duodu et al., 2017).

5.3. Ecossistemas Estuarinos

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

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

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

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

Dessa forma, em virtude da sua importância econômica, social e ecológica, e por serem ambientes complexos, compreende-se que é de grande importância compreender a definição desse ecossistema bem como as suas características em função da geomorfologia, dos processos físico-químicos e biológicos.

5.4. Elementos traços

Segundo Pereira et al. (2002), os metais ou elementos traço são substâncias químicas consideradas como mais recorrentes, em termos de contaminação. O mesmo autor ainda relata que os metais nos ecossistemas aquáticos podem ocorrer de modo natural, devido à geoquímica da região e, por ação humana, como reflexo das atividades

domésticas e/ou industriais, corroborando com Ramesh e Damodhram (2013). No segundo caso, a contaminação por metais pode ocorrer a partir de fontes difusas, como através da atmosfera, deposição de sólidos e lixiviação do solo, principalmente em áreas agrícolas, ou fontes pontuais caracterizadas principalmente devido a emissões de efluentes industriais, porões de esgoto, coleta de lixo e despejos de mineração (Campos, 2002).

Esses elementos possuem características específicas que quando encontrados em grandes quantidades, o tornam altamente degradantes dos ambientes costeiros, sendo algumas delas: Capacidade de bioacumulação, elevado peso atômico, e o fato de não se degradar.

Elementos traço pode ser encontrados nos sedimentos em diferentes formas químicas: fração solúvel (F1), fração redutível (F2), fração oxidável (F3) e fração residual (F4)(Zhang et al., 2017). As concentrações totais de metais em sedimentos, não indicam o seu real potencial de contaminação, visto que algumas condições como: biodisponibilidade, a toxicidade e a mobilidade de cada elemento diferem de acordo com a sua forma química e mineralógica (LEE et al., 2017).

Com isso, é necessário a determinação dos diferentes mecanismos de ligação dos metais nos sedimentos para avaliar o seu potencial nível tóxico, 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.

Os elementos traços quando fortemente ligados às redes cristalinas dos minerais possuem baixa mobilidade e biodisponibilidade e toxicidade relativamente baixas (NAJAMUDDIN et al., 2016). No entanto, geralmente os metais traço de origem antropogênica são transportados por meio da coluna d'água e, sendo então acumulados no sedimentos após a ação de diversas variáveis físico químicas que atuam nesses elementos acarretando 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).

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 também torna-se relevante o estudo sazonal, pois as condições climáticas influenciam diretamente os parâmetros físico-químicos do ambiente e, conseqüentemente, em parâmetros como pH, temperatura e salinidade, que por sua vez podem interferir na mobilização dos metais (CHEN et al., 2016). Algumas variações na concentração de metais em diferentes locais do Brasil e do mundo podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1- Concentração de elementos traços potencialmente remobilizável (mg/kg-1) em sedimentos estuarinos no Brasil e no mundo.

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

5.4.1. Arsênio

O arsênio é um semi-metal, e suas propriedades são intermediárias entre os metais e não metais, sendo apontado como o vigésimo elemento mais abundante na Terra (BAIRD e CANN, 2011). Os mesmos autores afirmam que nos séculos passados admitia-se que o arsênio possuía o poder de curar determinadas doenças, sendo utilizado como um profilático contra a peste, o que, de fato, pode ser visualizado a partir dos compostos

de arsênio que são utilizados terapêuticamente há bastante tempo, e até os dias atuais o elemento é empregado em medicações.

As principais contribuições antropogênicas de arsênio para o ambiente se dão por meio das seguintes atividades: (Reynolds, 2010; Wang et al., 2014)

- 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;

5.4.2. Cádmio

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

Em suma o 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).

Este elemento é exposto aos em sua maioria, através da alimentação, este pode estar presente nos frutos do mar, batatas, trigo, arroz e outros (NAGAJYOTI, LEE e SREEKANTH, 2010).

5.4.3. Cobalto

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

O cobalto é um elemento relativamente incomum, encontra-se na crosta terrestre em teores de 1 a 2 ppm e está disponível na forma de minérios, tais como a cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs₂) e eritrina (Co₃[AsO₄]₂8H₂O) e pode ser obtido como subproduto dos processos de extração dos outros metais (ALVES & DELLA ROSA,

2003). Comumente o cobalto encontra-se associado ao Fe, e ocasionalmente a outros elementos metálicos como As, Ni e Se (LIMA et al., 2010).

De acordo com o Cobalt Institute o consumo do Co (elemento primordial para os modelos mais comuns de baterias de íon-lítio, utilizadas em veículos elétricos) tem aumentado consideravelmente.

5.4.4. chumbo

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

Este elemento é um dos quatro metais que mais provocam danos a saúde e não possui função metabólica no organismo humano, sendo diretamente absorvido. Uma vez absorvido, o chumbo se desdobra para o sangue, os tecidos dos rins, fígado e cérebro e para os ossos e dentes (MOREIRA E NEVES, 2008; MARCUS, 2001).

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).

5.4.5. Cobre

O Cu é bastante usado em ligas metálicas e os óxidos utilizados como pesticidas (COSTA, 2001; SIMPSON et al., 2012).

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

Assim como a grande maioria dos elementos traços, os meios de input do Cu no ambiente marinho pode ser os mais diversos, destacando-se, o esgoto urbano, os efluentes

da refinaria de petróleo e efluentes de indústrias de fertilizantes que possuem quantidade expressiva de Cu (NIENCHESKI et al., 2004).

Os níveis de cobre em sedimentos marinhos e estuarinos não contaminados podem variar de 10 a 50 $\mu\text{g/g}$ -1 peso seco (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). A maneira como o cobre se encontra no sedimento é altamente influenciada pela quantidade de matéria orgânica disponível. Em sedimentos com altas concentrações de matéria orgânica o cobre liga-se preferencialmente aos sulfetos e à matéria orgânica (NAVFAC, 2000). C

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.

5.4.6. Cromo

As formas de apresentação do Cr mais conhecidas no ambiente são o Cr (III) cromo trivalente e Cr (VI) cromo hexavalente (MOHANTY & KUMAR PATRA, 2013). Seu uso está bastante relacionado com as técnicas de galvanoplastia, de proteção contra corrosão e no tratamento do couro. Nesta última atividade o Cr (III) se fixa às proteínas da pele animal para formar o couro que é resistente à água, calor e bactérias (BAIRD e CANN, 2011).

O Cr presente no solo concentra-se nas camadas superficiais na forma de Cr^{3+} , dado que, o estado hexavalente Cr^{6+} considerado tóxico por conta do seu alto poder oxidante e fácil permeação biológica, é bastante instável e rapidamente convertido em estado trivalente Cr^{3+} (BERGMANN, 1992).

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

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

5.4.7. Ferro

O Ferro (Fe) é o segundo metal mais comum na crosta terrestre, atrás apenas do Alumínio (Al). Sendo um elemento fundamental para o crescimento e desenvolvimento de quase todos os organismos vivos (Jaishankaret al., 2014). Porém, quando há uma concentração muito elevada desse elemento pode provocar lesão orgânica nos seres humanos e morte, por conta de lesões celulares, fibrose e insuficiência funcional (CANÇADO, 2007).

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

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

5.4.8. Manganês

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

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

5.4.9. Níquel

O níquel é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre, e possui como característica ser um metal dúctil, maleável, razoavelmente duro e com um fraco brilho

amarelado. A maior parte do níquel ocorre em conjunto com o ferro magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas (Baird e Cann, 2012).

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

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

O níquel está presente no solo, na água, no ar e na biosfera em diferentes concentrações. (Azevedo;Chasin, 2003).

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

5.4.10. Zinco

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

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

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

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

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

5.5. Extração sequencial de elementos traços- Utilização do método BCR

Para realização do fracionamento dos metais traços, utilizou-se o método BCR (Ure et al., 1993; Rauret et al., 2001), que estabelece 3 fases distintas: (i) fase trocável ou solúvel em ácido; (ii) fase redutível, em que há a associação de metais com óxidos de Fe e Mn; (iii) fase oxidável, em que os metais são associados à matéria orgânica. Somada a esta metodologia, de forma subsequente a aplicação anterior, fez-se a extração da fase residual a partir do método - USEPA 3051A (USEPA, 2007).

Inicialmente foram separadas as alíquotas que seriam utilizadas para a determinação de metais, estas foram pesadas em balança analítica (1 g de amostra de sedimentos previamente liofilizados e macerados), sendo em seguida, armazenados em tubo falcon de 50 ml de polietileno. O método de extração foi validado utilizando duas amostras do padrão certificado BCR701®, que passaram pelos mesmos processos de análise e extração das amostras coletadas neste estudo. Utilizo-se também de forma a garantir que não houvesse contaminação, dois brancos analíticos durante cada etapa do fracionamento.

Após a extração de cada fração e sua posterior leitura, as amostras eram centrifugadas por cinco minutos em 2.500 RPM, sendo então filtradas a vácuo através de membranas de filtração em acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm , objetivando a separação do sobrenadante e do sedimento. O extrato filtrado de cada fase foi transferido para tubos

de polietileno tipo Falcon de 50 ml e conservados a 4° C até sua leitura por espectrometria de absorção atômica por chama no espectrofotômetro AAnalyst 800, Perkin Elmer®.

Para que não houvesse riscos de contaminação em nenhuma das etapas de análises dos sedimentos, toda a frascaria utilizada era lavada e descontaminada com água Milli-Q, além de terem sido deixadas em banho com Extran neutro por 48h e, por fim, colocadas em ácido nítrico (HNO₃) 10% por pelo menos 24h.



Figura 1- Detalhe do processo de pesagem das amostras após a liofilização



Figura 2- Amostras previamente liofilizadas sendo peneiradas

5.6. Macrofauna bentônica

A comunidade bentônica é composta por organismos que vivem no fundo do mar ou em corpos d'água como rios e lagos, onde se fixam ou se movem sobre o substrato. Esses organismos são conhecidos como bentos, e incluem uma grande variedade de seres vivos como algas, animais sésseis (que se fixam ao substrato), animais móveis e até mesmo algumas bactérias (DAUVIN et al., 2017).

Esses organismos são parte importante dos ecossistemas aquáticos, pois desempenham papéis essenciais, como a reciclagem de nutrientes e a manutenção da qualidade da água. Além disso, muitas espécies de peixes e outros animais dependem diretamente dos organismos bentônicos como fonte de alimento (FERNANDES, 2007).

A saúde da comunidade bentônica pode ser afetada por várias fontes de poluição, como a descarga de esgotos, a contaminação por substâncias tóxicas e a degradação do

habitat natural. Além disso, a comunidade bentônica também é importante para a atividade humana, pois muitos organismos são utilizados na pesca comercial e na aquicultura (Lukyanova et al., 2016). No entanto, a atividade humana pode impactar negativamente essa comunidade, por meio da poluição, da pesca excessiva e da destruição de habitats. Portanto, a preservação e a conservação da comunidade bentônica são importantes para garantir a saúde dos ecossistemas aquáticos e a sobrevivência de muitas espécies.

A abundância e diversidade dos organismos bentônicos também sofrem influência de parâmetros ambientais, tais como a hidrodinâmica como ondas, marés e correntes (Turner et al., 1997), salinidade (Medeiros et al., 2016), matéria orgânica (Coutinho; Bernadino, 2017), temperatura (Scho et al., 2005), entre outros.

Além da interação direta com fatores ambientais, a comunidade bentônica também é influenciada por metais traço. Estes organismos podem ser especialmente vulneráveis porque muitos deles são filtradores, absorvendo nutrientes e partículas da água. Os metais acabam acumulados em seus tecidos e causam uma série de efeitos negativos, como danos aos órgãos internos, redução da reprodução e do crescimento e até mesmo a morte (Piló et al., 2015; Amorin et al., 2020). Os autores ainda sugerem que a presença de metais traços na comunidade bentônica pode afetar a cadeia alimentar, pois esses organismos são uma importante fonte de alimento para outros animais aquáticos, como peixes e crustáceos. Como resultado, os efeitos da contaminação por metais pesados na comunidade bentônica podem se estender a todo o ecossistema aquático e, eventualmente, afetar a saúde humana.

Por fim, destaca-se que as comunidades bentônicas de macroinvertebrados consistem em um dos bioindicadores mais eficazes da saúde ambiental, sua importância no ecossistema ocorre devido a estes organismos serem fonte primária de alimento para muitos peixes, aves e mamíferos, além de influenciar na estabilidade dos sedimentos e a composição geoquímica.

6 MATERIAL E MÉTODOS

6.1 Área de Estudo

O sistema estuarino de Santos é um dos maiores do Brasil e está localizado na costa do estado de São Paulo, na região sudeste do Brasil. Ele é formado pela desembocadura dos rios Cubatão, dos Meninos, Quilombo, São Jorge e outros pequenos afluentes, que

deságuam no Oceano Atlântico; está inserido na Região Metropolitana da Baixada Santista, e é composto por nove municípios, sendo Santos e São Vicente os mais populosos (Muto et al., 2014).

Esse sistema estuarino é considerado uma importante área de reprodução e alimentação para uma grande variedade de espécies marinhas, incluindo peixes, crustáceos, moluscos e comunidade bentônica em geral. Além disso, o estuário de Santos é um importante corredor de migração de aves, como as garças e os maçaricos (Hortellani et al., 2008).

A região apresenta clima quente e úmido, com uma estação chuvosa que vai de outubro a abril, com índice mensal superior a 170 mm, e um período de secas que se prolongam de maio a setembro. A temperatura média anual é superior a 20° C e a pluviosidade é elevada, variando entre 2.000 a 2.500 mm (CETESB, 2001). Os ventos predominantes são de sudeste e escala decrescente de frequência relativa de sul e sudeste (SABESP, 1997).

No entanto, a região enfrenta desafios ambientais, devido à sua localização em uma das áreas mais urbanizadas do Brasil (Figura 3). A cidade de Santos é a maior do litoral paulista e está localizada próxima ao estuário. As atividades humanas na região, como a urbanização, a industrialização, a navegação e a pesca, podem afetar a qualidade da água e a biodiversidade do estuário.



Figura 3- Detalhe das palafitas ao longo do sistema estuarino de Santos. Fonte: A autora

Através do monitoramento ambiental realizado pela CETESB (2009) constatou-se baixos índices de qualidade das águas do Sistema Estuarino de Santos, sendo verificados: Depleção de Oxigênio Dissolvido (OD); Incremento de nutrientes (compostos de Nitrogênio e Fósforo) e de matéria orgânica (Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO); e, ainda, presença de micro-organismos indicadores de poluição fecal (Coliformes Termotolerantes).

Atualmente, essa área abriga o complexo industrial de Cubatão, uma das mais significativas áreas industriais petroquímicas e metalúrgicas do Brasil e o Porto de Santos, o maior porto industrial da América Latina (Moreira e Bessa, 2014). Essa situação aumenta as possibilidades de poluição ambiental, e, dentre as diferentes fontes pontuais e difusas, destaca-se o emissário submarino de Santos (Figura 4), que recebe efluentes industriais, portuários e domésticos dos municípios de Santos e São Vicente, que passam previamente por um condicionamento até serem lançados na Baía de Santos (Abessa et al., 2005). Ao longo do SES existem 8 emissários submarinos, sendo estes locais para a destinação final de esgotos sanitários no meio marinho, objetivando o afastamento da costa, além de, devido a alta capacidade de depuração do oceano, em função do alto volume de água estes contaminantes dissolvidos ao longo do oceano. A seguir serão apresentados a localização dos emissários submarinos ao longo da baixada santista. (CETESB,2023)



Figura 4- Pontos de localização dos emissários submarinos da baixada santista- FONTE: Cetesb

Para lidar com esses desafios, o governo e outras organizações têm implementado medidas de conservação, como a criação de unidades de conservação, a recuperação de áreas degradadas, a redução da poluição e a promoção de atividades econômicas sustentáveis. Essas iniciativas visam proteger a biodiversidade do estuário e garantir que ele continue sendo uma importante fonte de recursos naturais para a região.

Os pontos amostrais foram selecionados de forma a contemplar todo Canal de Santos (Figura 5), localizado no SES, desde áreas mais internas do estuário até o Oceano. Nota-se que os pontos 29 e 30 estão localizados próximos ao emissário submarino, considerando a possibilidade de confirmação de influência deste nas análises realizadas na área.

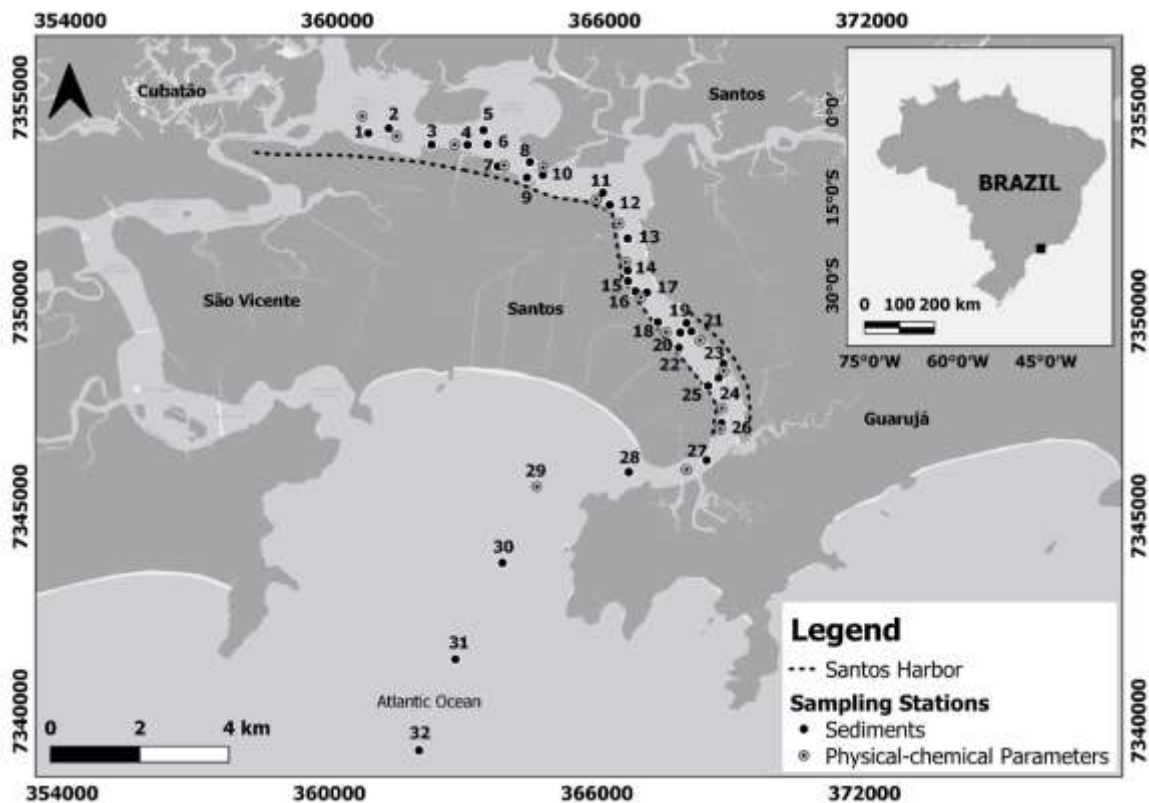


Figura 5 – Mapa de localização da área de estudo, contendo os pontos amostrais de sedimentos, localizados no Canal de Santos- SP.

6.2 Coleta e análises

As coletas de sedimento no primeiro monitoramento realizado em abril/maio de 2019, com dias de sol intenso, sem chuva nas 24 horas que antecedeu a presente coleta. Nesta foram coletadas 32 amostras ao longo do Canal de Santos, priorizando pontos desde a parte mais interna do canal, sendo estes próximos a locais de interesse como por

exemplo Cutabão, grande polo industrial de São Paulo, até a área de saída do canal, sendo estes 06 pontos em uma possível zona de drenagem do sistema estuariano de Santos.

O objetivo do monitoramento realizado em abril/maio de 2019 foi caracterização do Canal de Santos, buscando identificar desde

As coletas de sedimento para macrofauna bentônica foram feitas com o auxílio do busca fundo Van veen de volume aproximado de 5 litros. Em cada ponto amostrado foram coletadas três réplicas. Os parâmetros in situ foram aferidos com o uso de uma garrafa de van dorn que capturou a água do fundo de cada ponto para em seguida ser analisado com uma sonda multiparâmetros da marca Horiba U50. O sensor já havia sido previamente calibrado com um padrão para cada parâmetro, sendo que o pH foi calibrado com três padrões – nas faixas 4.0, 7.0 e 9.0.

Cada réplica coletada foi inserida em sacos plásticos grandes e de espessura resistente previamente identificados. Todas as amostras foram lacradas de modo a evitar a perda do material, sendo que cada triplicata era lacrada conjuntamente. Em seguida, à temperatura ambiente, os sacos lacrados eram acondicionados em bandejas de pescador, de modo que cada bandeja comportava até três triplicatas, ou seja, nove amostras. Nenhuma amostra foi compactada por outras de modo a preservar a integridade dos organismos presentes.

A etapa de lavagem e fixação com uso do formol foi realizada na marina logo após o esforço amostral na embarcação. Foi dada preferência às amostras coletadas primeiro de forma a não exceder o tempo máximo pós coleta estabelecido nos protocolos. Primeiro era rompido o lacre do saco plástico, despejada a amostra sobre uma rede de malha de 0,5mm e lavada com água até todo o excesso de sedimento ser retirado. Em seguida, o material restante era acondicionado em potes plásticos de 0,5 a 1,0kg, dependendo do volume residual, para a aplicação do formol de concentração 8 a 10%. A quantidade de formol usada era apenas o suficiente para o cobrimento total da amostra.

Cada pote plástico foi identificado com o número do ponto de coleta e sua réplica correspondente tanto na tampa, como em uma etiqueta de papel vegetal presente no interior do recipiente. Após todas as amostras terem sido lavadas e fixadas foram guardadas em caixas plásticas abertas em temperatura ambiente, abrigadas do sol e em local arejado. O transporte do material para a Universidade Federal Fluminense foi feito de carro.



Figura 6- Detalhe da sonda Horiba U50 para verificação das variáveis físico-químicas. Fonte: autora



Figura 7- Detalhe da amostra coletada utilizando van veen para monitoramento de metais. Fonte: autora



Figura 8- Detalhe das amostras de macrofauna bentônica e metais. Fonte: autora



Figura 9- Detalhe do sensor para aferir as variáveis físico-químicas. Fonte:autora



Figura 10- Detalhe das identificações para armazenamento das amostras. Fonte: Autora



Figura 11: Amostra de macrofauna bentônica sendo lavada em campo, com uso da água do próprio estuário. Fonte: Autora



Figura 12- Amostras lavadas com auxílio de rede. Fonte: Autora



Figura 13- Amostras lavadas preservadas em formol para posterior análise. Fonte: Autora

6.2.1 Preparação das amostras de macrofauna bentônica e análise

A etapa da lavagem e fixação com uso do formol foi realizada em terra logo após o esforço amostral na embarcação. As amostras foram lavadas em até no máximo um dia após a coleta. Primeiro era rompido o lacre do saco plástico, despejada a amostra sobre uma rede de malha de 0,5 mm e lavada com água do próprio estuário até todo o excesso de sedimento ser retirado – principalmente partículas finas como silte e argila. Em seguida, o material restante era acondicionado em potes plásticos de 0,5 a 1,0kg, dependendo do volume residual, para a aplicação do formol de concentração 8 a 10%. A quantidade de formol usada era apenas o suficiente para o cobrimento total da amostra. Cada pote plástico foi identificado com o número do ponto de coleta e sua réplica correspondente, assim como a data da campanha e o local do estudo. Após todas as amostras terem sido lavadas e fixadas foram guardadas em caixas plásticas abertas

em temperatura ambiente, abrigadas do sol e em local arejado até a análise em bancada.

Em laboratório, a triagem foi realizada sem o uso de corantes, com o auxílio de lupa binocular e os táxons separados por filo e armazenados em frascos transparentes de 5, 10 ou 100 ml com tampa rosca e batoque identificados tanto com a etiqueta em papel vegetal na parte interna como também com etiqueta externa. Antes de cada triagem a amostra era submetida a mais uma lavagem em peneira de 0,5 mm para retirada do formol excedente. Após a triagem de todas as amostras os frascos foram armazenados até a etapa da identificação dos organismos – também feita predominantemente com a lupa e, em alguns casos, com auxílio do microscópio óptico. Os espécimes foram identificados até o menor nível taxonômico possível através do auxílio de chaves de identificação (AMARAL; NONATO, 1996, 2006; MELO, 1996, 1999; RIOS, 2009; SEREJO, 2004) .



Figura 14- Detalhe da triagem de macrofauna bentônica



Figura 15- Detalhe Lupa e pinça para identificação dos organismos bentônicos



Figura 16- Detalhe de organism da família Cirratulidae



Figura 17- Amostras separadas em placa de petri para identificação

6.3 Índice de Geoacumulação (IGEO)

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

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

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

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

O Igeo é expresso da seguinte forma:

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

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

6.4 Estatística

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

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

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

7 CONCLUSÃO

O SES apresentou resultados de um ambiente que vem sofrendo degradação pela ação antropogênica. Em suas características geoquímica observou-se predominância da classe de tamanho de grão mais fino (por exemplo, silte e argila) em cada ponto interno de amostragem (p1-p15). As estações de amostragem mais externas (p16-p32) registraram uma leve tendência de aumento do tamanho de grão, provavelmente refletindo os fluxos mais fortes resultantes do afilamento resultante do estreitamento do canal e aumento da hidrodinâmica típica de áreas abertas.

O teor de matéria orgânica do sedimento, por outro lado, apresentou uma leve tendência de incremento em direção à água do mar, sendo um resultado que vai contra as expectativas, pois é esperado que águas estuarinas mais abrigadas apresentem maiores teores de matéria orgânica devido à elevada produtividade e baixa hidrodinâmica, o que permite a sua acumulação. Por outro lado, as condições físico-químicas da água podem contribuir para o acúmulo de matéria orgânica no estrato sedimentar. Segundo alguns autores, sob a influência de forças microscópicas que estão ligadas à carga superficial das partículas (van Leussen, 1988; Gregory, 2005), estas passam pelo processo de floculação, produzindo flocos, que podem ser grandes em volume e tamanho, ganhando peso e finalmente se depositando no fundo estuarino. Outra importante característica que pode justificar essa situação análoga é a presença de um emissário submarino próximo aos pontos mais externos do canal.

Além disso, verificou-se a partir dos testes estatísticos, que a Matéria orgânica, possui influência de forma direta tanto na riqueza quanto na abundância da macrofauna

bentônica, consequência de sua degradação que leva a redução de oxigênio, tornando o ambiente anóxico.

Já com relação aos metais, o Cu que é um metal muito utilizada em tintas anti incrustantes de navios, influenciou de forma direta na redução da riqueza da macrofauna bentônica, o que será explicado pelo fato de ser altamente tóxico para determinadas espécies e não para toda comunidade desses organismos.

Os elementos Cd, Ni, Pb apresentaram relação direta com a matéria orgânica, onde suas maiores concentrações foram verificadas na parte interna do SES, já Cu e Zn não apresentaram relação com a MO, apresentando crescimento em direção ao oceano. Além do Cu o Zn é um metal estabilizador das tintas antiincrustantes o que pode explicar as concentrações mais elevadas desses elementos ao longo do canal portuário.

Muitos estudos ainda são necessários para compreender a dinâmica desse sistema tão complexo e de grande importância social, econômica e ambiental.

8 REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants: developments, visual and analytical diagnosis.** New York: Gustav Fischer Verlag Jena, 741 p, 1992.
- BEVILACQUA, J.E., et al. **Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo.** *Química Nova*, 32:26-33, 2009.
- BHATTI SS., et al. **Comparative analysis of tissue compartmentalized heavy metal uptake by common forage crop: a field experiment.** *Catena* 160:185–193, 2018.
- BÍCEGO, M.C., et al. **Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin* 52, 1804–1816, 2006.
- BIONDI, C. M., et al. **Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco.** *R Brasileira Ci. Solo*, 35, p 1057 – 1066, 2011.
- BLAIR, T.C. & MCPHERSON, J.G. **Grain-size and textural classification of coarse sedimentary particles.** *Journal of Sedimentary Research* 69, 6–19, 1999.
- BLOTT, S. & PYE, K.. **GRADISTAT: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments.** *Earth Surface Processes and Landforms*. 26. 1237 - 1248. 10.1002/esp.261, 2001.
- BORRELY, S.I., et al. **Metals, trace elements and ecotoxicity in sediments of the Cubatão River, Brazil.** *Ecotoxicol. and Environ. Contam.* 13. 49-61, 2018.
- BOTELLO, A. V., et al. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico.** *Marine Pollution Bulletin*, 36, 554–558, 1998.
- BRADY, J.P., et al. **Temporal trends and bioavailability assessment of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia.** *Mar. Pollut. Bull.* 89 (1), 464–472, 2014.
- BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L.; BONETTI-FILHO, J. **Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System – Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*. 2000. 40(2), 165–173.

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

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

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

BURTON JR G.A. **Sediment quality criteria in use around the world.** Limnology;3:65–76, 2002.

BURUAEM, L. M., ABESSA, D. M. S. **Water toxicity assessment of Santos Bay under different climate conditions.** Ecotoxicol. Environ. Contam., v 9, n 1, 2014.

BYRNE P., REID I., WOOD P.J. **Sediment geochemistry of streams draining abandoned lead/zinc mines in central Wales: the Afon Twymyn.** J Soils Sediment 10:683–697, 2010.

CAEIRO, S., et al. **Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach.** Ecol. Indic. 5, 151–169, 2005.

CAI, Q. Y., et al. **Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants.** Chemosphere, v. 68, p. 1751–1762, 2007.

CANÇADO, R. D. **Mieloma Múltiplo e Anemia.** Rev. Bras. Hematol. Hemoter. São Paulo, SP, v. 29, n. 1, 2007.

CARDOSO, F.D., DAUNER, A.L., MARTINS C.C. **A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary.** Environ. Pollut., 214, pp. 219-229, 2016.

CARRAPATOSO, I. et al. **Dermatite endógena induzida pela ingestão de níquel . A propósito de dois casos clínicos.** p. 261–270, 2004.

CASTRO, S. M.; ALMEIDA, J. R.. **Dragagem e conflitos ambientais em portos clássicos e modernos: uma revisão.** Revista Sociedade & Natureza, Uberlândia, ano 24 n. 3, p. 519-534, set/dez 2012.

CARUSO, M.S.F., ALABURDA, J. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo(a)pireno: uma revisão** Revista do Instituto Adolfo Lutz, 67, pp. 1-27, 2008.

CHAKRABORTY, P., et al. **Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India — an assessment.** Mar. Pollut. Bull. 78, 15–25, 2014.

CHEN, J., & CHEN, S. **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat.** Food Chemistry, 90(3), 461– 469, 2005.

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

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

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

CIAGRO Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas 2021.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- FERNÁNDEZ-CADENA, J.C., et al. **Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America.** Mar. Pollut. Bull. 82, 221–226, 2014.
- FERREIRA, T. O., et al. **Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate.** Geoderma. v. 142, p. 36-46, 2007.
- FERREIRA, T. O., et al. **Spatial patterns of soil attributes and componentes in a mangrove system in Southeast Brazil (São Paulo).** J Soils Sediments. v. 10, p. 995–1006, 2010.
- FERREIRA, M.S., et al. **Trace metal contamination in mussel *Perna perna* from brazilian coast** Ciência Rural, 43 (6), 2013.
- FONSECA E.M., et al. **Bioavailability of Heavy Metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro (Brazil).** Journal of Coastal Research. 56, 802-806, 2009.
- FONSECA, E. M., et al. **Bioavailability Of Pollutants In Bacterial Communities Of Rodrigo De Freitas Lagoon – Rio De Janeiro, Brazil.** Brazilian Journal of Microbiology Online, v. 45, p. 953-962, 2014.
- FONSECA, E.M., et al. **Study of pollutant distribution in the Guaxindiba Estuarine System; SE Brazil.** Marine Pollution Bulletin, v. 82, p. 45-54, 2014.
- FREITAS, P.S., et al. **Padrão FísicoQuímico da Água de Abastecimento Público da Região de Campinas.** Rev. Inst. Adolfo Lutz, Inst. Adolfo Lutz. 61, 51-58, 2002.
- FUNDAÇÃO RICARDO FRANCO. **Estudo de Impacto Ambiental para a obras de Dragagem de aprofundamento do canal de navegação, bacias de evolução e berços de atracação do Porto Organizado de Santos.** 2004.
- FUNO, I. C., et al. **Influência da salinidade sobre a sobrevivência e crescimento de *Crassostrea gasar*.** Bol. do Inst. Pesca, 41, pp. 837-847, 2015.
- FURLAN, É.F., et al. **Estabilidade físico-química e mercado do mexilhão (*Perna perna*) cultivado em Ubatuba –SP.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 27(3): 516-523, 2007.

GAO, X.; CHEN, S. **Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 80(1), 95-102, 2008.

GARAGNANI, Celso. **Uso da água na Indústria uma experiência com um novo sistema de gestão.** Junho 1999.

GARCIA, V.S.G., et al. **Avaliação da toxicidade em sedimento do rio Cubatão-SP.** Rev. O Mundo da Saúde, São Paulo - 38 (1): págs 56-65, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

- GRAHAM M., et al.. **A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland** Estuar. Coast. Shelf Sci.,52, pp.375-380, 2001.
- GU, Y. G.; LIN, Q.; YU, Z. L.; WANG, X. N.; KE, C. L.; NING, J. J. **Speciation and risk of heavy metals in sediments and human health implications of heavy metals in edible nekton in Beibu Gulf, China: a case study of Qinzhou Bay.** Mar. Pollut. Bull., v. 101, n. 2, p. 852–859, 2015
- HARARI, J.; FRANÇA, C.A.S. & CAMARGO, R. **Climatology and Hydrography of Santos Estuary.** In: Ramiro N.R.; Baretta, J. & Mateus, M. (eds.) Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America. IST Press, Lisboa. 603 p, 2008.
- HATJE, V.; BARROS, F. **Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios.** Marine Pollution Bulletin. 64: 2603–2614, 2012.
- HORTELLANI, M, et al. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente.** Quimica Nova, v. 31, n. 1, p.10-19, 2008.
- HOSOI, M., et al. **Effect of salinity change on free amino acid content in Pacific oyster** Fish. Sci., 69, pp. 395-400, 2003.
- IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo.** 2 volumes. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, v. 1, 126p, 1981.
- ISLAM, M.S., et al. **Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country.** Ecol. Indic. 48, 282–291, 2015.
- IRWIN, R.J.,et al. **Environmental contaminants encyclopedia: zinc entry.** National Park Service, Water Resources Division. Fort Collins, CO, 1997.
- JAHAN S. e STREZOV V. **Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators.** Scientific Reports 9:1416, 2019.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- MACHADO, de S., et al. **Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity.** *Sci. Total Environ.* 541, 268–281, 2016.
- MAIOLI, O. L., et al. **Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems.** *Continental Shelf Research*, 31(10), 1116-1127, 2011.
- MANZONI, G.C. **Cultivo de mexilhões Perna perna: evolução da atividade no Brasil e avaliação econômica da realidade de Santa Catarina.** UNESP. Tese (Doutorado em Aquicultura) – Centro de Aquicultura – Universidade Estadual Paulista. 264 p., 2005.
- MARCUS, S. **Toxicity, lead.** *eMed. J.* Jun 4; 2 (6):7, 2001.
- MARTINO, M., et al. **Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK.** *Mar. Chem.* 77: 171-186, 2002.
- MARTINS, C.A.S., et al. **A Dinâmica de metais-traço no solo.** *Rv. Bras. Agrociência*, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, jul-set, 2011.
- MARTINS, C.C., et al. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em um grande litoral industrial da América do Sul área (Estuário de Santos, Sudeste do Brasil): fontes e história deposicional.** *Mar. Pollut.*, 2011.
- MASLENNIKOVA, S., LARINA, N. & LARIN, S. **The effect of sediment grain size on heavy metal content.** *Lakes Reservoirs and Ponds.* 6: 43-54, 2012.
- MASUDA, L. S. M.; MOSER, G. A. O., BARRERA-ALBA, J. J. **Varição temporal do fitoplâncton no canal estuarino de Santos (SP).** *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v. 15, n. 1, p. 79-93, 2011.
- MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M.C. **Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil.** *Marine Pollution Bulletin* (49) 761–769, 2004.
- MEIRE, R.O., AZEVEDO A., TORRES, J.P.M. **Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos.** *Oecol Brasil* 11(2):188-20, 2007.

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

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

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

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

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

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

MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., e GIBBS, B. F. **On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil contaminated soil**. Environ. Progress. 18(1): 50–54, 1999.

NAGAJYOTI, P.C., LEE, K.D., SREEKANTH, T.V.M. **Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review**. Environ Chem Lett 8(3): 199–216, 2010.

NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND (NAVFAC). **Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities. Part 1: overview of metals bioavailability**. NAVFAC. User's Guide UG-2041-ENV. Washington, DC: U. S. Navy and Marine Corps, 2000.

NEFF, J.M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: effect of contaminants from oil well produced water**.2002.

NIENCHESKI, L.F. et al. **Background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the Southern area of Patos Lagoon.** J. Coast. Res. 39: 1040-1043, 2004.

NISHIGIMA, F.N. & WEBER, R. & BICEGO, M.. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéa, SP, Brazil.** Mar. Pollut. Bull.. 42. 11064-11072, 2001.

NOAA. **Screening Quick Reference Tables. National Oceanic and Atmospheric Administration.** Available from:http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf, 2012.

NORIEGA, C., et al. **Spatial and temporal variability of CO₂ fluxes in tropical estuarine systems near areas of high population density in Brazil.** Regional Environmental Change , v. 15, p. 619-630, 2014.

NOTAR, M., LESKOVSEK, H., FAGANELI, J.. **Composição, Distribuição e Fontes de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Sedimentos do Golfo de Trieste, Norte do Mar Adriático.** Mar. Pollut. Touro. 42, 36, 2001

ODUM, E.P. e BARRETT, G.W. **Fundamentos de Ecologia.** 5ª ed. São Paulo: Cengage Learning. 612p., 2008.

OLIVEIRA, M.R. L.; RUBINGER, M.M.M.; De BELLIS, V.M. **Transition Metal Chemistry.** 28, 455-459, 2003.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Reynolds, K.A., 2010. **Evolving Risk Assessment of Arsenic Contamination in Groundwater.** Water Conditioning & Purification. On Tap, 31-32

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

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

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

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

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

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

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

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. **Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid**. Journal of chromatography. A, v. 1148, n. 2, p. 219-227, 2007.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. **Heavy Metals Toxicity and the Environment.** *EXS 2012*, 101, 133–164.

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

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

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia.** São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

U.S. EPA. **“Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils”** Revision 2. Washington, DC, 1996.

USFDA. **Food and drug administration. Guidance document for arsenic, chromium, nickel in shellfish.** Washington, DC: DHHS/PHS/FDA/CFSAN/Office of Sea Food. 1993.

USMAN, A. R. A.; ALKREDA, R. S.; AL-WABEL, M. I. **Heavy metal contamination in sediments and mangroves from the coast of Red Sea: *Avicennia marina* as potential metal bioaccumulator.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.97, p. 263-270, 2013.

VELUSAMY, A.; SATHEESH KUMAR, P.; RAM, A.; CHINNADURAI, S. **Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 81, n. 1, p. 218–224, 2014.

VINHAL-FREITAS, I. C.; RODRIGUES, M. B. **Fixação biológica do nitrogênio na cultura do milho.** *Agropecuária Técnica*, v. 31, n. 2, p. 143–154, 2010.

VIRGA, R. H. P., GERALDO, L.P., SANTOS, F. H., **Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis.** *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, 27(4): 779-785, 2007.

VOGUEL, A.I. **Análise química quantitativa.** 6º Ed. Rio de Janeiro: LTC 462 p, 2002.

YAGUB, M.T., SEN, T.K., AFROZE, S. H.M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review.** *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, pp. 172-184, 2014.

YAN, Z., et al. **Phosphorus accumulates faster than nitrogen globally in freshwater ecosystems under anthropogenic impacts.** *Ecology Letters*. 19. 10.1111/ele.12658, 2016.

YANG, Z., et al. **Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension.** *Environmental Pollution* 155, 366–374, 2008.

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

Wang, P., Sun, G., Jia, Y., Meharg, A. A., & Zhu, Y. (2014). **A review on completing arsenic biogeochemical cycle: microbial volatilization of arsines in environment.** *Journal of Environmental Sciences*, 26(2), 371-381.

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

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

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

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

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

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

9 ARTIGOS SUBMETIDOS

ARTIGO 1

Assessment of sediment quality through multiple geochemical proxies in a heavily industrialized harbor area in South America, Santos Estuarine Channel, São Paulo, Brazil.

Jessica de Freitas Delgado, *Valquíria M. C. Aguiar, Leonardo S. Lima, José Antônio Baptista Neto, Estefan Monteiro da Fonseca

Departamento de Geologia Marinha/LAGEMAR – Universidade Federal Fluminense - Av. General

Milton Tavares de Souza s/n - 24210-340 - Gragoatá, Niterói, RJ, Brazil

*corresponding author: vaguiair@id.uff.br

<https://orcid.org/0000-0003-3259-2381>

Abstract

The aim of the present study was to evaluate bottom sediments quality in 32 stations at Santos Estuarine Channel, home to one of the main international ports in South America, and to the Cubatão industrial complex, the most important petrochemical and metallurgical area in Brazil. Sediment quality was approached through contamination (mCd), ecological (PEI, SQG-Q, PLI) and geoaccumulation (I_{geo}) indices. Phosphorus Enrichment Index (PEI) revealed phosphorus enrichment, with potential risk to biota regarding eutrophication effects. Index of geoaccumulation (I_{geo}) revealed accumulation of Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd and As, all reaching class 6 of contamination, pointing to extreme contamination. Contamination index revealed null to moderate contamination for most stations. Pollution Load Index (PLI) revealed no contamination, and Sediment Quality Guideline (SQG-Q) pointed to moderate impact, suggesting risk to benthic biota. The mud content of the samples did not correlate with arsenic, phosphorus and trace metals. Organic matter seemed to be the main carrier of these elements in the system.

Keywords: Trace metals; Arsenic; Santos Estuarine System; Contamination, Indices

Introduction

Harbor areas in urbanized coasts are often reported as impacted in environmental studies (Aguiar and Braga, 2007; Galkus et al., 2012; Lin et al., 2013; Aguiar et al., 2018; Aguiar et al., 2021). These impacts are caused by harbor activities themselves, such as dredging, shipping traffic, repairs and loadings but also by anthropogenic activities in the surroundings, such as the presence of industrial complexes, and by domestic inputs that come along with urbanization. Port activities are usually associated with the contamination of water bodies, as well as bottom sediments and biota (Buruaem et al., 2013).

Trace metal contamination is a concerning issue along urbanized coasts, since around 67% of the world's megacities (over 10 million inhabitants) live in these areas

(Zhou et al., 2019). Sediments act as a geological record for contaminants, integrating changes and conditions in a given period of time, and can act as sinks or sources for several substances, among which, metals, nutrients and organic contaminants (Pusceddu et al., 2009; Venturini et al., 2012; Abuchacra et al., 2015; Perina et al., 2018). River discharge, urban runoff, shipyard and shipping are among the main sources of metals to urbanized coastal waters, and once entering the water column, these elements ultimately settle at the bottom and become subjected to physicochemical changes that will drive their bioavailability (Choi et al., 2012). Sediment contamination by trace metals can generate severe deleterious effects for local biota and eventually reach humans, especially through seafood consumption (Vieira et al., 2021a, b)

The accumulation of macro nutrients such as nitrogen and phosphorus in bottom sediments is also a concerning issue in urbanized coasts, since it may cause eutrophication, affecting the local biogeochemistry and generating deleterious effects for biota, such as the increase of turbidity, hypoxia/anoxia, migration of demersal and benthic communities, changes in ecological structure and loss of biodiversity, among other consequences, including death (Borges et al., 2009; McQuatters-Gollop et al., 2009; Aguiar et al., 2011; Howarth et al., 2011). In urbanized areas phosphorus is considered the main driver of eutrophication due to high concentrations that reach coastal waters through anthropogenic inputs mainly composed by domestic effluents. In natural aquatic environments phosphorus concentrations are usually buffered in the interface between bottom sediments and the adjacent water column, being released or adsorbed according to biogeochemical demands a process that helps to regulate trophic status of the overlying water (Meng et al., 2014). However, the enrichment of coastal waters with this macronutrient can exceed the buffering capacity of the ecosystem causing the accumulation of phosphorus and leading to eutrophication (Rönspeiß et al., 2020).

The estuarine system of Santos has a long record of industrial contamination due to the industrial pole composed by the Cubatão industrial complex and the presence of the Santos Harbor, one of the main ports in Latin America (Bordon et al., 2011; Buruaem et al., 2012; Angeli et al., 2021). According to Hortellani et al. (2008) the innumerable and diverse industries in the estuarine region are composed by steel industries, oil refineries and chemical and petrochemical industries with potential to release a series of metals in their effluents, such as Cu, Mn, Ni, Zn, Cd, Pb and Hg. Eutrophication caused by excess of phosphorus was described in Santos Channel by (Aguiar and Braga, 2007). The mentioned authors also describe the presence of phosphate fertilizers industries in the

area, that, by the time of their study had already produced around 69 million tons of phosphogypsum stocked as giant piles outdoors.

The present study aims to evaluate the sediment quality of one of the most important port areas in South America, Santos Estuarine Channel. The use of contamination, ecological and enrichment indices applied to total phosphorus, trace metals and As, providing recent information on contamination levels of the system.

Materials and Methods

Santos Channel is part of the estuarine system of Santos and São Vicente, in the state of São Paulo, southeast Brazil. The area presents a hot, humid tropical climate and sediment deposition results from a wide net of freshwater discharge, including erosion from the rivers, and from the marine contribution, controlled by tidal currents (Buruaem et al., 2012). The harbor channel has an extension of 10 km and is approximately 300 m wide (Hortellani et al., 2008) and total depth varied between 5 (P1) and 17 m (P27). In Santos Bay (PP29-P32) depths varied between 13 and 17 m. A total of 32 stations was sampled (Fig 1) in Santos channel, including stations in the adjacent bay during the wet season of 2020. Bottom sediments were sampled with an inox Van Veen grab and samples were stored in identified plastic bags and immediately placed on ice. In the laboratory sediment samples were freeze-dried and aliquots were separated for the determination of arsenic (As) and metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr), total sedimentary phosphorus (TP), total organic carbon (TOC) and grain size analysis.

Total sedimentary phosphorus (TP) analysis followed the procedure described in Aspila et al. (1976), with pre combusted samples at 550°C, followed by determination through spectrophotometry (Grasshoff et al., 1999). Grain size analysis was performed through laser light scattering with a particle analyzer Malvern 2000[®] with a Hydro G unit. Previously to grain size measures, samples were treated to eliminate organic matter through loss on ignition (LOI) (Schumacher, 2002) and carbonates, with HCl 10% (v/v) (Suguio, 1973). Total Organic Carbon (TOC) was determined through oxidation with potassium dichromate according to the method by (EMBRAPA, 1997).

The determination of As and trace metals followed the method proposed by US EPA 3051a (USEPA, 1996). Sediment samples were previously homogenized with a mortar and pestle and 9 ml of HNO₃ and 3 ml of HCl were added to 0.5g of sample. Extraction proceeded in a Microwave 3000 Anton Paar[®]. After extraction samples were vacuum filtered with cellulose acetate membranes of 0.45µm. Arsenic and trace metals

(Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr) were determined through flame atomic absorption spectrometer (FAAS) in a Perkin Elmer AAnalyst 800®.

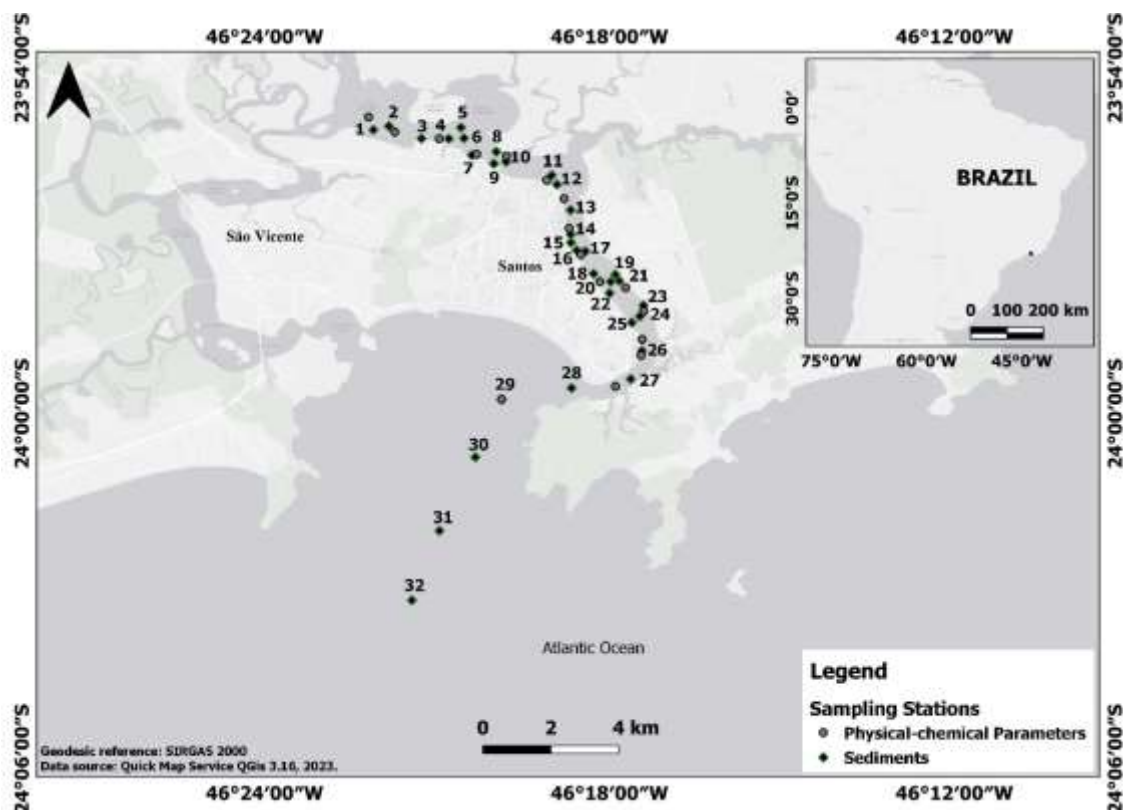


Figure 1: Santos/São Vicente Estuarine system with sampling stations at Santos Harbor Channel and Santos Bay.

Indices

The risk assessment concerning concentrations of trace metals in sediments and the subsequent classification of the study area was evaluated through environmental indices, divided into (i) Contamination Indices; (ii) Ecological Risk Indices and (iii) Background Enrichment Indices. The evaluation of phosphorus concentrations in bottom sediments was assessed through the phosphorus enrichment index (PEI) which is considered an ecological risk index.

Contamination Index

Modified Degree of Contamination- mC_d (Abraham and Parker, 2008)

Abraham and Parker (2008), modified the original degree of contamination (C_d) developed by Hakanson (1980), creating an index that aggregates all contaminants into a single value according to the following formula:

$$C_d = \sum_{i=1}^8 C_f^i$$

$$C_f^i = \frac{C_s^i}{C_n^i}$$

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

C_d is the degree of contamination; n is the number of determined elements; i is the i^{th} element; C_s^i is the metal measured concentration; C_n^i is the metal background concentration. The following values of mC_d guide the classification of the contamination level: $mC_d < 1.5$ – null to very low contamination; $1.5 < mC_d < 2$ – low contamination; $2 \leq mC_d < 4$ moderate contamination; $4 \leq mC_d < 8$ – high contamination; $8 \leq mC_d < 16$ – very high contamination; $16 \leq mC_d < 32$ – extremely high contamination; $mC_d \geq 32$ – ultra high contamination.

Ecological Risk Indices

Pollution Load Index –PLI (Tomlinson et al., 1980)

The PLI developed by Tomlinson et al. (1980), allows the comparison of pollution levels between different study areas and is calculated through a concentration factor of each metal regarding its background in the study area describing how many times the trace metal has exceed its background concentration. The index provides a summative indication of the toxicity level for trace metal in a given sample (Rahman et al., 2012; Gonçalves et al., 2013).

$$CF_{\text{metal}} = C_{\text{metal}} / C_{\text{BG}}$$

$$\text{Total PLI} = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

Where, CF_{metal} is the concentration factor, C_{metal} is the concentration of a given metal in the sample, C_{BG} is the background concentration of the corresponding metal. For each place or station, the PLI calculation considers all the n contaminants and varies from 0 – not polluted; to 10 – polluted.

Mean Sediment Quality Guideline Quotient-SQG-Q (Long and MacDonald, 1998)

The SQG-Q mixes all the contaminants, including PHAs and PCBs. It is calculated individually for each station.

$$\text{SQG} - \text{Q} = \frac{\sum_i^n \text{PEL}_i - Q_i}{n}$$

$$PEL_Q = \frac{[Contaminant]}{PEL}$$

PEL_Q is the probable effect level quotient.

[Contaminant] is the concentration of the trace metal.

PEL is the probable effect level for each contaminant.

SQG-Q can be interpreted as: SQG-Q ≤ 0.1-unimpacted; 0.1 < SQG-Q < 1 – moderate impact potential for observing adverse biological effect; SQG-Q ≥ 1 – highly impacted for observing adverse biological effects.

Phosphorus Enrichment Index (PEI)

Regarding phosphorus concentrations in bottom sediments, the phosphorus enrichment index (PEI) was used to assess ecological risk.

$$PEI = \frac{C_i}{C_s}$$

Where, C_i is the sedimentary TP concentration for each sample and C_s is the standard TP concentration (~19.4 μmol/g) established by the Department of Environmental and Energy (DOEE) (Mudroch and Azcue 1995, Riba et al. 2002). The Concentrations of TP above the established value are supposed to cause ecological risks, therefore, if PEI > 1 phosphorus concentrations may pose ecological threat to biota.

Background Enrichment Index

Index of Geoaccumulation -I_{geo} (Müller, 1986; Kim et al., 2018)

The I_{geo} developed by Müller (1986) considers different background values according to sediment grain size distribution and was developed for Cr, Cu, Zn and Pb. It is computed individually for each element in each station. Kim et al. (2018) modified the index to normalize metal concentrations with the mud content of the samples and the background values.

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{\frac{C_{sample}}{\%mud_{sample}}}{1.5 * \frac{C_{BG}}{\%mud_{BG}}} \right)$$

C_{sample} is the concentration of the given metal in the sample.

C_{BG} is the background concentration of a given metal in unpolluted sediments according to a list of regional backgrounds for different grain sizes. In the case of the present study the background values used in the calculation of I_{geo} were chosen from the results found by Luiz-Silva et al. (2008) obtained in a core of 260 cm from the Morrão river estuary, at the head of the Santos estuarine system.

Results are classified as: $I_{geo} < 0$ – background levels (class 0); $0 < I_{geo} < 1$ – Unpolluted (class 1); $1 < I_{geo} < 2$ – Lightly polluted (class 2); $2 < I_{geo} < 3$ – moderately polluted (class 3); $3 < I_{geo} < 4$ moderately to strongly polluted (class 4); $4 < I_{geo} < 5$ – strongly polluted (class 5); $I_{geo} > 5$ – Very strongly polluted (class 6).

Statistics

Data set was subjected to Spearman correlation ($p < 0.050$) and Principal Component Analysis, with the software Statistica 7.0.

Results and Discussion

The grain size results revealed the predominance of sand in Santos Estuarine Channel and Santos Bay (Fig. 2). Concentrations of mud reached values above 50% in a few stations, P2, P13, P20 and P29. The highest concentration of mud was registered at harbor channel (P13), with a value of 91.52%. Station P2, also in the harbor channel, presented a high content of mud, 86.04%, followed by P29 with 76.87% of mud in its grain size composition. The predominance of sand in most of the samples of the study area, suggested a low retention capacity for bottom sediments, concerning pollutants and nutrients.

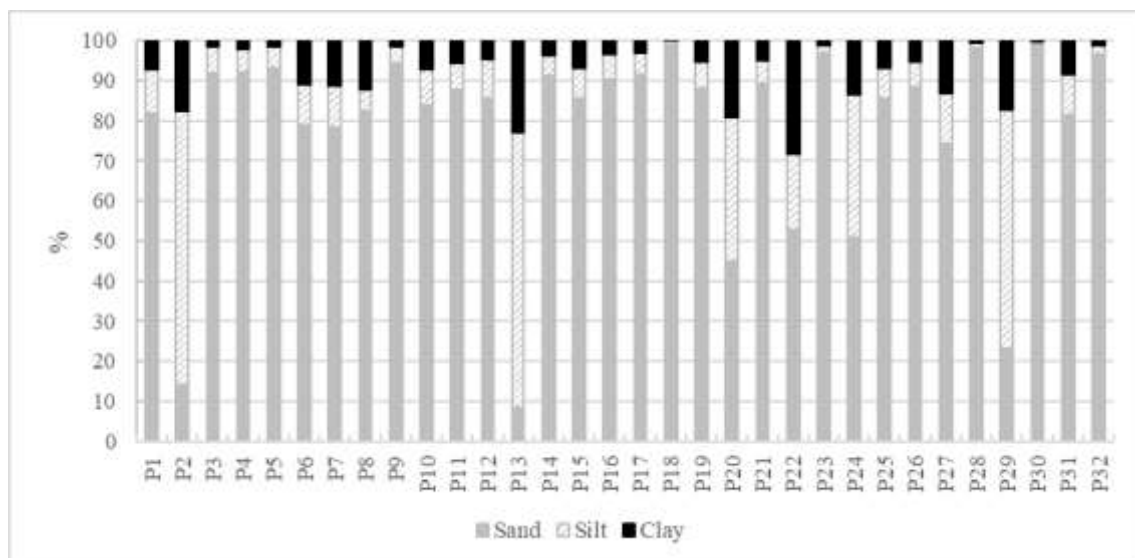


Figure 2: Grain size in Santos Estuarine Channel and Santos Bay.

Total organic carbon presented elevated concentrations, varying from 0.61 to 8.22% (Fig. 3), suggesting strong anthropogenic influence in the study area. Higher

concentrations were registered in the inner portion of the harbor channel, whereas the stations sampled from Santos Bay (P29 to P31) presented the lowest values. Organic matter can be a trace metal carrier in estuarine systems, and concentrations above 0.5% can account for most part of metal precipitation. A major fraction of terrestrial dissolved organic matter is composed by humic and fulvic acids which have a high capacity for metal complexation (Abuchacra et al., 2015). When entering the estuarine environment complexes of metal- organic matter suffer flocculation favoring the sedimentation of this material of terrestrial origin (Jokinen et al., 2020). High contents of sedimentary organic matter have been reported for the Santos Estuarine System by Luiz-Silva et al. (2008) and Buruaem et al. (2013) respectively, 9.8-15.4% and 0.13-16.22%. In a more recent study, Perina et al. (2018) have found TOC concentrations between 0.9-7.9% in tributaries from Santos/S. Vicente estuarine system, corroborating the results of the present study, and enhancing the hypothesis of severe anthropogenic loads in this area.

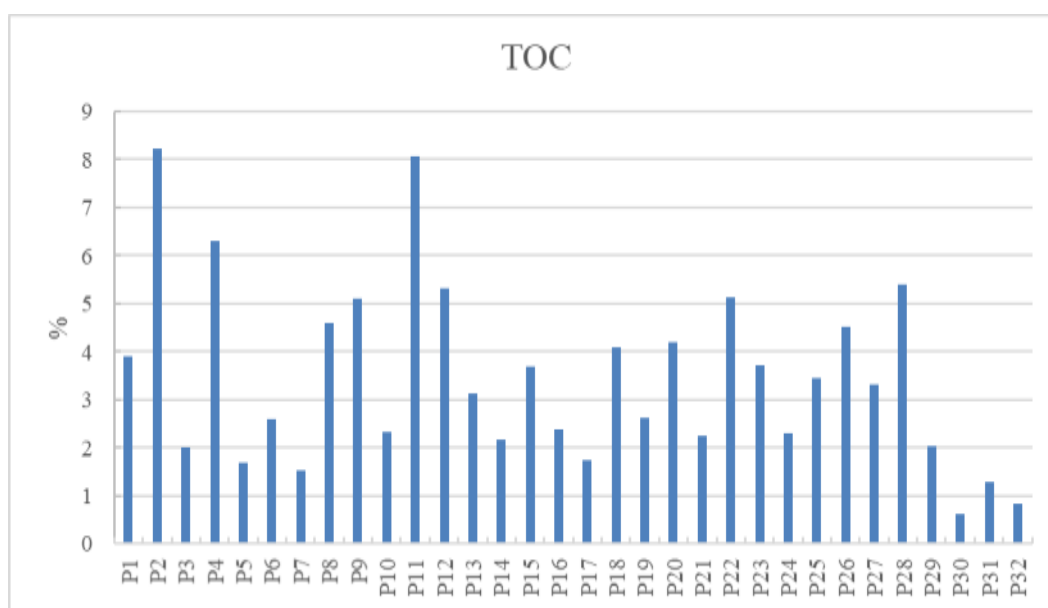


Figure 3: Concentrations of total organic carbon (TOC) in Santos Estuarine Channel and Santos Bay.

Concentrations of total phosphorus varied between 3.48 and 30.51 $\mu\text{mol/g}$ (Fig. 4), with the highest value registered at the head of the estuary (P1). Total phosphorus concentrations were lower in the stations located at Santos Bay (P30-P32), with values under 8 $\mu\text{mol/g}$. In a previous study at Santos Harbor Channel, Berbel et al. (2015) found TP concentrations between 3.80 and 74.11 $\mu\text{mol/g}$, higher than the values of the present study, what could be justified by the highest mud contents found by the mentioned authors. Concentrations of PT were also similar to the ones found by Aguiar et al. (2021), in the very polluted Niterói Harbor in Guanabara Bay, where values varied from 1.32 to

48.71 $\mu\text{mol/g}$ characterizing eutrophication. Phosphorus Enrichment Index (PEI) revealed ecological risk through eutrophication in the study area, with values >1 in several stations along the channel (Fig. 4). The lowest values of PEI were obtained for the stations located at Santos Bay. Results of $\text{PEI} > 1$ were also more frequently observed along Santos Harbor Channel than in Niterói Harbor (Aguiar et al., 2021), despite the fact that both are polluted coastal sites impacted by domestic and industrial effluents. Bottom sediments are considered natural depositories for phosphorus (Aguiar et al., 2021). Adsorption of phosphate by sediments occurs through both quick and slow adsorption processes (Meng et al., 2014) and is largely controlled by grain size through fine sediments (silt+clay). The increase of ionic strength caused by the increase of salinity can generate flocculation, and phosphate can be adsorbed by new aggregates and settle at the bottom. However, the increase of salinity also increases the competition of adsorption sites in sediments with other anions such as Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , Br^- , which can decrease the adsorption of phosphate (Meng et al., 2014). These processes account for the adsorption/desorption of phosphate in estuarine sediments, producing a buffering effect for phosphorus, driving the changes in the concentrations of this nutrient, and influencing the trophic status of pore and adjacent waters (Wang and Li, 2010; Li et al., 2012). The increase of salinity from the head of the estuary to Santos Bay may be responsible for the decrease of phosphate concentrations as well as PEI values in stations at Santos Bay (Fig. 4). The study of (Aguiar and Braga, 2007) showed the actual decrease of phosphorus concentrations in Santos Harbor Channel towards the bay as a function of the salinity gradient in the estuary, corroborating the results of the present study.

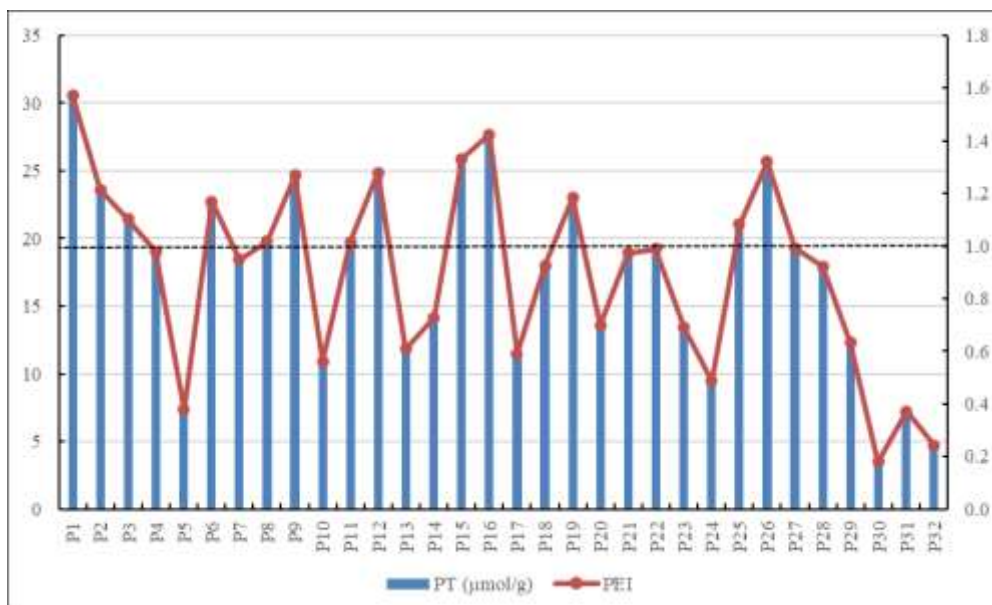


Figure 4: Concentrations of sedimentary total phosphorus (PT) and PEI (dashed line refers to PEI limit).

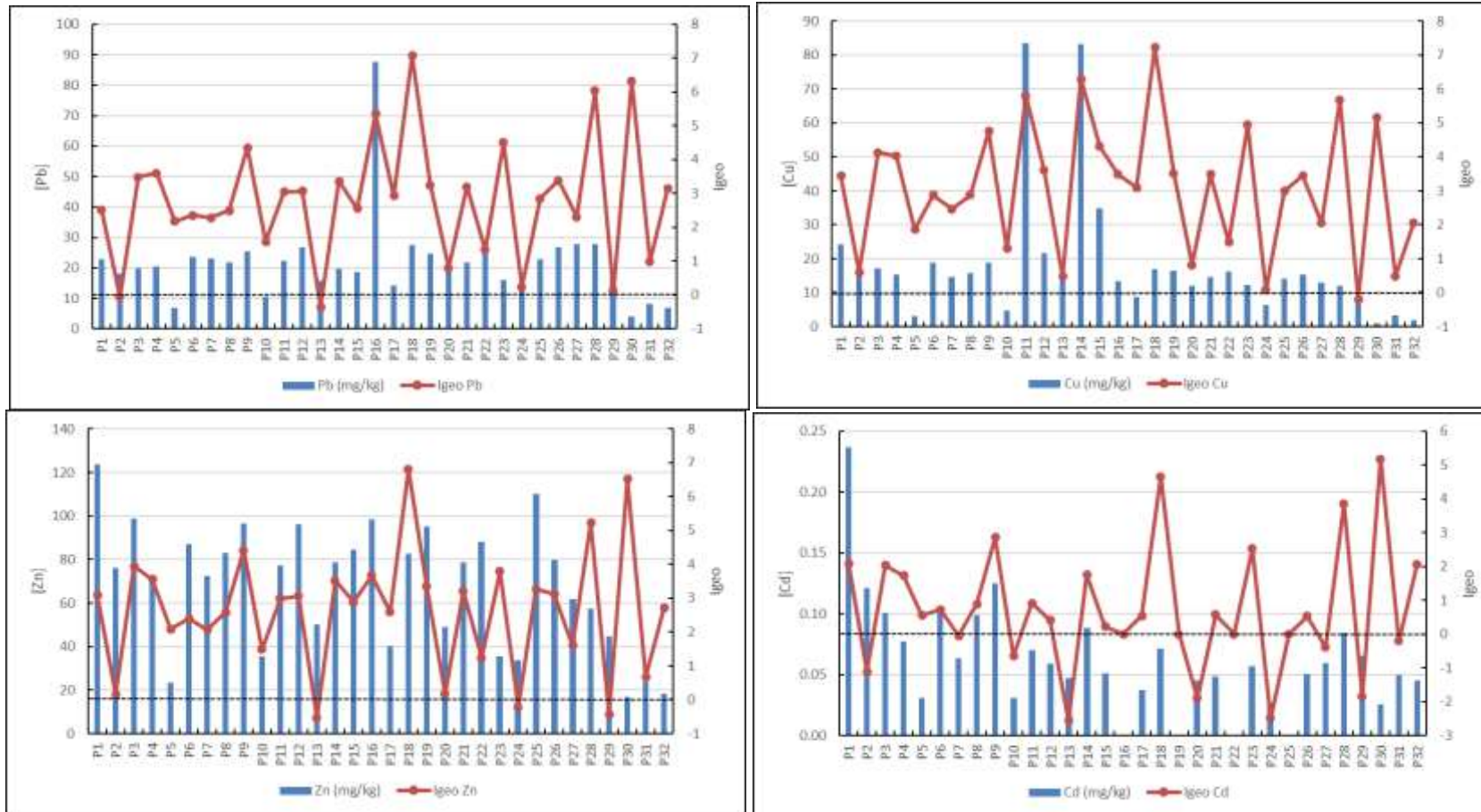
Trace metal and arsenic concentrations presented great variation along Santos Harbor Channel (Figs. 5 and 6). In common, all trace metals decreased their concentrations towards the bay. Nickel, zinc, chromium and cadmium did not surpass any of the guidelines presented in table 1. The index of geoaccumulation for the mentioned elements, however, revealed that their concentrations in the study area, are far from natural levels, with I_{geo} values suggesting strong levels of pollution. Values of I_{geo} between 3 and 4 already point to heavily contaminated sediments, and most stations presented I_{geo} values within this range, while others surpassed these values and reached up to 7, indicating extreme contamination. Stations P9, P18, P28 and P30 exhibited $I_{geo} > 4$ for Zn. Zinc is an element usually associated with anthropogenic input, and frequently close to its source. This metal can be associated to corrosion of ship hulls, mine tailings, fertilizers, wood preservatives (Callender and Rice, 2000; Cuncell et al., 2004; Dong et al., 2012; Aguiar et al., 2016). For Ni, most I_{geo} values were under 3, suggesting moderate to heavy contamination, and some stations in the lower portion of Santos Harbor Channel presented I_{geo} values that characterized extreme contamination (Fig. 6). Nickel is also present in fertilizers, metal plating and coating and fuel combustion (Aguiar et al., 2016), and results pointed to anthropogenic sources of this element in the study area. Chromium presented most I_{geo} values under 3, suggesting moderate contamination of the study area. A few stations reached geoaccumulation values higher than 5 and 6 for Cr, which corresponds to extreme contamination. Higher concentrations of Cd were registered in the upper portion of the estuarine channel (Fig. 5). Cadmium is considered a very toxic element for biota (Pradit et al., 2013; Stankovic et al., 2014) and, although its concentrations were all under the guidelines shown in table 1, a few I_{geo} values posed concern about the accumulation of this element in the study area, with values between 3 and 4 (P9, P23, P28), characterizing heavy contamination, and a few stations reaching I_{geo} values as high as 5 (P18, P30), pointing to extreme contamination, with values increasing towards Santos Bay.

Lead, arsenic and copper concentrations in Santos Channel surpassed the guidelines shown in table 1. For Pb, only station P16 (87.59 mg/kg) presented a concentration that surpassed TEL and ERL. Geoaccumulation values for Pb, however, increased towards the bay (Fig. 5), with most I_{geo} values between 3 and 4, suggesting heavy contamination and a few stations reaching I_{geo} values as high as 5 and 7,

suggesting extreme contamination. Higher concentrations of mud were registered at the lower portion of the Santos channel, what might have favored higher concentrations of Pb and consequently higher accumulation of this metal. Anthropogenic sources of Pb usually include batteries, pigments and paintings (Vanz et al., 2003).

Despite being an essential micronutrient for metabolic and respiratory processes for many marine species, Cu can become toxic if it surpasses threshold concentrations which is considered a great ecological concern (Pađan et al., 2021). Copper concentrations that surpassed TEL and ERL in Santos channel, were located between stations P6 and P18 (Fig. 5). The highest geaccumulation for Cu occurred in the middle of Santos Harbor Channel (Fig. 5), reaching values as high as 6 and 7, representing a very highly polluted environment. Copper is an element extensively used in anti fouling coatings for boats, pesticides, wood preservatives, diesel and fuel combustion, construction materials, among several other sources (Rice et al., 2002; Warnken et al., 2004; Aguiar et al., 2016). Its strong affinity with organic complexes in estuarine and marine areas is widely reported and higher concentrations of this element are expected to be found in organic rich environments under anthropogenic influence, which is the case of Santos Harbor Channel, that presented elevated concentrations of total organic matter. The toxicity of Cu depends on its speciation and bioavailability and is strongly influenced by organic matter. The range of Cu concentrations between its role as micronutrient or a pollutant is narrow, and the presence of organic ligands can reduce its bioavailability (De Palma et al., 2011; Pađan et al., 2021). In this sense, the retention and accumulation of Cu in bottom sediments of Santos channel is strongly favored by the high contents of TOC, however, mineralization of organic matter might as well become a source of this metal for the water column, depending on physicochemical conditions.

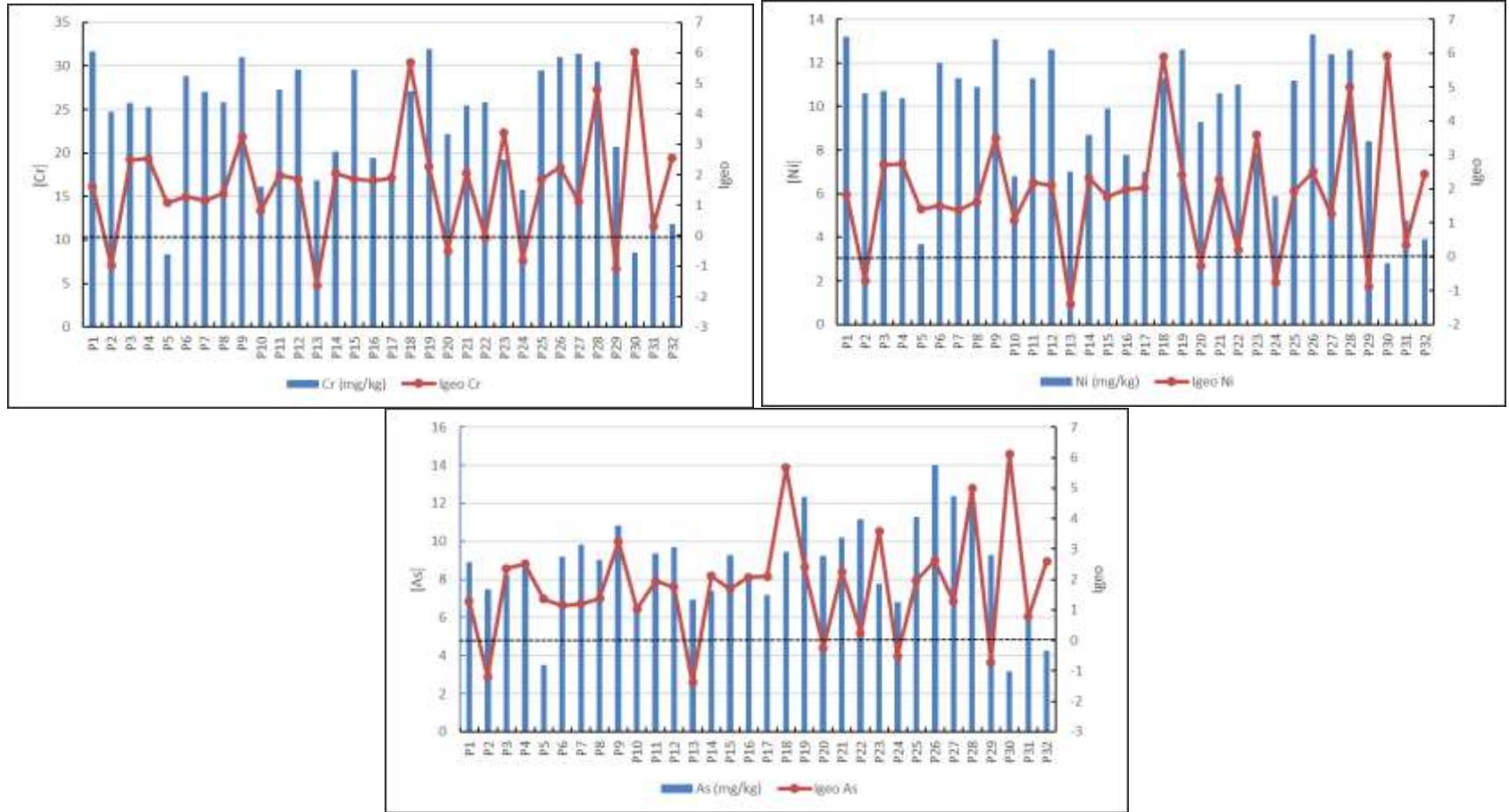
1



2
3
4
5

Figure 5: Concentrations of Pb, Cu, Zn and Cd and Geoaccumulation Index (I_{geo}) in the bottom sediments of Santos Harbor Channel and Santos Bay.

6



7
8
9

Figure 6: Concentrations of Cr, Ni and As and Geoaccumulation Index (Igeo) in the bottom sediments of Santos Harbor Channel and Santos Bay.

10 Arsenic is an element of great ecological concern due to its deleterious effects on
11 the biota (Weis and Weis, 1996; Fattorini et al., 2013; Hong et al., 2016). Arsenic has an
12 ubiquitous distribution on earth, associated with igneous and sedimentary rocks and can
13 be mobilized through volcanic, geothermal and microbial processes as well as through
14 the weathering of sedimentary rocks (Fattorini et al., 2013). It has a wide range of use in
15 industry and agricultural activities. Arsenic is used in paints, dyes, semiconductors, drugs
16 and widely used as wood preservative, especially in structures build in shallow water
17 estuarine environments (Weis and Weis, 1996; Pradit et al., 2013). Concentrations of As
18 in Santos Harbor Channel were concerning, since most of the stations presented values
19 higher than TEL and ERL (Tab. 1), suggesting risk to biota (Fig. 6). The highest
20 concentrations were registered between stations P19 and P28. The geoaccumulation index
21 revealed most of the stations lightly or moderately polluted (Fig. 6), and some results
22 even suggested natural levels of arsenic ($I_{geo} < 1$) in bottom sediments. A few stations,
23 however, presented extreme As contamination with I_{geo} values > 5 , most of them located
24 at the lower portion of Santos Harbor Channel (P18, P28, P30).

25

26
27

Table 1: Trace metal concentrations from previous and present studies in Santos Channel and other harbor areas, Threshold Effect Value (TEL), Probable Effect Value (PEL), Effect Range Low (ERL) and Effect Range Medium (ERM).

		As	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr	Cd
Aguiar et al. (2008)	Santos/S. Vicente Estuarine System	-	24-103	3.8-25	14-33	-	13-145	-
Hortellani et al. (2008)	Santos/S. Vicente Estuarine System	-	6-312	-	<2-204.8	1.3-44.2	<5-111.7	<0.5-0.98
Bordon et al. (2011)	Santos/S. Vicente Estuarine System	-	20.36-231.39	3.88-38.39	1.08-37.38	<2-23.61	8.10-41.35	0.04-0.34
Choi et al. (2012)	South Korean harbors		20-1,940	9.9-2,360	20.2-599	6.3-99.5	11-401	0.03-15.1
Buruagem et al. (2013)	Santos/S. Vicente Estuarine System	-	509.08-1,077.33	9.01-27.28	7.57-16.7	10.88-22.28	26.31-42.74	<0.6
Lin et al. (2013)	Southern Taiwan Harbor	4.9-20.8	71.5-3,860	6.4-1,170	13.1-99.2	-	16.7-1,170	0.5-4.6
Aguiar et al. (2016)	Guanabara Bay	-	23-698	18-423	18-287	11-41	18-297	-
Perina et al. (2018)	Santos/S. Vicente Estuarine System	1.5-10.9	18-7-118.8	1.1-25.8	20.3-63	3.8-23.1	9-53	0.1-0.3
Kim et al. (2019)	Santos/S. Vicente Estuarine System and Bertioga Channel	0.30-14.74	5.81-912.56	0.5-48.78	1.30-64.02	0.95-19.28	2.5-44.77	-
This study	Santos Channel	3.18-14	16.8-123.8	1.0-83.6	4.07-87.59	2.8-13.30	8.36-31.92	0.03-0.24
	<i>*TEL</i>	7.2	124	18.7	30.2	15.9	52.3	0.7
	<i>*PEL</i>	41.6	271	108	112	42.8	160	4.2
	<i>**ERL</i>	8.2	150	34	46.7	20.9	81	1.2
	<i>**ERM</i>	70	410	270	218	51.6	370	9.6

28
29
30

**Sediment Quality Guidelines* (MacDonald et al., 1996)

***Sediment Quality Guidelines* (NOAA, 1999)

The modified degree of contamination (mC_d) suggested null to low contamination all along Santos Channel and bay, except for stations P11 and P14 which revealed moderate contamination (Fig. 7). The pollution load index (PLI) corroborated the results of mC_d , pointing to very low contamination or no contamination at all (PLI=0) (Fig. 8). Sediment quality guidelines (SQG-Q) presented results slightly different from PLI and mC_d , revealing moderate impact at several stations (Fig. 9).

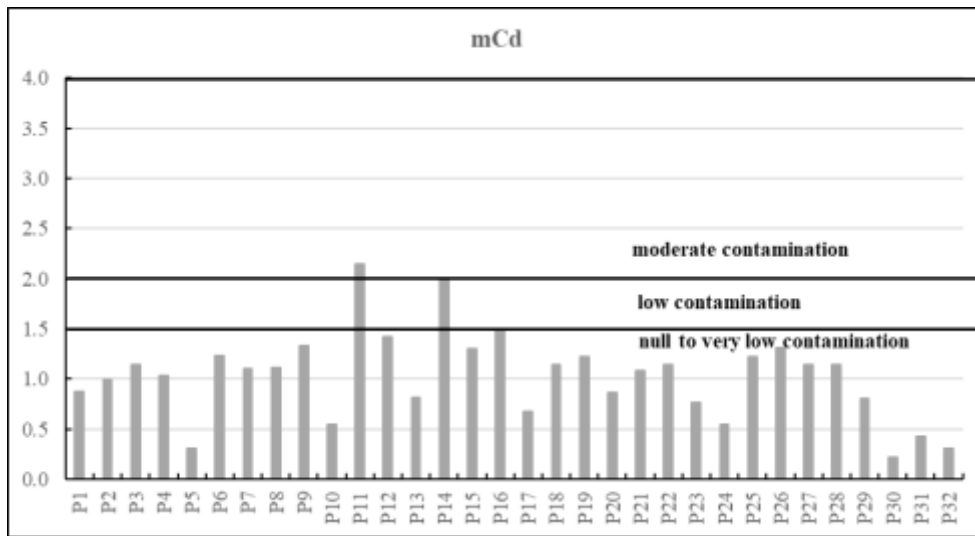


Figure 7: Modified Degree of Contamination for bottom sediments from Santos Channel and bay.

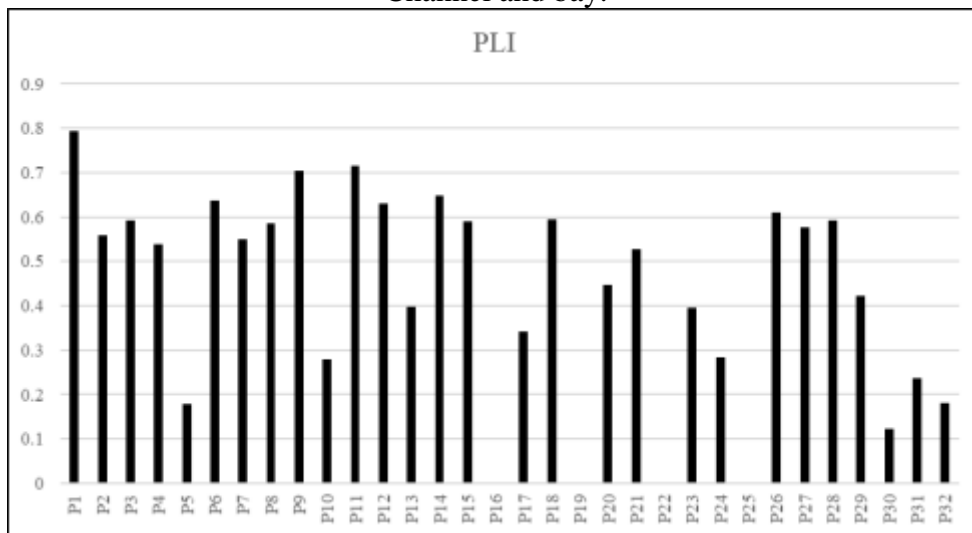


Figure 8: Pollution Load Index (PLI) for bottom sediments from Santos Channel and bay.

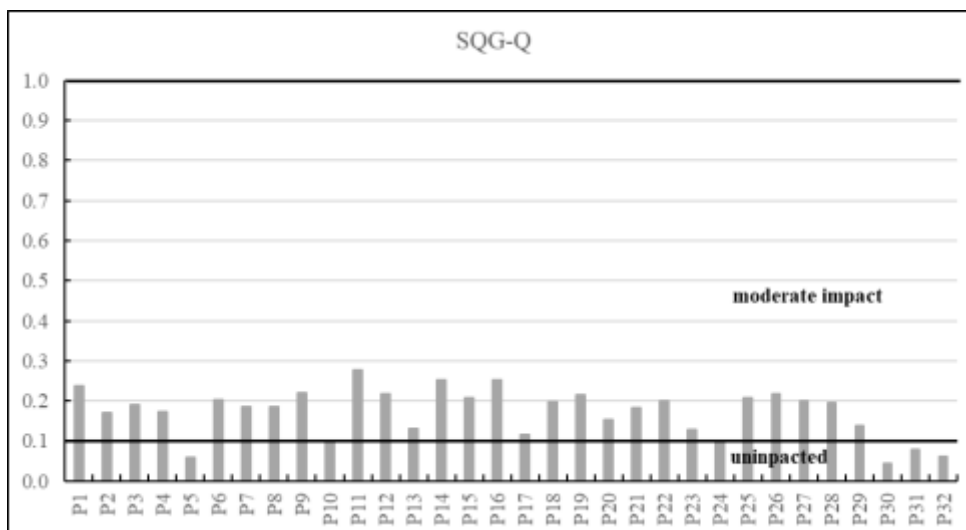


Figure 9: Sediment Quality Guidelines (SQG-Q) for bottom sediments from Santos Channel and bay.

The evaluation of environmental quality of an ecosystem using indices allows the comparison of different places regarding the same contaminants. However, differences among the indices regarding contamination must consider their individual calculations. The geoaccumulation index, refers to a single contaminant and data is normalized by mud contents in order to eliminate grain size effects that directly influence the retention of pollutants in sediments, i. e.; a sample with a higher content of sand would lower the metal concentration (Kim et al, 2019). Therefore, I_{geo} results revealed the individual contribution of the analyzed elements for pollution in the study area, which was concerning, since all of them at some point reached class 6 of contamination.

Other indices, such as PLI and mC_d , consider the spatial distribution but do not consider high toxicity metals with low concentrations. Both indices use a background value for each element and do not consider grain size effects, therefore, depending on the grain size distribution of this reference value, the indices can overestimate the contamination (Kim et al., 2019). It is important to highlight that SQG-Q, revealed moderate impact all along the study area, and that this index considers toxicity effects on benthic fauna categorizing the stations in terms of relative probability of observing toxicity (Long and Mac Donald, 1998). Despite providing a basis to identify pollutants whose concentrations may potentially cause adverse effects to biota, the bulk concentration of such substances in the sediments do not reveal bioavailability, for, pollutants will only cause adverse effects to organisms once they are bioavailable. The bioavailability of trace metals and arsenic is affected by a number of factors, such as grain size distribution, contents of organic matter, physico-chemical changes (salinity, pH,

dissolved oxygen), volatile sulfides, among others, and fractionation studies are the best approach to evaluate potential bioavailability of pollutants in sediments (Choueri et al., 2009). Therefore, indices based on national or international guidelines, are intended to predict risk regarding toxic effects of contaminants levels for different environments with diverse grain size distributions, however, they may not be suitable when specificities of a certain study area are considered, and in this case, the sediment guidelines and indices that consider site-specific data are a better prediction in terms of ecological risk (Buruam et al., 2013). Results of the SQGQ corroborated the findings of Abessa et al (2006) who revealed that approximately 75% of the sediment samples in Santos Harbor Channel were considered toxic.

Overall, very high I_{geo} values were obtained in stations with low contents of fine sediments, suggesting that metal concentrations were elevated even for locations with low presence of mud. Most of these stations, however, presented a high content of total organic carbon, which seemed to be the main carrier of trace metals in the study area, and this hypothesis is confirmed by Spearman analysis, that showed significant and direct correlation between TOC and metals, and also between TOC and As (Tab. 2). Spearman analysis also revealed significant and direct correlation between TOC and TP. It is well known that organic and inorganic contaminants behavior is influenced by organic matter that can drive their bioavailability and toxicity to local biota (Neagoe et al., 2012; Baran et al., 2019). Trace metals, arsenic and phosphorus also seem to have a common anthropogenic source as suggested by the direct and significant correlation among these variables.

Principal Component Analysis (PCA) rearranged the original data set in two factors that explained 74.4% of the total variance (Tab. 3). First factor accounted for 57.3% of the total variance and grouped trace metals, arsenic, total organic carbon, total phosphorus and clay. The most significant components driving the variance were Ni, Cr, Pb and TP, and direct correlation between metals, arsenic and phosphorus with total organic carbon corroborates the hypothesis of organic matter as the main carrier of these pollutants in Santos estuarine system. The second factor, accounted for 17.27% of the total variance, that was driven by total organic carbon, which was the most significant component in the second axis (Tab. 3). Results of PCA, reinforced the findings of Choueri et al. (2009) who confirmed Ni and Pb in bottom sediments as pollutants related to toxicity and/or degradation of benthic community in Santos estuarine system.

1 Table 2: Spearman Correlation ($p < 0.05$) for trace metals, total phosphorus, total organic carbon, silt and clay (significant correlations in bold).

	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn	TOC	TP	Silt	Clay
AS	1.00	0.46	0.84	0.44	0.87	0.85	0.59	0.51	0.60	0.07	0.13
CD		1.00	0.61	0.72	0.67	0.71	0.76	0.52	0.71	0.00	0.01
Pb			1.00	0.50	0.80	0.83	0.71	0.54	0.70	-0.01	0.00
Cu				1.00	0.67	0.66	0.78	0.54	0.75	0.06	0.07
Cr					1.00	0.96	0.74	0.58	0.79	0.05	0.07
Ni						1.00	0.72	0.61	0.75	0.04	0.05
Zn							1.00	0.43	0.89	0.08	0.05
TOC								1.00	0.57	0.08	0.15
TP									1.00	0.14	0.10
Silt										1.00	0.89
Clay											1.00

2
3

Table 3: Eigenvalues for Principal Component Analysis (PCA) applied to variables from bottom sediments from Santos Estuarine system.

Variable	Factor 1	Factor 2
	57.30%	17.27%
As	0.840	0.053
Cd	0.650	0.001
Pb	0.930	0.017
Cu	0.425	-0.160
Cr	0.977	-0.021
Ni	0.985	-0.002
Zn	0.915	-0.081
TOC	0.665	0.201
TP	0.949	-0.003
Silt	-0.068	0.960
Clay	0.040	0.949

Conclusions

The present study aimed to evaluate bottom sediments quality of Santos estuarine system through geochemical indices, which produced different results regarding contamination. Overall, contamination of bottom sediments was detected with accumulation of trace metals and As reaching class 6, i.e. very strongly polluted. In accordance with geoaccumulation results, SQG-Q also revealed threat to biota concerning toxicity of the analyzed elements. Other indices, that consider the total effect of elements together, mC_d and PLI, did not point to contamination of Santos channel, corroborating some past studies in the area. The system also presented an elevated load of phosphorus in bottom sediments, suggesting risk to biota, through the deleterious effects of eutrophication, caused by the excess of nutrients. It is important to highlight that the results produced by this study do not reveal potential bioavailability of trace metals and arsenic, something that would be achieved with fractionation studies. Therefore, the use of indices is valuable to compare different areas regarding bottom sediments quality, but their use as a definitive tool to classify environmental quality should be made with caution along with potential bioavailability studies.

References

- Abessa, D. M. S., Bicego, M. C., Sarkis, J. E., Hortellani, M. A., Sousa, E. C. P. M. (2006). Predictive power of sediment quality guidelines for sediments from the Santos Estuarine System. In: Herkovitz, J. (Ed.), *Salud Ambiental y Humana: una Vision Holistica*. SETAC Latinoamerica, Buenos Aires, pp. 55–57.
- 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, 227–238. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9678-2>

- Abuchacra, P. F. F., Aguiar, V. M. C., Abuchacra, R. C., Baptista Neto, J. A., Oliveira, A. S. (2015). Assessment of bioavailability and potential toxicity of Cu, Zn and Pb, a case study in Jurujuba Sound, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 100, 414–425. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.012>
- Aguiar, V. M. C., Lima, M. N., Abuchacra, R. C., Abuchacra, P. F. F., Baptista Neto, J. A., Borges, H. V., Oliveira, V.C. (2016). Contamination and ecological risks caused by trace elements at Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: an index analysis approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 306–315.
- Aguiar, V. M. de C., Neto, J. A. B., Rangel, C. M. (2011). Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1915–1919. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.035>
- Aguiar, V. M. C., Abuchacra, P. F. F., Neto, J. A. B., de Oliveira, A. S. (2018). Environmental assessment concerning trace metals and ecological risks at Guanabara Bay, RJ, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6833-x>
- Aguiar, V. M. C., Baptista Neto, J. A., Fonseca, E. M. (2021). Assessment of bottom sediment quality in Niterói harbor (Brazil, South America) through ecological indexes concerning nutrients and trace metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 62292–62305. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15173-x>
- Aguiar, V. M. C., Braga, E. S. (2007). Seasonal and tidal variability of phosphorus along a salinity gradient in the heavily polluted estuarine system of Santos/São Vicente - São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.11.001>
- Aguiar, V. M. C., Braga, E. S., Baptista Neto, J. A. (2008). Heavy metal assessment in two subtropical estuarine systems in the State of São Paulo, Brazil, in: Hofer, T.N. (Ed.), *Marine Pollution: New Research*. Nova Science Publishers, New York, pp. 379–398.
- Aguiar, V. M. C., Lima, M. N., Abuchacra, R. C., Abuchacra, P. F. F., Baptista Neto, J.A., Borges, H. V., Oliveira, V. C. (2016). Ecological risks of trace metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: An index analysis approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.07.012>
- Angeli, J. L. F., Sartoretto, J. R., Kim, B. S. M., de Lima Ferreira, P. A., Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L. (2021). Trace element fluxes during the “Anthropocene” in a large South American industrial and port area (Santos and São Vicente estuarine system, SE, Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, 193, 594. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09378-3>
- Aspila, K. I., Agemain, H., Chau, A. (1976). A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphorus in sediments. *Analyst*, 101, 187–197.
- Baran, A., Hersztek, M. M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca, O., Koniarz, T. 2019. The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environn. Geochem. Health*, 41, 2893–2910. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00359-7>.
- Berbel, G. B. B., Favaro, D. I. T., Braga, E. S. (2015). Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 93, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.016>
- Bordon, I. C. A. C., Sarkis, J. E. S., Gobbato, G. M., Hortellani, M. A., Peixoto, C. M. (2011). Metal concentration in sediments from the Santos estuarine system: a recent assessment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1858–1865. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001000005>
- Borges, A. C., Sanders, C. J., Santos, H. L. R., Araripe, D. R., Machado, W., Patchineelam, S. R. (2009). Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1750–1754. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.07.025>

- Buruaem, L. M., Hortellani, M. A., Sarkis, J. E., Costa-Lotufo, L. V., Abessa, D. M. S. (2012). Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 479–488. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.01.017>
- Buruaem, L. M., Castro, I. B., Hortellani, M. A., Taniguchi, S., Fillmann, G., Sasaki, S. T., Varella Petti, M. A., Sarkis, J. E. S., Bicego, M. C., Maranhão, L. A., Davanzo, M. B., Nonato, E. F., Cesar, A., Costa-Lotufo, L. V., Abessa, D. M. S. (2013). Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.006>
- Callender, E., Rice, K. C. (2000). The urban environmental gradient: Anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments. *Environmental Science and Technology*, 34, 232–238. <https://doi.org/10.1021/es990380s>
- Choi, K. Y., Kim, S. H., Hong, G. H., Chon, H. T. (2012). Distributions of heavy metals in the sediments of South Korean harbors. *Environmental Geochemistry and Health*, 34, 71–82. <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9413-3>
- Choueri, R. B., Cesar, A., Abessa, D. M. S., Torres, R. J., Morais, R. D., Riba, I., Pereira, C. D. S., Nascimento, M. R. L., Mozeto, A. A., Del Valls, T. A. (2009). Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.093>
- Council, T. B., Duckenfield, K. U., Landa, E. R., Callender, E. (2004). Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environmental Science and Technology*, 38, 4206–4214. <https://doi.org/10.1021/es034631f>
- De Palma, S. G. S., Ray Arnold, W., McGeer, J. C., George Dixon, D., Scott Smith, D. (2011). Effects of dissolved organic matter and reduced sulphur on copper bioavailability in coastal marine environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.12.003>
- Dong, C.-D., Chen, C.-F., Chen, C.-W. (2012). Contamination of Zinc in Sediments at River Mouths and Channel in Northern Kaohsiung Harbor, Taiwan. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3, 517–521. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.278>
- EMBRAPA (1997). *Manual de métodos de análise do solo.*, 2nd ed. Centro Nacional de Pesquisa dos Solos, Rio de Janeiro.
- Fattorini, D., Sarkar, S. K., Regoli, F., Bhattacharya, B. D., Rakshit, D., Satpathy, K. K., Chatterjee, M. (2013). Levels and chemical speciation of arsenic in representative biota and sediments of a tropical mangrove wetland, India. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 773. <https://doi.org/10.1039/c3em30819g>
- Galkus, A., Jokšas, K., Stakeniene, R., Lagunaviciene, L. (2012). Heavy metal contamination of harbor bottom sediments. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21, 1583–1594.
- Gonçalves, C., Figueira, R. C. L., Sartoretto, J. R., Salaroli, A. B., Ribeiro, A. P., Ferreira, P. A. de L., Mahiques, M. M. (2013). Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioiga channel, southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 61, 149–160. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592013000200007>
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (1999). *Methods of seawater analysis*, 3rd ed. Verlag-Chemie, Weinheim.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975–1001.

- Hong, S., Kwon, H.-O., Choi, S.-D., Lee, J.-S., Khim, J. S. (2016). Arsenic speciation in water, suspended particles, and coastal organisms from the Taehwa River Estuary of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 108, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.035>
- 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, 10–19. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100003>
- Howarth, R., Chan, F., Conley, D. J., Garnier, J., Doney, S. C., Marino, R., Billen, G. (2011). Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9, 18–26. <https://doi.org/10.1890/100008>
- Jokinen, S. A., Jilbert, T., Tiihonen-Filppula, R., Koho, K. (2020). Terrestrial organic matter input drives sedimentary trace metal sequestration in a human-impacted boreal estuary. *Science of The Total Environment*, 717, 137047. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137047>
- Kim, B. S. M., Angeli, J. L. F., Ferreira, P. A. L., de Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L. (2019). A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 143, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.040>
- Kim, B. S. M., Angeli, J. L. F., Ferreira, P. A. L., de Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L. (2018). Critical evaluation of different methods to calculate the Geoaccumulation Index for environmental studies: A new approach for Baixada Santista – Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 548–552. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.049>
- Li, M., Whelan, M. J., Wang, G., White, S. M. 2012. Phosphorus sorption and buffering mechanisms in suspended sediments from the Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, China. *Biogeosciences Discuss*, 9, 17519–17538. doi:10.5194/bgd-9-17519-2012
- Lin, Yung-Chang, Chang-Chien, G.-P., Chiang, P.-C., Chen, W.-H., Lin, Yuan-Chung (2013). Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 76, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.027>
- Long, E. R., MacDonald, D. D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4, 1019–1039.
- Luiz-Silva, W., Machado, W., Matos, R. H. R. (2008). Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1490–1500. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000800008>
- MacDonald, D. D., Carr, S., Clader, F. D., Long, E. D., Ingersoll, C. G. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5, 253–278.
- McQuatters-Gollop, A., Gilbert, A. J., Mee, L. D., Vermaat, J. E., Artioli, Y., Humborg, C., Wulff, F. (2009). How well do ecosystem indicators communicate the effects of anthropogenic eutrophication? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 82, 583–596. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.02.017>
- Meng, J., Yao, Q., Yu, Z. (2014). Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size. *Ecological Engineering*, 70, 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.007>
- Mudroch, A., Azcue, J. M. 1995. Manual of Aquatic Sediment Sampling, CRC Press, Boca Raton, 240p.
- Müller, V. G. (1986). *Schadstoffe in sedimenten – Sedimenteals Schadstoffe*. Mitt. Österr. Geol. Ges. 79, 107–126.

- Neagoe, A., Iordache, V. A., Farcasanu, I. C. 2012. The role of organic matter in the mobility of metals in contaminated catchments. In: *Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils*. Chapter: The role of organic matter in the mobility of metals in contaminated catchments, Springer. doi: 10.1007/978-3-642-23327-2_15
- NOAA (1999). Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). 12 p.
- Pađan, J., Marcinek, S., Cindrić, A.-M., Santinelli, C., Retelletti Brogi, S., Radakovitch, O., Garnier, C., Omanović, D. (2021). Organic Copper Speciation by Anodic Stripping Voltammetry in Estuarine Waters with High Dissolved Organic Matter. *Frontiers in Chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.628749>
- Perina, F. C., Torres, R. J., Mozeto, A. A., Nascimento, M. R. L., Abessa, D. M. S. (2018). Sediment quality assessment of the tributaries of the Santos-São Vicente Estuarine System – Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, 13, 25–38. <https://doi.org/10.5132/eec.2018.02.05>
- Pradit, S., Pattarathomrong, M. S., Panutrakul, S. (2013). Arsenic Cadmium and Lead Concentrations in Sediment and Biota from Songkhla Lake: A Review. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 91, 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.08.456>
- Puseddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M., Danovaro, R. (2009). Quantity and bioavailability of sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Marine Ecology Progress Series*, 375, 41–52. <https://doi.org/10.3354/meps07735>
- Rahman, S. H., Khanam, D., Adyel, T. M., Islam, M. S., Ahsan, M. A., Akbor, M. A. (2012). Assessment of Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation and Indices. *Applied Sciences*, 2, 584–601. <https://doi.org/10.3390/app2030584>
- Riba, I., Delvalls, T. A., Forja, J. M., Gómez-Parra, A. 2002. Evaluating the heavy metal contamination in sediments from the Guadalquivir Estuary after the Aznalcóllar mining spill (SW Spain): A multivariate analysis approach. *Environmental Monitoring and Assessment*, 77, 191-207.
- Rice, K. C., Conko, K. M., Hornberger, G. M. (2002). Anthropogenic sources of arsenic and copper to sediments in a Suburban Lake, Northern Virginia. *Environmental Science and Technology*, 36, 4962–4967. <https://doi.org/10.1021/es025727x>
- Rönspeiß, L., Dellwig, O., Lange, X., Nausch, G., Schulz-Bull, D. (2020). Spatial and seasonal phosphorus dynamics in a eutrophic estuary of the southern Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 233, 106532. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106532>
- Schumacher, B. A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments NCEA-C-1282. Las Vegas.
- Stankovic, S., Kalaba, P., Stankovic, A.R. (2014). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12, 63–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0430-6>
- Suguio, K. (1973). *Introdução à Sedimentologia*, 1st ed. Edgard Blucher/EDUSP, São Paulo.
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33, 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- USEPA (1996). United States Environmental Protection Agency – USEPA Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. EPA 3051a. 30p. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>
- Vanz, A., Mirlean, N., Baisch, P. (2003). Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. *Química Nova* 26, 25–29.

- Venturini, N., Pita, A.L., Brugnoli, E., García-Rodríguez, F., Burone, L., Kandravicius, N., Hutton, M., Muniz, P. (2012). Benthic trophic status of sediments in a metropolitan area (Rio de la Plata estuary): Linkages with natural and human pressures. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 112, 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.08.016>
- 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. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193, 18. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08809-x>
- 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. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112877. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112877>
- Zhou, Y., Wang, L., Zhou, Y., Mao, Z. 2019. 2019. Eutrophication control strategies for highly anthropogenic influenced coastal waters. *Science of the Total Environment*, 705, 135760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135760>
- Wang, Q., Li, Y. 2010. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. *J. Soils Sediments*, 10, 1159–1173. doi: 10.1007/s11368-010-0211-9
- Warnken, J., Dunn, R.J.K., Teasdale, P. R. (2004). Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 833–843. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.06.012>
- Weis, J. S., Weis, P. (1996). The Effects of Using Wood Treated with Chromated Copper Arsenate in Shallow-Water Environments: A Review. *Estuaries*, 19, 306. <https://doi.org/10.2307/1352236>.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

Regarding the manuscript entitled: “*Assessment of sediment quality through multiple geochemical proxies in a heavily industrialized harbor area in South America, Santos Estuarine Channel, São Paulo, Brazil.*” the datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

CONFLICTS OF INTEREST/COMPETING INTERESTS:

With regards to our manuscript entitled “*Assessment of sediment quality through multiple geochemical proxies in a heavily industrialized harbor area in South America, Santos Estuarine Channel, São Paulo, Brazil.*” 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.

Artigo 2

Article

Negative Impacts of Trace Metal Contamination on the Macrobenthic Communities along the Santos Port Complex - Brazil

Jéssica de F. Delgado ^{2,4}, Renan Amorim ^{2,4}, Leonardo da S. Lima ^{2,4}, Christine C. Gaylarde ^{3,4}, José Antônio Baptista Neto ^{1,4}, Samira C. de S. Pinto ², Beatriz F. dos S. Gonçalves ² and Estefan M. da Fonseca ^{1,4,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra Av. Gen. Milton Tavares de Souza s.n., Gragoatá – Niterói

² Aequor - Laboratório de Inteligência Ambiental. R. Joaquim Eugênio dos Santos, 408 - Eldorado, Maricá - RJ, 24901-040

³ Department of Microbiology and Plant Biology, Oklahoma University, 770 Van Vleet Oval, Norman, OK, 73019, USA.

⁴ 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.

⁵ Programa de Pós-Graduação em Administração/Mestrado – PPGAd. Rua Mário Santos Braga, S/N – 4º andar – Prédio1 CEP:24.020-140 – Campus do Valonguinho – Centro- Niterói – RJ

* Correspondence: oceano25@hotmail.com

Abstract: Port sites represent one of the most impacted coastal areas due to intensive anthropogenic pressures. In addition to the port complex itself, associated activities, such as indiscriminate disposal of pollutants like trace metals, affect the local ecosystem. Macroinvertebrate benthic communities are one of the most effective bioindicators of environmental health because of their importance as a primary food source for many fish, birds, and mammals, as well as their influence on sediment stability and geochemical composition. This article evaluates the benthic macrofauna in the Santos Estuarine System (SES), in which the Santos Port Complex (SPC) is located, linking trace metal levels to differences in microbenthic community structure and pollutant bioavailability. The distribution of Cd, Ni and Pb was directly related to organic matter deposits, while Cu and Zn appeared to result from port activities. The SES contained a poor benthic macroinvertebrate community, resulting from the contaminated muddy sediments. A significant negative correlation was found between the macrobenthic diversity and concentrations of Cu in the soluble phase; this implied the pollution-induced degradation of the macrobenthos in some SES locations.

Citation: To be added by editorial staff during production.

Keywords: Macrobenthos; Heavy metals; sediments; bioindicators

Academic Editor: Firstname

Lastname

Received: date

Revised: date

Accepted: date

Published: date



Copyright: © 2023 by the authors.

Submitted for possible open access

publication under the terms and

conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license

(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Harbors greatly impact the surrounding environments, their biota and the pre-established ecosystem balance. They are generally located in geomorphologically protected water bodies, like bays or estuaries, with low hydrodynamic conditions and restricted water exchange with the adjacent sea, frequently with lower oxygen levels in the water column, and hence highly contaminated sediments (Guerra-García and García-Gómez 2004). As a result, many harbors are classified as critically contaminated spots, with low pollutant removal in the sediments resulting in high bioavailability and toxicity to the local trophic net (Galkus et al., 2012; Zaaboub et al., 2014).

The low hydrodynamic flow conditions result in the accumulation of fine-grained sediments, turning these sites into potential sinks for trace metals. This may pose negative impacts on the marine ecosystem and environmental health (Chang et al., 2019). Trace metals usually enter aquatic environments as a result of human activities linked to

agriculture, fuel burning, metal corrosion, industrial plant residues, domestic sewage, and vehicular transit (Rajeshkumar et al., 2018). Metal bioavailability to the trophic net may result in several negative health disturbances. According to Alomary and Belhadj (2007), these disorders in humans include cancer, sensorial problems, intelligence anomalies, kidney damage, and miscarriage or stillbirth. Additionally, trace metals represent persistent elements not easily degraded in the ecosystem. Once deposited in sediment, they tend to be stored in this pool for a long time. Natural levels in aquatic sites are usually low (Guo and He, 2013), with high concentrations of trace metals in sediments being a potential indicator of anthropogenic sources (Nriagu, 1996; Tylmann et al., 2013).

Trace metals are insoluble in the water column, being predominantly attracted to suspended material. Under low current conditions, these pollutants tend to decant to the subaquatic bottom (Yang et al., 2014). The evaluation of trace metal contamination in aquatic sediments is thus important (Liu et al., 2019). On the other hand, the isolated study of heavy metals may not indicate their bioavailability; special laboratory extraction methods together with study of specific bioindicators in the sediments is crucial. Despite this, there is less data available in the scientific literature on port macrofauna than from other shallow water environments (Chen et al., 2010). Human disturbances negatively influence aquatic macrobenthic communities (Rosenberg and Resh, 1993; Armah et al., 2012; Dar et al., 2017), and so these organisms can be effective monitoring tools (Amorim et al., 2020).

Marine benthic macroinvertebrates play a fundamental ecological role and, as a result, can function as effective indicators of the biotic health of marine sites, especially the intertidal areas (Li et al., 2022). The macrobenthos is fundamental in the maintenance of ecosystem ecology, involving material reworking and resulting nutrient recycling in sediments, which allow the working of the bottom-up mechanism through the food webs. Additionally, as non-migrant species, macrobenthic organisms can monitor the local environmental conditions in sediments, where many contaminants such as heavy metals and organics are ultimately deposited (Ryu et al., 2011; Desrosiers et al., 2019).

As an example of a bioindicator, the polychaete *Laeonereis acuta* may be cited. This worm is largely found along South American Atlantic estuaries and coastal geomorphological protected areas (Orensanz and Gianuca, 1974; Pamplin et al., 2007). Several researchers have suggested *L. acuta* as an effective domestic pollutant bioindicator; because of its reduced lifecycle it is able to rapidly recolonize areas of impacted land (Netto and Lana, 1994; Omena and Amaral, 2000). Other taxa (e.g., the polychaete *Magelona dakini* and the amphipod *Periculodes longimanus*) are more susceptible to ecosystem alterations, and are able to survive in highly polluted areas (de-la-Ossa-Carretero et al., 2012; Ellis et al., 2017). These characteristics show that the organisms have adapted to survive under different environmental conditions, making macrobenthic communities an invaluable tool for environmental monitoring (Ryu et al., 2011).

The main object of the present study was to diagnose the status of the macrobenthic community in Santos Estuarine System (SES) and to evaluate its relationship with the concentrations of heavy metals in the estuary sediments.

2. Study Site

The SES (Figure 1) consists of a coastal region severely modified by countless human activities, of the most diverse natures, resulting in several potential pollution sources, among them a huge industrial complex, highly populated areas, agricultural and port activities. One of the most significant sources is Cubatão industrial park, located in the Santos watershed basin (Azevedo Netto, et al., 2022), which concentrates petrochemical, steel, chemicals, fertilizers, and logistics industries, as well as energy production and services, and whose activities are both local and diffuse sources of pollutants. The region is also polluted by irregular deposits of solid industrial waste, port activities, sewage treatment stations, submarine outfall and clandestine discharges of domestic sewage and

sanitary landfills. Finally, the SUS is still subject to constant impacts generated in the maintenance of the Port of Santos, the largest port complex in Latin America, where periodic dredging activities are carried out (Figure 1). The coastal region, on the other hand, receives many tourists during the summer (Azevedo Netto et al., 2022) and traditional fisheries are an important economic activity in the region (Hortellani et al., 2008).

3. Methodology

3.1. Field Campaign

Sampling was carried out during May 2021. 32 sampling spots were distributed along the main estuarine channel as shown in Figure 1. Surface and bottom water samples were taken during the ebb tide. Salinity was evaluated with a multiparameter Horiba U10 probe.

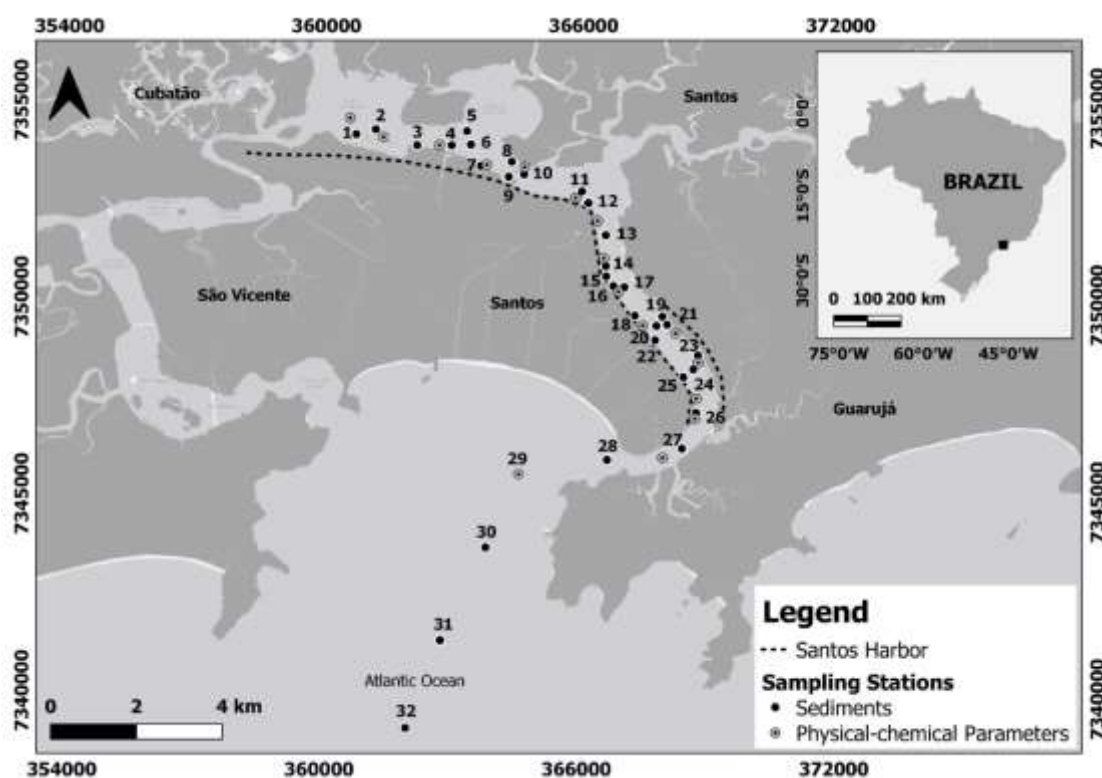


Figure 1. Study area and sampling stations.

Data from Netto et al. (2021) was used to reinforce the accuracy of the physical analyses. The averages of all data groups used were compared with the trace metal concentrations and other environmental parameters (pH, Eh, dissolved oxygen and salinity).

A stainless Van Veen grab was used so as to maintain sediment composition integrity and avoid contamination during sediment sampling. The samples were properly packaged and stored under refrigeration (ca. -20°C) until analysis. Sediment grain size, total organic carbon (TOC) and metals (Ni, Cu, Zn, Cr and Pb) were determined. Triplicate sampling was used for evaluation of benthic macroinvertebrates. The sediment was washed in sieves (0.5 mm mesh) and preserved in 4% buffered formalin.

3.2. Laboratory Analysis

Trace metal samples were maintained in pre-acidified plastic bowls and transported to the laboratory for analysis. For grain size evaluation, organic matter was first degraded

with hydrogen peroxide and grain size measured with a Microtrac S3500 grain size analyzer. The results were classified into sand, silt, and clay.

The fine material (below 0.063mm) was used for trace metal extraction. Sequential extraction was performed using the BCR approach. After centrifugation and further dilution, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The detection limits are, respectively: Pb, 1.5mg/Kg; Cu, 1.5mg.Kg⁻¹; Ni, 0.6mg.Kg⁻¹; Zn, 1.5mg.Kg⁻¹, Cd, 0.8mg.Kg⁻¹.

Macroinvertebrates were sorted, identified to the lowest inclusive taxonomic group and counted with microscope. Indicators of abundance, species richness, Evenness and Shannon–Wiener diversity index were calculated.

3.3. Statistical Analysis

The normal distribution of the data was tested with the Shapiro-Wilk test. Spearman's correlation was used to evaluate the relationship between macrobenthic data and the environmental parameters. Principal component analysis (PCA) was used to evaluate any synergy between all the parameters. Multivariate analysis was carried out using the software Past v.3.

4. Results and Discussion

Estuaries represent extremely important ecosystems, as they not only provide nursery and feeding grounds for several living organisms, both aquatic and terrestrial (Cabral and Costa, 1999; Dias et al., 2008; Barbier et al., 2011; Courrat et al., 2018), but are also one of the most productive ecosystems in the world (Santos et al., 2022). Human communities benefit from this, with large cities and industries located nearby; hence these geomorphological protected and low hydrodynamic areas, suffer from increased anthropogenic pressures (Duarte et al., 2014). The control of environmental health is of extreme relevance for the maintenance of ecological balance and sustainability of the activities undertaken in estuaries.

Water quality and resulting pollutant dynamics in the estuarine water column is impacted mainly by parameters like pH (Mosley and Liss, 2020), dissolved oxygen, salinity (Onabule et al., 2020; Euler et al., 2020) and redox (Abdolreza and Marefat, 2017). In the present research, pH levels did not vary much over the whole area. Values ranged between 8.17 and 8.66, influenced by the natural buffer system that maintains ocean pH between 8.1 and 8.3 (Jiang et al., 2019). Salinity also varied little, around 28. Both parameters reflected the clear influence of water exchange with the open sea, which contributes to this stability. Dissolved oxygen levels were similarly stable, remaining above 5.7 mg/L. Benthic organisms begin to succumb to lack of oxygen from 5mg/L downwards (Gray et al., 2002; Vaquer-Sunyer & Duarte, 2008), causing negative effects on the structure of marine ecosystems and their biodiversity (Nilsson and Rosenberg, 1994; Crain, 2007). The variation in oxygen levels does, however, influence the redox potential of the water environment, impacting the balance of nutrient cycles, and hence global climate change (Diaz, 2001; Keeling et al., 2010). All our samples had positive rH values, confirming the oxygenated water status.

Sediment particle size is one of the most important features influencing the trace metal deposition dynamic. Usually, fine particles present a higher capacity to attract trace metals because of their greater specific surface area, and associated increased presence of clay minerals, organic matter, and oxides (Cai et al., 2002; Ljung et al., 2006; Semlali et al., 2000). In the present study, finer grains (e.g., silt and clay) were the main part of the sediment at each internal sampling spot (p1-p15) (Figure 2). The outer sampling stations (p16-p32) showed a slightly increased grain size, probably reflecting the stronger fluxes resulting from channel narrowing and increased hydrodynamics typical of open areas.

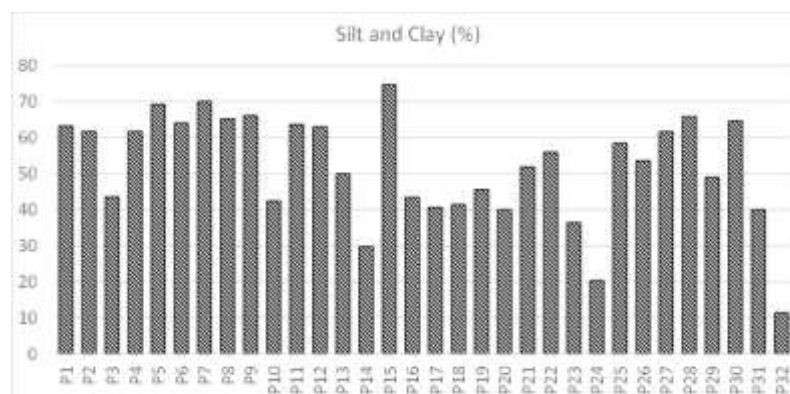


Figure 2. Fine particle distribution ($y = \%/x =$ sampling stations).

Significant quantities of organic matter may decant and accumulate in sediments due to physical, chemical, or biological processes in the water (Hu et al, 2006). After sedimentation, they may be degraded and continuously mixed with other deposited compounds (Colombo et al., 1996). Thus, the organic matter accumulated in aquatic ecosystems can be allochthonous or autochthonous, originated from primary production by primary producers, transported by tidal fluxes, agricultural runoff and industrial and municipal wastes (Liu et al., 2007; Wu et al., 2013; Yamamuro, 2000). In the present study, sediment organic matter showed a similar pattern to that of small sediment particles (Spearman correlation = 0,392). However, it showed a slight tendency to increase in the direction of the open sea. This trend goes against expectations, since more sheltered estuarine waters normally have higher levels of organic matter because of the higher productivity and low hydrodynamics, which allows its accumulation. On the other hand, the physicochemical conditions of the water can contribute to the accumulation of organic matter in the sedimentary stratum. These conditions will affect the surface charges on the particle surfaces, leading to their flocculation, and this, in turn, can increase their overall size and weight, leading them to deposit on the estuarine floor (van Leussen, 1988; Gregory, 2005). This could explain why samples collected in the estuarine entrance channel revealed higher organic matter content. Another potential cause of the high concentrations of organic matter in the external sector is the presence of an underwater outfall very close to collection points p30, p31 and p32. Thus, not only the flocculation dynamics but also the presence of this source of sewage explains the higher values at the outermost sampling stations. It seems that the flows in the channel were slow enough to allow the decantation of fines, which varied, in this area, between 30 and 50%, in spite of the morphological tapering of the bed. This established hydrodynamic regime permitted the maintenance of organic matter content together with the settlement of relatively high numbers of fine-sized grain particles.

Trace metals are very frequent contaminants in aquatic environments, arising from natural and anthropogenic sources, industrial, agricultural, and domestic loads (Hang et al., 2009; Ramos e Silva et al., 2006; Davutluoglu et al., 2011). When released into the water body, they tend to decant and deposit in the sub aquatic sediments, where they may liberate their contaminants (Salomons and Stigliani, 1995; Passos et al., 2011).

The total concentrations of Cu, Zn, Ni, Cd and Pb in the SES are presented in Figure 3. Two groups can be seen. The first (Ni, Cd and Pb) shows a slight increase in level toward the open sea, while the second (Cu and Zn) shows no such pattern. The likely reason for this is that the source of pollution by group 2 metals is the harbor itself. Thus, deposition and accumulation is directly impacted by inputs from the harbor area. The statistical correlation between the harbor and contamination by the second group of metals confirms this hypothesis (Table 4). Harbor activity seems to be a significant source of Cu and Zn. The variability of the other metals is directly linked to the organic carbon content of the sediment.

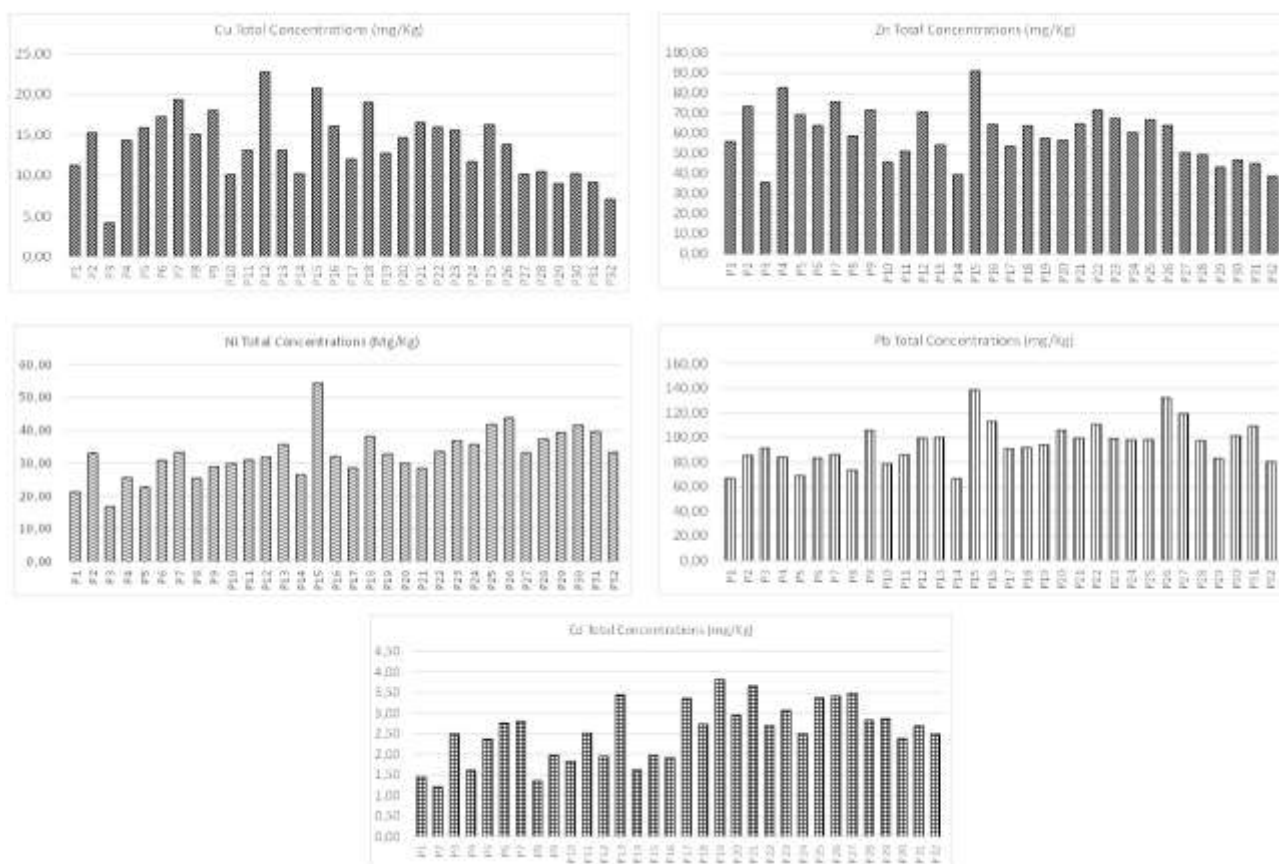


Figure 3. Total Trace Metal concentrations.

The influence of environmental differences was removed from the picture and the effective pollution status of the local site (extent of metal accumulation relative to background value/concentration) was determined by using the geoaccumulation index (I_{geo}) (Eq. (1)). I_{geo} is divided into seven classes according to Mueller (1979): $I_{geo} < 0$ – Not contaminated; $0 < I_{geo} \leq 1$ – light to moderate contamination; $1 < I_{geo} \leq 2$ – moderate contamination; $2 < I_{geo} \leq 3$ – moderate to strong contamination; $3 < I_{geo} \leq 4$ – strong contamination; $4 < I_{geo} \leq 5$ – strong to extreme contamination; $5 < I_{geo} \leq 10$ – extremely serious contamination.

$$I_{geo} = \ln(C_n/1.5 \times B_n) \tag{1}$$

where C_n = mean concentration of the metal in soil, and B_n = background value of the metal. Figure 3 shows the I_{geo} results for the 5 metals.

Four of the five trace metals can be classified as above normal environmental levels (Fig. 4). Only Cu I_{geo} values (level 2 - 3) were classified as "light to moderate" contamination, while Zn, Ni and Pb values were classified as "moderate to strong", suggesting the influence of human activities in the area. To determine whether these contaminant levels could represent a threat to the local biota, the extracted metal concentrations were compared with the macrobenthic flora for each sampling station.

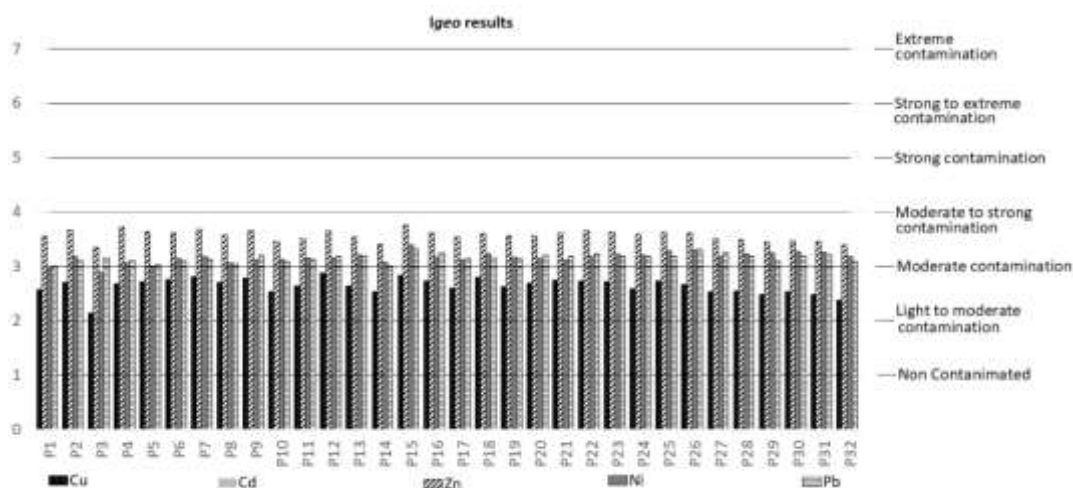


Figure 4. Igeo results for trace metals at the sampling stations.

Macrobenthic fauna are diverse and represent a fundamental constituent of soft-bottom estuarine environments, exhibiting a high adaptability to different environments (Díaz-Castañeda and Valenzuela-Solano 2009). They colonize a wide range of ecosystems from intertidal to hadal systems, in which the sediment conditions play a key factor in controlling the structure and function (Olsgard et al. 2003; Gray and Elliot 2009). The present campaign, in May 2021, recorded five groups of benthic organisms, Molluscs, Echinoderms, Crustaceans, Annelids and Others (Figure 5), totaling 294 organisms in 32 taxa (Table 1). Organisms were identified to the lowest possible taxonomic class; a large number of unidentifiable fragments were found, which were inserted into the “Others” group. Monitoring of the benthic community revealed a poor profile in terms of ecological diversity, probably a response to the local human activities and resulting contamination. According to the ANOVA, differences in benthic community composition did not depend on the monitoring point.

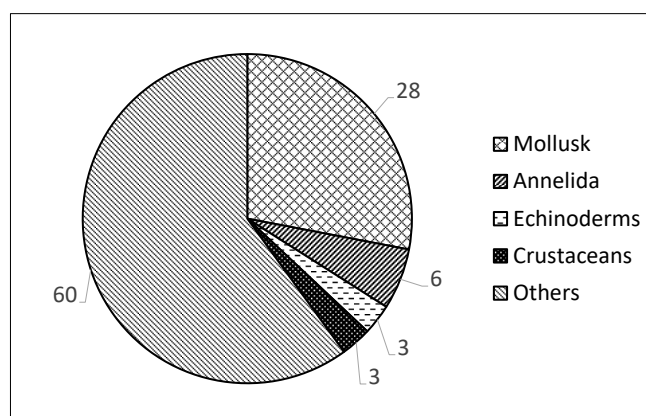


Figure 5. Relative abundance (%) of species by taxonomic group. Completar legenda na figura.

The statistical analyses of the populations are shown in Table 2. The Shannon diversity index (H') and the Pielou Equability parameter (J') were used to assess the ecological makeup of the communities. The higher the value of H' , the greater the diversity. J' varies from 0 to 1, and the maximum value indicates a situation where all species have the same number of individuals, (i.e., no ecological dominance).

Table 2. Pielou evenness index and Shannon test for each sampling spot.

Sampling Station	Pielou Equability	Shannon Test	Diversity
	J'	H'	
P1	0.00000	0.00000	Very low
P2	0.43841	1.15699	Low
P3	0.54075	1.42706	Low
P4	0.57713	1.52308	Low
P5	0.00000	0.00000	Very low
P6	0.59003	1.55711	Low
P7	0.53964	1.42413	Low
P8	0.36008	0.95027	Very low
P9	0.00000	0.00000	Very low
P10	0.64256	1.69574	Low
P11	0.00000	0.00000	Very low
P12	0.00000	0.00000	Very low
P13	0.75463	1.99151	Low
P14	0.69372	1.83077	Low
P15	0.48497	1.27985	Low
P16	0.81901	2.16142	Low
P17	0.00000	0.00000	Very low
P18	0.00000	0.00000	Very low
P19	0.26265	0.69315	Very low
P20	0.00000	0.00000	Very low
P21	0.00000	0.00000	Very low
P22	0.00000	0.00000	Very low
P23	0.39397	1.03972	Low
P24	0.50673	1.33729	Low
P25	0.24119	0.63651	Low
P26	0.50384	1.32966	Low
P27	0.51457	1.35798	Low
P28	0.39966	1.05472	Low
P29	0.00000	0.00000	Very low
P30	0.00000	0.00000	Very low
P31	0.36008	0.95027	Very low
P32	0.00000	0.00000	Very low

Table 3 shows that the number of organisms found does not depend on the monitoring point ($P < 5\%$)

Table 3. ANOVA test for the hypothesis that the collection site influences the number of species.

<i>Variation source</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>value-P</i>	<i>F</i>
Inter group test	464.9196429	31	14.99740783	2.0878927	0.00073392	-
Intra group test	2988.142857	416	7.183035714			-
Total	3453.0625	447				

Consisting of several different species, macrobenthic organisms have various tolerances to environmental pressures. These differences make them function as effective indicators of environmental health (Naiak et al., 2022). Bivalves have been regarded as suitable bioindicators of metal pollution in the marine and estuarine environments. For instance, *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin 1791) (Bivalvia-Veneridae), occurring in the upper layers of sediment in marine intertidal regions from the West Indies to Southern Brazil, has been frequently used as an indicator for trace metal pollution. In the SES area, this organism was one of the most common, despite low richness and benthic faunal abundance; this indicates its resistance to environments in which other more sensitive benthic organisms cannot survive (Table 1). According to Lima et al. (2017), it represents one of the main benthic bioindicators, particularly of domestic, industrial, and agricultural wastes.

The impacts of heavy metal pollution on macrobenthic communities have been studied by several authors (Rygg 1985a; Hall et al. 1996; Warwick 2001; Guerra-García and García-Góme 2004; Harriague et al. 2007; Dauvin 2008). Hall et al. (1996) evaluated the effects of trace metal pollution on the macrobenthos in two North Sea estuaries and recorded that macrobenthic communities in both ecosystems responded positively to reduced contamination. Warwick (2001) found that trace metal levels in sediments were the main parameter influencing the structure of the macrobenthic populations of the Fal Estuary.

Guerra-García and García-Góme (2004) evaluated polychaete communities and sediment contamination in the surroundings of Ceuta Harbour. They suggested that contamination gradient was the main factor impacting polychaete structure, richness, and diversity. Dauvin (2008) suggested that the effects of trace metals varied among species, trace metals being responsible for only part of the disturbances in benthic community structure. In the present study, the extracted Cu solution demonstrated a significant inverse correlation between Cu and the biological community characteristics (Table 4).

Table 4. Spearman correlation test results.

	Cu (F1)	Zn (F1)	Ni (F1)	Pb (F1)	Cd (F1)	Fine Grainsize	Richness	Abundance	Shannon	Mo (%)	Cu (Total)	Zn (Total)	Ni (Total)	Pb (Total)	Cd (Total)
Cu (Soluble)		-0.172	0.343	0.050	-0.198	0.133	-0.387	-0.337	-0.354	0.356	0.174	0.060	0.625	0.555	0.182
Zn (Soluble)	-0.172		-0.114	0.201	0.144	0.340	0.012	-0.017	-0.017	-0.038	0.723	0.790	-0.099	0.044	-0.170
Ni (Soluble)	0.343	-0.114		0.064	0.059	-0.197	-0.062	-0.093	-0.073	0.002	-0.110	-0.156	0.488	0.181	0.156
Pb (Soluble)	0.050	0.201	0.064		0.203	-0.265	0.170	0.100	0.203	0.091	0.309	0.279	0.164	0.617	0.456

Cd (Soluble)	-0.198	0.144	0.059	0.203		0.089	-0.155	-0.221	-0.157	0.222	0.174	0.072	-0.019	0.026	0.549
Fine Grainsize	0.133	0.340	-0.197	-0.265	0.089		-0.171	-0.127	-0.091	0.392	0.453	0.470	-0.062	0.004	-0.213
Richness	-0.387	0.012	-0.062	0.170	-0.155	-0.171		0.946	0.953	-0.444	-0.135	-0.009	0.004	-0.024	-0.163
Abundance	-0.337	-0.017	-0.093	0.100	-0.221	-0.127	0.946		0.865	-0.403	-0.132	0.029	0.089	-0.008	-0.208
Shannon	-0.354	-0.017	-0.073	0.203	-0.157	-0.091	0.953	0.865		-0.375	-0.112	-0.013	-0.011	0.017	-0.106
Mo (%)	0.356	-0.038	0.002	0.091	0.222	0.392	-0.444	-0.403	-0.375		0.217	0.160	0.288	0.361	0.399
Cu (Total)	0.174	0.723	-0.110	0.309	0.174	0.453	-0.135	-0.132	-0.112	0.217		0.868	0.051	0.262	-0.020
Zn (Total)	0.060	0.790	-0.156	0.279	0.072	0.470	-0.009	0.029	-0.013	0.160	0.868		0.051	0.257	-0.117
Ni (Total)	0.625	-0.099	0.488	0.164	-0.019	-0.062	0.004	0.089	-0.011	0.288	0.051	0.051		0.546	0.384
Pb (Total)	0.555	0.044	0.181	0.617	0.026	0.004	-0.024	-0.008	0.017	0.361	0.262	0.257	0.546		0.407
Cd (Total)	0.182	-0.170	0.156	0.456	0.549	-0.213	-0.163	-0.208	-0.106	0.399	-0.020	-0.117	0.384	0.407	

The PCA results revealed the opposite relation between the benthic community features and site parameters like organic matter and grain size (Figure 5). In addition, the PCA confirmed the greater bioavailability of Cu already indicated by the first correlation result. The organic matter content was shown to be strongly negatively correlated with macrobenthic community health features and index.

According to the literature, environmental characteristics are a main factor controlling macrobenthic invertebrates. Sediment particle size (Seiderer and Newell 1999; Van Dalftsen et al. 2000; Etter and Grassle 1992; Moreira et al. 2006;), salinity (Mannino and Montagna 1997; Gray 2002; Amorim et al., 2020), organic matter content (e.g. Gutiérrez et al. 2000) and dissolved oxygen concentrations (Cooksey and Hyland 2007) are the main variables that influence the abundance, diversity and distribution dynamic of macrobenthic populations (Snelgrove and Butman 1994; Gray and Elliot 2009). In the SES area, the fine particles and organic matter in the sediments act synergistically with trace metals, and represent the main environmental factors determining biotic health at the benthic level.

Rygg (1985) found similar results in his research. He evaluated the relationship between macrobenthic community structure, trace metal levels and organic matter in sediments from Norwegian fjords. There was a strong negative correlation between benthic community richness and Cu levels, with higher Cu levels in subaquatic sediments proving to be toxic to several species such as *Glycera rousii*, *Phylo norvegica*, *Sosane gracilis*, *Terebellides stroemi*, *Eriopisa elongate*, and *Ennucula tenuis*. The result was impoverished diversity.

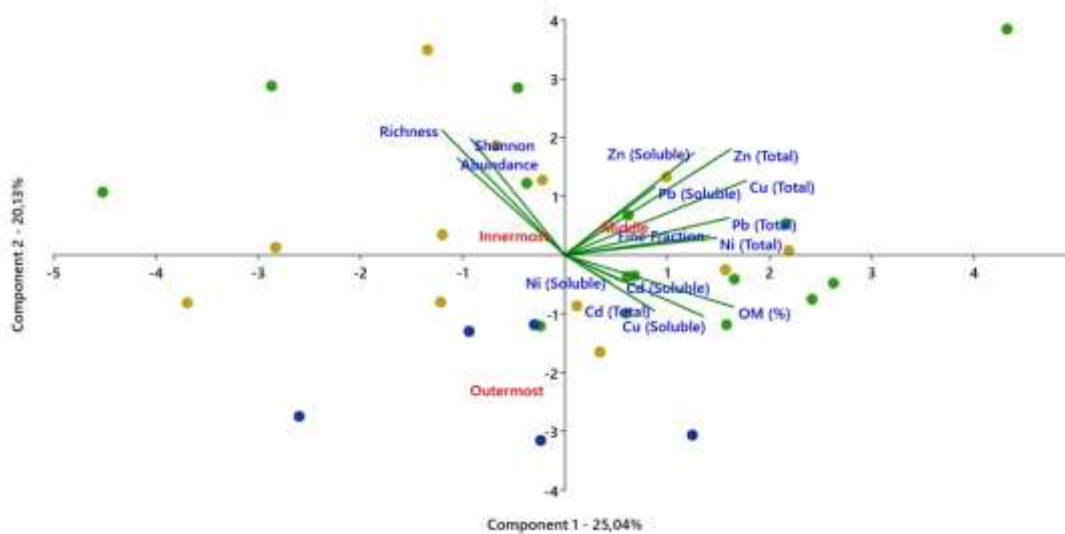


Figure 6. PCA results.

5. Conclusions

In harbor sites, constant ship transit, dredging processes, waste discharge and other port activities may result in loss or degradation of the adjacent habitat areas and impact marine organisms. All the infrastructure linked to port activities, such as the installation of industrial parks and high population density, makes port sites the most severely impacted environments. Data from the SES area presented in this article suggest that Cd, Ni and Pb levels are directly related to the deposition of organic matter, while Cu and Zn levels may be increased because of port activities. Organic enrichment influences the pollutant geochemical dynamic directly, impacting microbenthic community composition, reducing diversity by excluding species with low tolerance. The results highlight the importance of environmental parameters like grain size and organic matter content on macrobenthic structure. Correlation with the Cu extracted from sediments indicated a significant impact on the local macrobenthic fauna, contributing to their impoverishment.

Authors' Contributions: Jéssica de F. Delgado: conception; development of the theory; discussion of results and contribution to final manuscript/Renan Amorim: conception; development of the theory; discussion of results and contribution to final manuscript/Leonardo da S. Lima: discussion of results and contribution to final manuscript Christine C. Gaylarde: conception; development of the theory; discussion of results and contribution to final manuscript /José Antônio Baptista Neto: discussion of results and contribution to final manuscript/Estefan M. da Fonseca: conception; development of the theory; discussion of results and contribution to final manuscript.

Acknowledgments: This research was funded by Maricá Development Company – CODEMAR, by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and by SEP (Secretaria Especial de Portos). The authors are also grateful to the Municipality of Maricá for infrastructure and administrative support.

References

1. Alomary, A. A.; Belhadj, S. Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environ. Monit. Assess.* **2007**, *135*, 265. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9648-8>.
2. Amorim, R. M.; Delgado, J. D. F.; Neto, J. A. B.; Crapez, M. A. C. C.; Fernandez, C. S.; Negrello Filho, O. A.; Fonseca, E. M. The benthic macrofauna along the estuarine gradient of the Paranaguá estuary. *Regional Studies in Marine Science.* **2020**, *39*, 101459. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101459>
3. Armah, F. A.; Ason, B.; Luginaah, I.; Essandoh, P. K. Characterization of macro-benthic fauna for ecological health status of the Fosu and Benya lagoons in coastal Ghana. *Journal of Ecology and Environment. The Ecological Society of Korea.* **2012**. <https://doi.org/10.5141/jefb.2012.033>
4. Azevedo Netto, A.; Souza, P. F. de; Lima, L. S.; Vieira, K.S.; Delgado, J. F.; Menezes, C. R.; Neves, C. V.; Baptista Neto, J.A.; Fonseca, E.M. Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado. *Sistemas & Gestão.* **2022**, *17(1)*, <https://doi.org/10.20985/1980-5160.2022.v17n1.1790>
5. Barbier, E. B.; Hacker, S. D.; Kennedy, C.; Koch, E. W.; Stier, A. C.; Silliman, B. R.. The value of estuarine and coastal ecosystem services. *Ecol. Monogr.* **2011**, *81*, 169–193. <https://doi.org/10.1890/10-1510.1>
6. Cabral, H.; Costa, M.J. Differential use of nursery areas within the Tagus estuary by sympatric soles, *Solea solea* and *Solea senegalensis*. *Environ. Biol. Fishes* **1999**, *56*, 389–397. <https://doi.org/10.1023/A:1007571523120>
7. Cai, Y.; Cabrera, J.C.; Georgiadis, M.; Jayachandran, K. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in South Florida. *Sci. Total Environ.* **2002**, *291*, 123–134. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01081-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01081-6)
8. Chang, CY., Chen, SY., Kliphayai, P. et al. Bioleaching of heavy metals from harbor sediment using sulfur-oxidizing microflora acclimated from native sediment and exogenous soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 6818–6828. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04137-x>
9. Chen, K.; Tian, S.; Jiao, J.J. Macrobenthic Community in Tolo Harbour, Hong Kong and its Relations with Heavy Metals. *Estuaries and Coasts.* **2010**, *33*, 600 – 608 <https://doi.org/10.1007/s12237-010-9271-8>
10. Chen, K.P.; J.J. Jiao. Spatio-temporal trends of heavy metals and source apportionment in Tolo Harbour, Hong Kong. *Environmental Earth Sciences.* **2010**, *60*, 1439–1445 [doi:10.1007/s12665-009-0279-y](https://doi.org/10.1007/s12665-009-0279-y).
11. Colombo, J.C.; Silverberg, N.; Gearing, J.N. Biochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. *Mar. Chem.* **1996**, *51*, 295–314. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00060-7)
12. Cooksey, C.; Hyland, Jeff. Sediment quality of the Lower St. Johns River, Florida: An integrative assessment of benthic fauna, sediment-associated stressors, and general habitat characteristics. *Marine Pollution Bulletin.* **2007**, *54*, 9-21. [10.1016/j.marpolbul.2006.09.007](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.09.007).
13. Courrat, A; Lobry, J; Nicolas, D; Laffargue, P; Amara, R.; Lepage, M. Girardin, M.; Lepape, O. (2009). Anthropogenic disturbance on nursery function of estuarine areas for marine species. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* **2009**, *81*, 179-190. [10.1016/j.ecss.2008.10.017](https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.10.017).
14. Crain, C. M. Shifting nutrient limitation and eutrophication effects in marsh vegetation across estuarine salinity gradients. *Estuaries Coasts.* **2007**, *30*, 26–34. [doi: 10.1007/BF02782964](https://doi.org/10.1007/BF02782964)
15. Currie, D.R.; Small, K.J. Macrobenthic community responses to long-term environmental change in an east Australian sub-tropical estuary. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* **2005**, *63*, 315–331. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.11.023>
16. Dar, M.; Belal, A.; El-Sawy, M. The effect of water quality on the distribution of macro-benthic fauna in Western Lagoon and Timsah Lake, Egypt.I. *The Egyptian Journal of Aquatic Research.* **2017**, *42*. [10.1016/j.ejar.2016.12.003](https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.12.003).
17. Davin, J.C. Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: The case of the Seine estuary. *Marine Pollution Bulletin.* **2008**, *57(1–5)*, 22–40. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.10.012>
18. Davutluoglu, O.I.; Galip, S.; Cagatayhan B. E.; Turan, Y.; Bulent, S. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management,* **2011**, *92*, 2250-2259. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.04.013>
19. De-la-Ossa-Carretero, J.A.; Del-Pilar-Ruso, Y.; Gimenez-Casaldueiro, F.; Sanchez-Lizaso, J.L. Assessing reliable indicators to sewage pollution in coastal soft-bottom communities. *Environmental Monitoring and Assessment.* **2012**, *184(4)*, 2133-2149. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2105-8>;
20. Desrosiers, M.; Usseglio-Polatera, P.; Archaimbault, V.; Larras, F.; Méthot, G.; Pinel-Alloul, B. Assessing anthropogenic pressure in the St. Lawrence River using traits of benthic macroinvertebrates. *Sci. Total Environ.* **2019**, *1(649)*, 233-246. [doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.267](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.267).
21. Dias, M.P.; Peste, F.; Granadeiro, J.P.; Palmeirim, J.M. Does traditional shellfishing affect foraging by waders? The case of the Tagus estuary (Portugal). *Acta Oecologica.* **2008**, *33*, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.actao.2007.10.005>
22. Diaz, R. J. Overview of hypoxia around the world. *J. Environ. Qual.* **2001**, *30*, 275–281. [doi: 10.2134/jeq2001.302275x](https://doi.org/10.2134/jeq2001.302275x)
23. Díaz-Castañeda, V.; Valenzuela-Solano, S. Polychaete fauna in the vicinity of bluefin tuna sea-cages in Ensenada, Baja California, Mexico. *Zoosymposia.* **2009**, *2*, 505–526 <https://doi.org/10.11646/zoosymposia.2.1.35>

24. Doi, H.; Chang, K.H.; Ando, T.; Imai, H.; Nakano, S.I.; Kajimoto, A.; Katano, I. Drifting plankton from a reservoir subsidize downstream food webs and alter community structure. *Oecologia*. **2008**, *156*, 363–371. <https://doi.org/10.1007/s00442-008-0988-z>
25. Duarte, B.; Silva, G.; Costa, J.L.; Medeiros, J.P.; Azeda, C.; Sá, E.; Metelo, I.; Costa, M.J.; Caçador, I. Heavy metal distribution and partitioning in the vicinity of the discharge areas of Lisbon drainage basins (Tagus Estuary, Portugal). *J. Sea Res.* **2014**, *93*, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2014.01.003>
26. Ellis, J. I.; Clark, D.; Atalah, J.; Jiang, W.; Taiapa, C.; Patterson, M.; J. Sinner, J.; Hewitt, J. Multiple stressor effects on marine infauna: Responses of estuarine taxa and functional traits to sedimentation, nutrient and metal loading. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12323-5>
27. Etter, R.J., Grassle, J.F. Patterns of species-diversity in the deep – sea as a function of sediment particle – size diversity. *Nature*. **1992**, *360*, 576–578. <https://doi.org/10.1038/360576a0>
28. Euler, S.; Jeffrey, L.; Maher, D.; Mackenzie, D.; Tait, D.. Shifts in methanogenic archaea communities and methane dynamics along a subtropical estuarine land use gradient. *PLoS ONE*, **2020**. [10.1371/journal.pone.0242339](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0242339).
29. Galkus, A.; Joksas, K.; Stakeniene, R.; Lagunaviciene, L. Heavy Metal Contamination of Harbor Bottom Sediments. *Pol. J. Environ. Stud.* **2012**, *21*, 1583–1594.
30. Gray, J. S. Species richness of marine soft sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2002**, *244*, 285–297. <http://www.jstor.org/stable/24866382>
31. Gray, J.S.; Elliot M Ecology of marine sediments. From science to management, 2nd edn. Oxford University Press, Oxford, 2009, 225.
32. Gray, J.S.; Wu, R.S.-S.; Or, W.Y. Effects of hypoxia and organic enrichment in the coastal marine environment. *Marine Ecology Progress Series.* **2002**, *238*, 249–279. <https://doi.org/10.3354/meps238249>
33. Gregory, J. *Particles in water: Properties and processes.* **2005**. Boca Raton: CRC Press. doi:10.1201/9780203508459
34. Guerra-García, J.M.; J.C. García-Góme. Polychaete assemblages and sediment pollution in a harbour with two opposing entrances. *Helgoland Marine Research.* **2004**, *58*, 183–191. <https://doi.org/10.1007/s10152-004-0184-4>
35. Guo, R.; He, X. Spatial variations and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments on the upper reaches of Hun River, Northeast China. *Environ. Earth Sci.* **2013**, *70*, 1083–1090. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2196-8>
36. Gutiérrez, D.; Gallardo, V.A.; Mayor, S.; Neira, C.; Vasquez, C.; Sellanes, J.; Rivas, M.; Soto, A.; Carrasco F.D.; Baltazar, M. Effects of dissolved oxygen and fresh organic matter on macrofaunal bioturbation potential in sublittoral bottoms off central Chile, during the 1997-1998 El Niño. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **2000**, *202*, 81–99. DOI: 10.3354/meps202081
37. Hall, J.A.; Frid, C.L.J.; Proudfoot, R.K. Effects of metal contamination on macrobenthos of two North Sea estuaries. *ICES Journal of Marine Science.* **1996**, *53*, 1014–1023. <https://doi.org/10.1006/jmsc.1996.0127>
38. Hang, X.; Wang, H.; Zhou, J.; Du, C.; Chen X. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *J. Hard. Mater.* **2009**, *163*, 922–930. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.045>
39. Harriague, A.C.; Mistic, C.; Petrillo, M.; Albertelli, G. Stressors affecting the macrobenthic community in Rapallo Harbour (Ligurian Sea, Italy). *Scientia Marina.* **2007**, *71(4)*, 705–714. <https://doi.org/10.3989/scimar.2007.71n4705>
40. Herman, P.M.J.; Middelburg, J.J.; Van de Koppel, J.; Heip, C.H.R. Ecology of estuarine macrobenthos. *Adv. Ecol. Res.* **1999**, *29*, 195–240.
41. Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente, *Química Nova.* **2008**, *31(1)*, 10–19. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100003>
42. Hu, J.; Peng, P.; Jia, G.; Mai, B.; Zhang, G. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl river estuary and adjacent shelf, South China. *Mar. Chem.* **2006**, *98*, 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.03.008>
43. Jiang, L.Q.; Carter, B.R.; Feely, R.A.; Lauvset, S.K.; Olsen A.. Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 18624 <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55039-4>
44. Karbassi, A., Marefat, A. The impact of increased oxygen conditions on heavy metal flocculation in the Sefidrud estuary, *Mar. Poll. Bull.*, **2017**, *121(1–2)*, 168–175, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.011>.
45. Keeling, R. F.; Körtzinger, A.; Gruber, N. Ocean deoxygenation in a warming world. *Annual Rev. Marine Sci.* **2010**, *2*, 199–229. doi: 10.1146/annurev.marine.010908.163855
46. Li, F., Ma, Y., Song, X., Li, S., Zhang, X., Wang, X., Wang, T.; Sun, Z. Community structure and ecological quality assessment of macrobenthos in the coastal sea areas of Northern Yantai, China. *Front. Mar. Sci.* **2022**, *9*, 989034. doi: 10.3389/fmars.2022.989034
47. Lima, S. F. B.; Lucena, R. A., Santos, G. M., Souza, J W., Christoffersen, M. L., Guimarães, C. R., Oliveira, G. S. Inventory of mollusks from the estuary of the Paraíba River in northeastern Brazil. *Biota Neotropica* **2017**, *17(1)*, 20160239 <https://doi.org/10.1590/1676-0611-BN-2016-0239>
48. Liu, Q., Sheng, Y., Jiang, M., Zhao, G., Li, C. Attempt of basin-scale sediment quality standard establishment for heavy metals in coastal rivers. *Chemosphere.* **2019**, *245*, 125596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125596>
49. Liu, S.M.; Li, X.N.; Zhang, J.; Wei, H. Nutrient dynamics in Jiaozhou Bay. *Water Air Soil Pollut Focus.* **2007**, *7*, 625–643. <https://doi.org/10.1007/s11267-007-9125-y>

50. Ljung, K.; Selinus, O.; Otabbong, E.; Berglund, M. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 1613–1624. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.05.005>
51. M, Luke; Liss, P. Particle aggregation, pH changes and metal behaviour during estuarine mixing; review and integration. *Marine and Freshwater Research.* **2019**, *71*, 10.1071/MF19195. DOI: 10.1071/MF19195
52. Mannino, A.; Montagna, P. A. Small-scale spatial variation of macrobenthic community structure. *Estuaries.* **1997**, *20*, 159-173. <https://doi.org/10.2307/1352729>
53. Moreira, J.; Quintas, P.; Troncoso, J. Spatial distribution of soft-bottom polychaete annelids in the Ensenada de Baiona (Ría de Vigo, Galicia, north-west Spain). *Scientia Marina.* **2006**, 217-224.
54. Nayak, A.; Equbal, J.; Rout, S.S.; Dash, B.; Thiruchitrambalam, G.; Bhadury, P.; Satyanarayana, B.; Raut, D. Macrobenthic community of an anthropogenically influenced mangrove associated estuary on the East coast of India: An approach for ecological assessment. *Front. Mar. Sci.* **2022**, *9*, 1008912. doi: 10.3389/fmars.2022.1008912
55. Netto, S.A., Lana, P.C. Effects of sediment disturbance on the structure of benthic fauna in a subtropical tidal creek of southeastern Brazil. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **1994**, *106*, 239–247.
56. Nilsson, H. C.; Rosenberg, R. Hypoxic response of two marine benthic communities. *Marine Ecol. Progr. Ser.* **1994**, *115*, 209–217. doi: 10.3354/meps115209
57. Nriagu, J. O. A history of global metal pollution. *Science.* **1996**, *272*(5259), 223–224.
58. Olgard, F.; Brattegard, T.; Holthe, T. Polychaetes as surrogates for marine biodiversity: lower taxonomic resolution and indicator groups. *Biodivers. Conser.* **2003**, *12*, 1033–1049.
59. Onabule, O. A.; Mitchell, S. B.; Couceiro, F. 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.* **2020**, *191*, 105179. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2020.105179>
60. Oresanz, J. M.; Gianuca, N. M. Contribuição ao conhecimento dos anelídeos poliquetas do Rio Grande do Sul. Lista sistemática preliminar e descrição de três novas espécies. *Comunicações do Museu de Ciências PUCRS.* **1974**, *4*, 1-37.
61. Pamplin, P.A.Z.; Almeida, T.C.M.; Silva-Filho, J.P., New record of *Laeonereis acuta* (Treadwell, 1923) (Nereididae: Polychaeta) in Northeast coast of Brazil. *Biota Neotrop.* **2007**, *7*, 353–355, <http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032007000300035>.
62. Passos, E.A.; Alves, J.P.H.; Garcia, C.A.B.; COSTA, A.C.S. Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *J. Brazil Chem. Soc.* **2011**, *22*, 828-835. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000500004>
63. Rajeshkumar, S.; Liu, Y.; Zhang, X.; Ravikumar, B.; Bai, G.; Li, X. Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the Meiliang Bay of Taihu Lake in China. *Chemosphere.* **2018**, *191*, 626–638. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.078>
64. Ramos e Silva, C.A.; Silva, A.P.; Oliveira, S.R. Concentration, stock and transport rate Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. *Mar. Chem.* **2006**, *99*, 2-11. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.010>
65. Rosenberg, D.M.; Resh, V.H. Introduction to freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates. **1993**, 1-9. In D.M. Rosenberg & V.H. Resh (eds.), *Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates*. Chapman & Hall, New York, 488p.
66. Rygg, B. Distribution of species along pollution-induced diversity gradient in benthic communities in Norwegian Fjords. *Marine Pollution Bulletin.* **1985**, *16*, 469–474. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(85\)90378-9](https://doi.org/10.1016/0025-326X(85)90378-9)
67. Ryu, J.; Kang, S.-G.; Kang, D.; Lee, C.H.; Koh, C.H. The impact of heavy metal pollution gradients in sediments on benthic macrofauna at population and community levels. *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987). **2011**, *159*, 2622-2629. [10.1016/j.envpol.2011.05.034](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.034).
68. Salomons, W.; Stigliani, W. *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*. Berlin: Springer Verlag, 1995. 352 p.
69. Santos, M.; Amorim, A.; Brotas, V.; Cruz, J. P. C.; Palma, C.; Borges, C.; Favareto, L. R.; Veloso, M V.; Dâmaso-Rodrigues, L.; Chainho, P.; Félix, P. M.; Brito, A. C. Spatio-temporal dynamics of phytoplankton community in a well-mixed temperate estuary (Sado Estuary, Portugal). *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 16423. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20792-6>
70. Seiderer, L.J., Newell, R.C. Analysis of the relationship between sediment composition and benthic community structure in coastal deposits: Implications for marine aggregate dredging. *ICES J. Mar. Sci.* **1999**, *56*, 757–765. <https://doi.org/10.1006/jmsc.1999.0495>
71. Semlali, R.M.; van Oort, F.; Denaix, L.M.L. Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4180–4188. <https://doi.org/10.1021/es0002621>
72. Snelgrove, P.V.R.; Butman, C.A. Animal-sediment relationships revisited: causes versus effects. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* **1994**, *32*, 111-177.
73. Tylmann, W.; Lysek, K.; Kinder, M.; Pempkowiak, J. Regional pattern of heavy metal content in Lake sediments in Northern Poland. *Water Air Soil Pollut.* **2011**, *216*, 217–228. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0529-3>
74. Uddin, M.H.; Shahjahan, M.; Amin, A.R.; Haque, M.M.; Islam, M.A.; Azim, M.E. Impacts of organophosphate pesticide, sumithion on water quality and benthic invertebrates in aquaculture ponds. *Aquac. Rep.* **2016**, *3*, 88–92. <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2016.01.002>
75. Van Dalssen, J.A.; Essink, K.; Toxvig, M. H.; Birklund, J.; Romero, J.; Manzanera, M. Differential response of macrozoobenthos to marine sand extraction in the North Sea and the western Mediterranean. *ICES J. Mar. Sci.* **2000**, *57*, 1439–1445. DOI: 10.1006/jmsc.2000.0919

76. van Leussen, W. "Aggregation of particles, settling velocity of mud flocs A review," in *Physical processes in estuaries*. Editors J. Dronkers, and W. van Leussen (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), **1988**, 347–403. doi:10.1007/978-3-642-73691-9_19;
77. Vaquer-Sunyer, R.; Duarte, C.M. Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **2008**, *105*, 15452-15457. <https://doi.org/10.1073/pnas.0803833105>
78. Warwick, R.M. Evidence for the effects of metal contamination on the intertidal macrobenthic assemblages of the Fal Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. **2001**, *42*(2), 145–148. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00120-X)
79. Wu, Y.; Bao, H.; Unger, D.; Herbeck, L.S.; Zhu, Z.; Zhang J.; Jennerjahn, T.C. Biogeochemical behaviour of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China. *Cont. Shelf. Res.* **2013**, *57*, 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2012.07.017>
80. Yamamuro, M. Chemical tracers of sediment organic matter origins in two coastal lagoons. *J. Mar. Syst.* **2000**, *26*, 127–134. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(00\)00049-X](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(00)00049-X)
81. Yang, J.; Zhang, B.; Peng, X.; Wang, H.; Li, Z.; Cai, W.; Fang H. Sediment quality assessment for heavy metal contamination in the Dongzhai Harbor (Hainan Island, China) with pollution indice approach. *Open Chem. Eng. J.* **2014**, *8*, 32–37. DOI: 10.2174/1874123101408010032
82. Zaaboub, N.; Oueslati, W.; Helali, M.A.; Abdeljaouad, S.; Huertas, J.F.; Galindo, A.L. Trace elements in different marine sediment fractions of the Gulf of Tunis (Central Mediterranean Sea). *Chem. Speciat. Bioavailab.* **2014**, *26*, 1–12. <https://doi.org/10.3184/095422914X13884279095945>

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

ARTIGO 03

BCR Sequential Extraction for Geochemical Fractions and Assessment of Zn, Ni, Cd, Cu and Pb in the Coastal Sediments – Santos Port Complex, Southeast Brazil

Jéssica de F. Delgado^{a,b}; Leonardo da S. Lima^{a,b}; José Antônio Baptista Neto^{a,b,c};
Estefan M. da Fonseca^{a,b,d*}

^aPrograma de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra Av. Gen. Milton Tavares de Souza s.n., Gragoatá – Niterói

^bAequor - Laboratório de Inteligência Ambiental. R. Joaquim Eugênio dos Santos, 408 - Eldorado, Maricá - RJ, 24901-040

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

^dPrograma de Pós-Graduação em Administração/Mestrado – PPGAd. Rua Mário Santos Braga, S/N – 4º andar – Prédio1 CEP:24.020-140 – Campus do Valonguinho – Centro- Niterói – RJ

*Corresponding author, email oceano25@hotmail.com

Abstract

Water column variances in the aquatic environment, motivated by either natural or anthropogenic processes, may impact the stability of trace metals in the sediment of Santos Port Complex (SPC), located southeast Brazil. Trace metals such as Cu, Zn, Ni, Pb and Cd potentially negatively affects ecological and biological compartments in the estuarine water. To evaluate the status of sediment of the SPC, the present article investigated the geochemical fraction of sedimentary trace metals applying the BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction approach. Organic matter and fine grainsize, characteristic of an estuarine environment, showed a direct influence on the concentration dynamics of trace metals in sediments, especially for Pb, Cd and Ni. In the specific case of Zn and Cu, they had a potential source of contamination in the port. The largest fraction of the metals studied were non-residual, being potentially remobilizable in an environment where variation in the physicochemical parameters of the water column is highly variable, something frequent in estuarine environments. |

Keywords: *Trace Metal speciation; Santos Harbor, sediment, environmental impact*

1. Introduction

As a result of the nature of port activities, these transport complexes are generally installed in geomorphologically protected areas, safe from strong open sea hydrodynamics. In addition, for the beneficiation/transformation/circulation of transported raw material and industrial products that arrive and leave constantly the portuary site, an industrial park is installed nearby, resulting in the consequent human settlement along the entire region. Thus, natural confined sites such as estuaries and bays are suitable environments for the development of this type of activity (Iglesias et al., 2021). On the other hand, estuaries and bays, due to their strong water physic-chemical gradients, derived from the transition between freshwater on the continent and salty marine waters, present a great biodiversity, representing one of the most productive ecosystems around the planet (Barbier et al., 2011; Pinto and Marques, 2015). Additionally, the calm water body function as a nursery for marine organisms, that use this environment to reproduce and feed (Kotzé, 2016). So, despite its great ecological importance and therefore a high degree of sensitivity, port regions represent one of the environments most altered by human activities (Gillanders et al., 2011; Vermeiren and Sheaves, 2014; Kotzé, 2016). Among the most critical impacting factors existing in the day-to-day life of the ports are the constant dredging, waste disposal, constant transit of vessels, high population density, waste generation, among others.

The natural characteristics of estuarine environments make these ecosystems even more complex from an ecological point of view (Sun et al., 2015; Zhang M. et al., 2017; Duggan et al., 2019; Izegaegbe et al., 2020). Their geomorphologically protected water, with low hydrodynamic fluxes and restricted water exchange with the adjacent sea, result in water column lower oxygen levels, being propitious to the concentration of contaminants on its sediment, composed of fine grained particles and high levels of organic matter (Guerra-García and García-Góme 2004). So, many ports are known as critically polluted sites, representing a real threat to the local living organisms (Galkus et al., 2012; Zaaboub et al., 2014).

The marine environment has become polluted due to a wide range of contaminants sourced by several anthropogenic activities, and this has prompted worldwide attention for a long time (Adekunle , 2012; Eliku and Leta, 2018). Trace metal pollution in the estuarine ecosystems is an increasing challenge as most trace metals beyond threshold

concentrations are potentially toxic to living organisms (Prabhakaran et al., 2016). These elements can find their own ways to enter the food net in the environment. However, their toxicity and associated damages of individual metals are relatively well studied with established baselines (Yi et al., 2021).

Estuarine ecosystems are highly dynamic sites that are often coupled with seawater dilution effects and various anthropogenic input. All environmental parameters can then further affect trace metal bio assimilation since they influence interactions between heavy metal and the aquatic biota. Thus, the comprehension of the trace metal bioavailability is not an easy task, being necessary the integration of all major contributing factors such as different environmental variables, multi-heavy metal mixtures and their speciation (Gu and Gao, 2021), when attempting to investigate processes that dictate the relation between trace metals and the biota.

Total levels of trace metal recording in in the sedimentary pool does not represent an effective indicator when the object is the evaluation between natural and anthropogenic sources (Relic et al. 2010, Passos et al. 2011, Okoro et al. 2012) and its potential bioavailability (Zhong et al. 2011). For this purpose, recent authors have applied sequential partial extraction approaches to evaluate the specific chemical forms with sedimentary phases and metal sources (Hang et al. 2009, Davutluoglu et al. 2011).

One commonly used sequential extraction approach is the BCR (European Community Bureau of Reference) method. The BCR method divides trace metals into four groups comprising exchangeable and easily soluble fraction, easily reducible fraction, oxidizable fraction and residual fraction. The first three fractions theoretically represent the potentially available fractions, which under physicochemical fluctuations of the water column are made available. The last represents a difficult fraction mobilized (Sahara et al., 2015), considered naturally inert.

The main object of the present study was to diagnosis the status of sedimentary trace metals in order to in order to allow the dynamic projection of the geochemical distribution, under variations of the physicochemical parameters of the water column in Santos Estuarine System (SES).

2. Study Site

The SES (Figure 1) consists of a coastal region severely modified by countless human activities, of the most diverse natures, resulting in several potential pollution sources. Among them can be mentioned a huge industrial complex, intensely populated areas agricultural and portuary activities. One of the most significant sources is Cubatão industrial park, located in the Santos watershed basin (Azevedo Netto, et al., 2022), which concentrates petrochemical, steel, chemicals, fertilizers, and logistics, as well as energy production and services, and whose activities present potential punctual and diffuse sources of pollutants. Parallely, the same region is under the influence of irregular depositions of industrial solid waste, by port activities, sewage treatment stations, submarine outfall and clandestine discharges of domestic sewage and sanitary landfills. Finally, SUS is still the target of constant impacts generated in the maintenance of the Port of Santos, the largest port complex in Latin America, where periodic dredging activities are carried out (Figure 1). The coastal region, on the other hand, receives many tourists during the summer time (Azevedo Netto et al., 2022), being the traditional fisheries an important economic activity in the region (Hortellani et al., 2008).

3. Methodology

a. Filed Campaign

A sampling campaign was carried out during May/21. 32 sampling spots were distributed along the main estuarine channel as shown in Figure 1. Water column physico-chemical characterization was made at surface and bottom water depth, during the ebb tide. Salinity was evaluated with a multiparameter Horiba U10 probe.

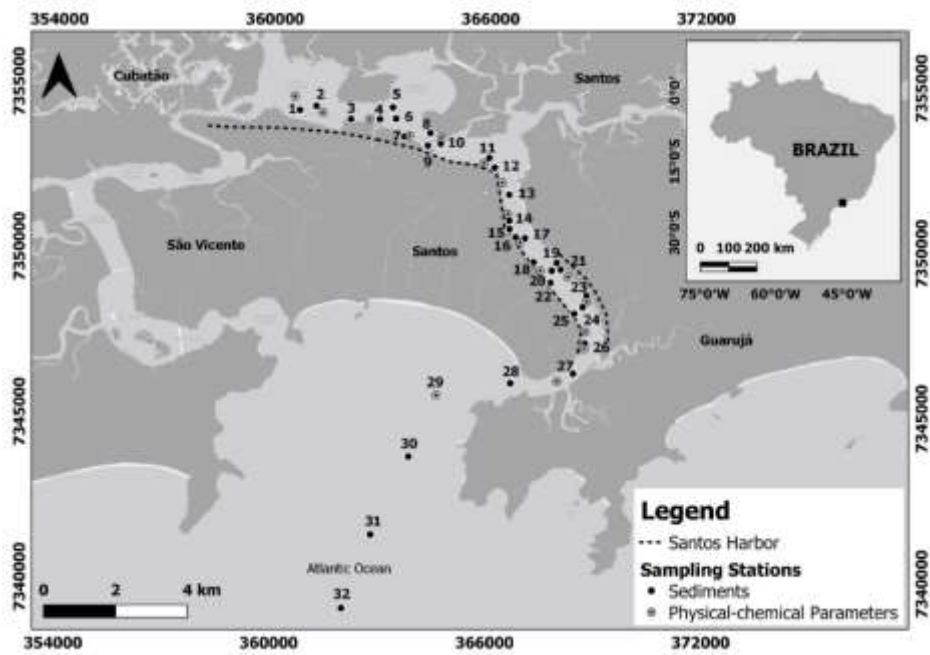


Figure 1. Study area and Sampling stations

Additionally, with the same approach of Netto et al., (2021) past data was also used to reinforce the accuracy of the physical analysis of the waters. The averages of all data groups used were compared with the trace metal concentrations and other environmental parameters (pH, Eh, Dissolved Oxygen and salinity).

A stainless Van Veen grab was used to maintain sediment composition integrity and avoid contamination during sediment sample collection. Then the samples were properly packaged and stored under refrigeration (~-20oC) until analysis. In the sediment samples were analyzed: Sediment grain size, total organic carbon (TOC) levels, phosphorus concentrations and metals (Ni, Cu, Zn, Cr and Pb) were determined.

b. Laboratorial Analysis

Trace metals samples were maintained in pre acidified plastic bowls and transported to the laboratorial analysis. For the grain size evaluation, a pre-treatment process was used, degrading the organic matter with hydrogen peroxide (H₂O₂). Posteriorly, the grain size was measured by a Microtrac S3500 grain size analyzer. The obtained results were classified into sand, silt, and clay according to the sediment composition.

Then, the fine material (below 0.063mm) used to extract the trace metals. Sequential extraction was performed by using the BCR approach. After samples centrifugation and

further dilution trace metals (Pb, Cu, Ni, Zn and Cd) were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. The detection limits of the method are respectively: Pb, 15 mg/Kg; Cu, 1,5 mg.Kg⁻¹; Ni, 0.1mg. Kg⁻¹; Zn, 0.4mg.Kg⁻¹, Cd, 0.4mg.Kg⁻¹.

c. Statistical Analysis

The normal distribution of the data was tested with the Shapiro-Wilk test. Spearman's correlation was used to evaluate the relationship between trace metal data and the environmental parameters.

4. Results and Discussion

Sediment trace metal levels represent potentially reasonable indicators of the state of an ecosystem (Forstner and Wittmann, 1981). Once trace metals do into the estuary, they promptly become associated with particulate phase and sink to subaquatic bottom (Hanson et al., 1983). The decantation process depends on several water column features such as pH, Eh, ionic strength, organic and inorganic matrixes and the available surface area for adsorption caused by variation in grain size distribution (Davis et al., 1991). Combination of trace metals with fine particles (silt and clay) is attributed to co-precipitation or complexation reactions of these elements on particle surfaces, determining the distribution pattern of trace metals in sedimentary pool (Ho et al., 2010). In the present study, grain size records are presented in Figure 2. Size is a fundamental property of sediment particles. It determines particles diffusion and deposition through the environment, and therefore provides important informations to the sediment provenance, transport history and depositional conditions (Kenneth Pye, 2004). In the present study, the finer grain size fraction was present along all the sampling stations, being more concentrated in the estuarine inward area, where the lower hydrodynamic conditions permitted its deposition.

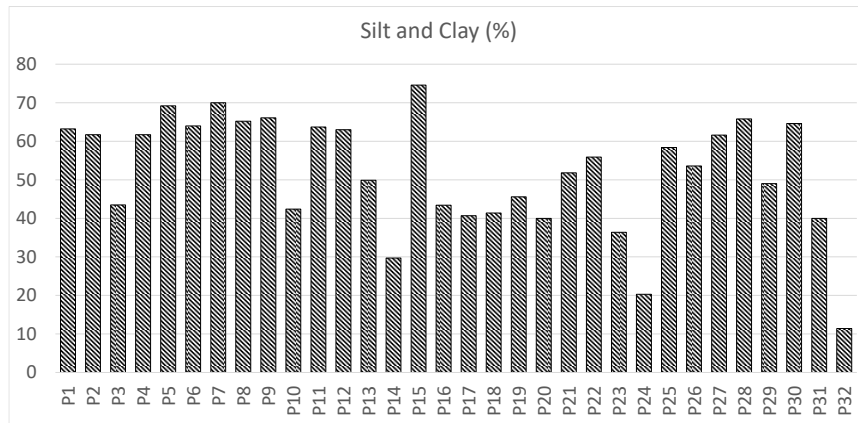


Figure 2. Fine grainsized particles distribution

Sediments consist of multi-phase matrixes composed of silicates, carbonates, hydroxides/oxides, sulfates and organic substances as major components (Zhu, 2006). Organic matter, in turn, shows the capacity to retain, reduce the mobility, and consequently reduce trace metals of bioavailability (Impellitteri et al. 2002; Wolińska et al. 2018). So, organic compounds play an important role in forming complexes and retaining heavy metals in a potential mobilizable form (Aydinalp and Marinova, 2003).

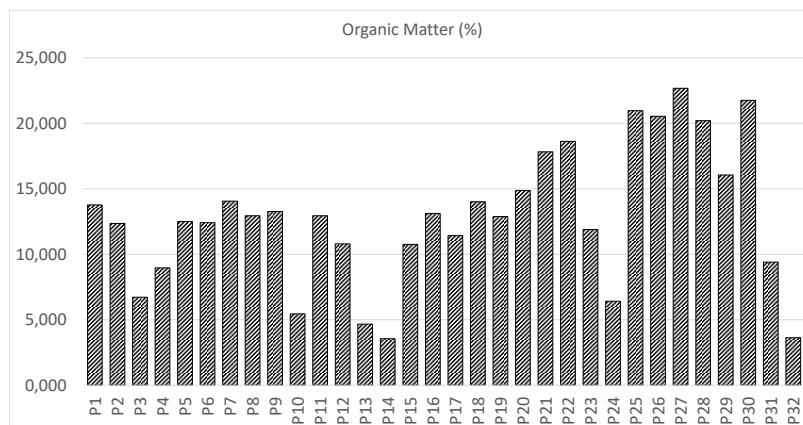


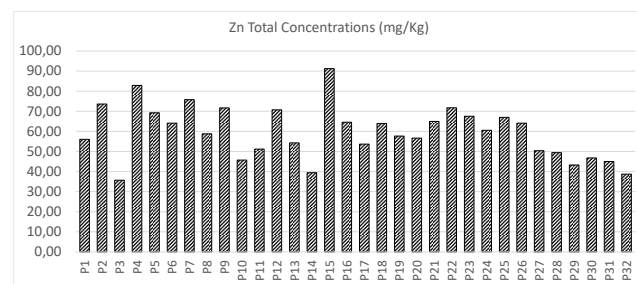
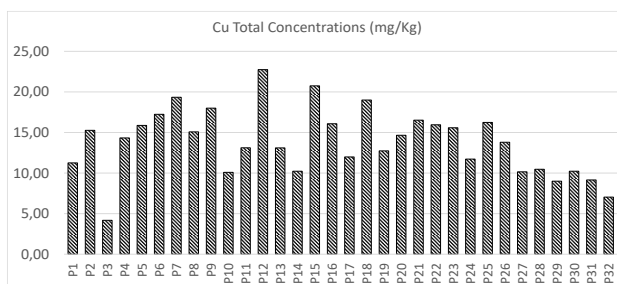
Figure 3. Organic Matter distribution

In the present study, the organic matter levels varied between 3,5 and 22,5%. The higher concentrations were in Santos's channel contrary to expectations due to the greater currents in this area. On the other hand, the water salinity, proper from open sea water, may promote estuarine flocculation and aggregation mechanisms, carrying the dissolved organic matter to the subaquatic bottom pool (Boyle et al., 1977; Sholkovitz, 1978; Davis, 1984; Gibbs, 1986). So, the estuarine physico-chemical particles settlement mechanism, together with the existence of a submarine outfall and the potentially active processes of flocculation can explain this distribution.

Among the pollutants present in estuarine environments, a critic role is played by trace elements, which, under certain water column conditions, are potentially toxic to living species, being transmitted through the trophic chain (Rosado et al. 2016a, b; Tarnawski and Baran 2018). Trace elements deposited in bottom sediments can potentially be a threat to aquatic organisms. Moreover, in the case of improper sediment management, e.g. from the dredging of port evolution basins sediment, they can also pose a danger of having a toxic impact on land biota.

Some authors demonstrated that flocculation of dissolved organic matter in the estuarine environments may enhance sedimentation of organic-metal complexes derived from the terrestrial ecosystems (Sholkovitz, 1978; Sholkovitz et al., 1978; Wells et al., 2000; Turner et al., 2002; Stolpe and Hassellöv, 2007; Biati et al., 2010; Samani et al., 2014; Heidari, 2019As seen in Figure 3, total trace metals concentrations data revealed two patterns of distribution. The first one, followed by Ni, Pb and Cd, which showed the same appearance as organic matter levels. This data reveals the importance of organic matter in the heavy metal accumulation in Santos Estuarine System).

The second pattern, followed by Zn and Cu, didn't follow the deposition pattern promoted by the organic matter affinity and concentration. The similarity between this too metals and it random character suggested the port activity as a potential source for these trace metals. Copper mining and processing is fundamental for infrastructure development. As a result, highly industrialized areas used present Cu contamination from metallurgical waste (Wang et al., 2015). More important than that, copper and zinc are used in antifouling paints as active ingredient and stabilizer, respectively (Bighiu et al., 2017).



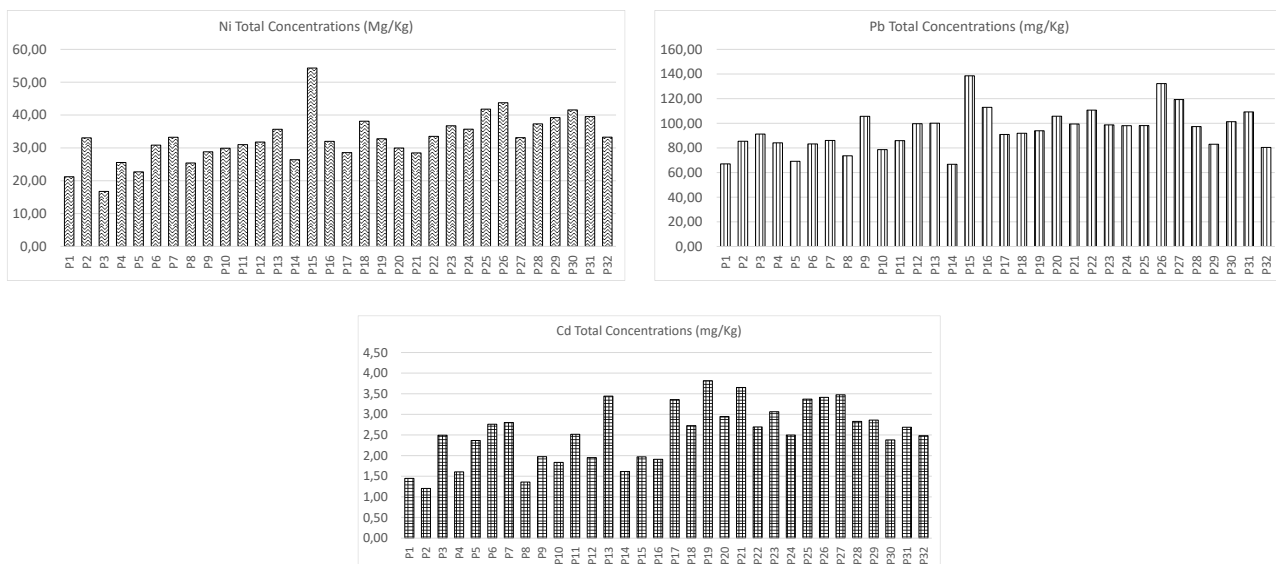


Figure 3 Total Trace Metals concentrations

Table 1 presents statistical analysis results. According to obtained data, hydrodynamic fluxes represent the main distribution parameter for local floating particles, since fine grainsize and organic matter recorded significant correlation. The same can be said for Cu and Zn, since both metals presented significant correlation with fine grainsized particles. On the other hand, organic matter showed to be preponderant for Cd and Pb sediment accumulation.

Table 1. Spearman test results

	Fine Grainsize	Mo (%)	Cu (Total)	Zn (Total)	Ni (Total)	Pb (Total)	Cd (Total)
Fração fina		0,392	0,453	0,470	-0,062	0,004	-0,213
Mo (%)	0,392		0,217	0,160	0,288	0,361	0,399
Cu (Total)	0,453	0,217		0,868	0,051	0,262	-0,020
Zn (Total)	0,470	0,160	0,868		0,051	0,257	-0,117
Ni (Total)	-0,062	0,288	0,051	0,051		0,546	0,384
Pb (Total)	0,004	0,361	0,262	0,257	0,546		0,407
Cd (Total)	-0,213	0,399	-0,020	-0,117	0,384	0,407	

Sedimentary trace metal fractionation reflects the metal binding processes in sediments. The dynamic of metal fractioning in these sediments is a result of the difference of each metal source and its particular affinity with environment matrixes and particular physico-chemical responses. Generally, human activities sourced metals are presented in the potentially mobilizable fractions, whereas metals derived from natural geologic sources are in residual fractions (Passos et al., 2010).

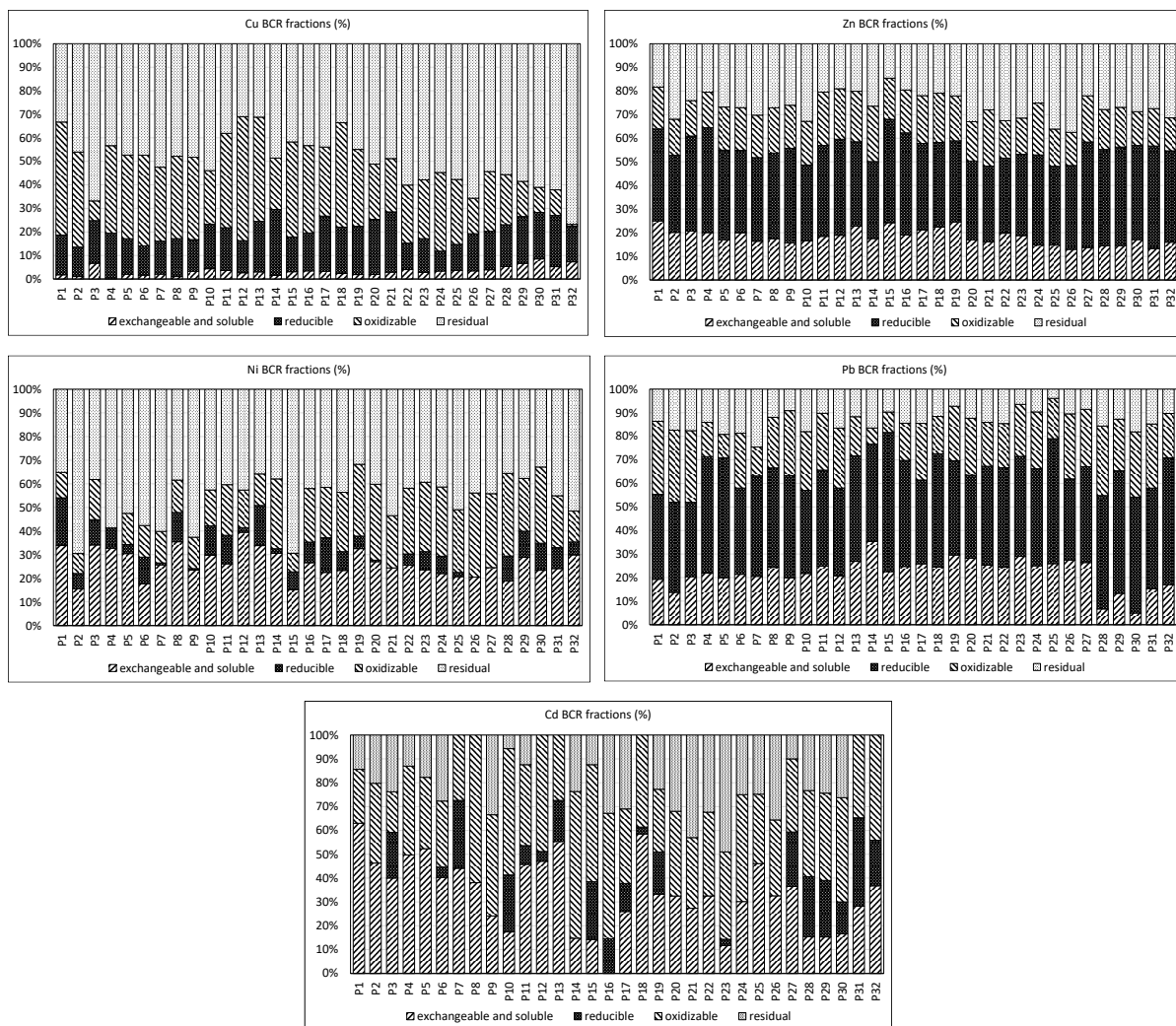


Figure 4. Studied Trace Metals BCR fractions

In the present study, a significant amount of all studied metals was associated with the non-residual phase indicating that all trace metals are potentially bioavailable. In the sediment non-residual fraction, the speciation status and potential bioavailability of trace metals primarily depends on the binding of these elements to solids particles, their presence in ionic form in the water column, or being adsorbed on the surfaces of sediment mineral/organic matter/microorganisms complexes. In this sense, obtained results showed that the subaquatic bottom stored trace metals may be remobilized from the sedimentary pool via natural or anthropogenic mechanisms. The first hypothesis may be the result of the water column physico-chemical conditions variation (e.g. pH, redox potential, organic matter, and salinity) (Wu et al. 2015), as a result of estuarine tidal and saline wedge oscillations. On the other hand, the constant dredging works, necessary to maintain the depths in the vessels' evolution basin, can affect the stability of the bottom sediments and thus remobilize the pollutants deposited back into the water column

(Monte et al., 2019). So, according to the present study, specially Cd and Pb, revealed less association with the most stable fraction.

In aquatic bodies, the non-residual trace metals are transported as dissolved, colloidal or particulate elements/compounds, associated with available natural matrixes like organic matter, Fe and Mn (oxyhydr)oxides and clay particles, which are omnipresent in the aquatic ecosystems and present a high metal sorption ability (Singh and Subramanian, 1984; Parker and Rae, 1998; Warren and Haack, 2001; Pokrovsky and Schott, 2002; Hassellöv and von der Kammer, 2008; Nystrand et al., 2012). The organic phase, according to the present study, recorded an omnipresence for all the studied trace metals, as a result of the organic matter significant availability in estuarine areas, where the high productivity and the water exchange restriction permit its accumulation. After organic matter enters the environment, it produces trace metals organic complexes due to abundant carboxyl, hydroxyl, amine, and other organic particle surface reactive groups, increasing its adsorption capacity (Kulikowska et al., 2015; Zhou et al., 2015). Some authors have suggested that Cu is able to form complexes with organic matter (Manceau and Matynia, 2010; Moon and Peacock, 2012, Karlsson et al., 2006) or organic matter-copper mineral ternary complexes (Strawn and Baker, 2009). So, in the present study, sequential extraction analysis confirmed the organic matter as an important matrix immobilizing local Cu. Recorded data in the present article, suggested that the dynamic of the other studied trace metals mobility is also associated with high organic matter concentrations, as shown in the Figure 4.

In the same way as Cu, Pb and Zn show great affinity with the hydroxyl functional group available on mineral surfaces like kaolinite, oxide, oxyhydroxides, and Fe and Al hydroxides (Smith et al., 1995). According to Silveira et al., (2003), iron oxides are the most important soil constituents retaining heavy metals. The affirmation made by the authors is applicable to the present case, with the exception for Ni and Cd, trace metals that recorded a negligible participation of the reducible phase in most sampling stations. According to Qion et al. (2020) and Ma et al. (2021), sediment minerals are the main constituent of solid sediment matrices and clay minerals are the most impacting elements in sediments that primarily include layered silicate minerals, crystalline and amorphous oxides matrixes that significantly influence the immobility and diffusion of trace metals. In the present study,

The most dangerous fraction of trace metals stays in the free ionic species which are highly mobile and easily bioavailable (Sunda and Lewis, 1978; Luoma, 1983). In the present study, this fraction showed to be less important for Cu. The other metals, on the other hand, recorded a significant participation of the soluble/exchangeable fraction.

5. Conclusions

Heavy metals have been shown to be increasingly present in the environment, representing risks to ecological health when in anomalous concentrations. Their total concentrations just don't allow the projection of the potential deleterious effects that these elements offer. In fact, its toxicity is associated not only with the particular characteristics of each metal, but also with the ligand matrices available in the environment, since these will define the mobility of trace metals. In the present study, metals were present at unnatural levels in the vast majority of sampling stations. Organic matter and fine grainsize, characteristic of an estuarine environment, showed a direct influence on the concentration dynamics of trace metals in sediments, especially for Pb, Cd and Ni. In the specific case of Zn and Cu, they had a potential source of contamination in the port. The largest fraction of the metals studied were non-residual, being potentially remobilizable in an environment where variation in the physicochemical parameters of the water column is highly variable, something frequent in estuarine environments. More studies are needed to assess the effective negative effects of metals on the Santos estuarine ecosystem.

Acknowledgements

This research was funded by Maricá Development Company – CODEMAR and by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). The authors are also grateful to the Municipality of Maricá for infrastructure and administrative support.

Authors' Contributions

All the authors were involved in conception; development of the theory; discussion of results and contribution to final manuscript

References

- Adekunle AS (2012) Removal of heavy metals from industrial effluents by water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *J Environ Chem Toxicol* 4:11. <https://doi.org/10.5897/JECE12.037>
- Aydinalp C. and Marinova, S. “Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils,” *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 12, no. 5, pp. 629–633, 2003.
- Azevedo Netto, A., Farias de Souza, P. ., da Silva Lima, L., Silva Vieira, K. ., de Freitas Delgado, J., Ramos Menezes, C. ., Vieira Neves, C., Baptista Neto, J. A. ., & Monteiro da Fonseca, E. (2022). Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado. *Sistemas & Gestão*, 17(1). <https://doi.org/10.20985/1980-5160.2022.v17n1.1790>
- Barbier, E. B., Hacker, S. D., Kennedy, C., Koch, E. W., Stier, A. C., and Silliman, B. R. (2011). The Value of Estuarine and Coastal Ecosystem Services. *Ecol. Monogr.* 81 (2), 169–193. doi:10.1890/10-1510.1
- Biati, A. Karbassi A.R., Hassani A.H., Monavari S.M., Moattar F. Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7 (2) (2010), pp. 327-336, 10.1007/BF03326142
- Bighiu MA, Gorokhova E, Carney Almroth B, Eriksson Wiklund AK. Metal contamination in harbours impacts life-history traits and metallothionein levels in snails. *PLoS One*. 2017 Jul 3;12(7):e0180157. doi: 10.1371/journal.pone.0180157. PMID: 28671998; PMCID: PMC5495383.
- Boyle E.A., Edmond J.M., ESholkovitz .R. The mechanism of iron removal in estuaries *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 (9) (1977), pp. 1313-1324, 10.1016/0016-7037(77)90075-8
- Davies, C.A., Tomlinson, K & Stephenson, T., Heavy metals in river tees estuary sediments, *Environ. Technol.*, 12(1991) 961-972.

- Davis J.A. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (4) (1984), pp. 679-691, 10.1016/0016-7037(84)90095-4
- R.J. Gibbs Segregation of metals by coagulation in estuaries *Mar. Chem.*, 18 (2–4) (1986), pp. 149-159, 10.1016/0304-4203(86)90004-6
- 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.
- Duggan, M., Bayliss, P., and Burford, M. A. (2019). Predicting the Impacts of Freshwater-Flow Alterations on Prawn (*Penaeus Merguensis*) Catches. *Fish. Res.* 215, 27–37. doi:10.1016/j.fishres.2019.02.013
- Eliku T, Leta S (2018) Spatial and seasonal variation on physico –chemical parameters and heavy metals in Awash River Ethiopia. *Appl Water Sci* 8:177. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0803-e>
- Forstner U & Wittmann G T W, *Metal pollution in aquatic environment*, (Springer verlag, New york) 1981, pp. 486.
- Galkus, A.; Joksas, K.; Stakeniene, R.; Lagunaviciene, L. Heavy Metal Contamination of Harbor Bottom Sediments. *Pol. J. Environ. Stud.* 2012, 21, 1583–1594.
- Gillanders, B. M., Elsdon, T. S., Halliday, I. A., Jenkins, G. P., Robins, J. B., and Valesini, F. J. (2011). Potential Effects of Climate Change on Australian Estuaries and Fish Utilising Estuaries: a Review. *Mar. Freshw. Res.* 62, 1115–1131. doi:10.1071/MF11047
- Gu, Y. G., and Gao, Y. P. (2021). A new method for estimating sedimental integrated toxicity of heavy metal mixtures to aquatic biota: a case study. *Ecotoxicology* 30, 373–380. doi: 10.1007/s10646-021-02346-0
- Guerra-García, J.M., and J.C. García-Góme. 2004. Polychaete assemblages and sediment pollution in a harbour with two opposing entrances. *Helgoland Marine Research* 58: 183–191.
- HANG X, WANG H, ZHOU J, DU C AND CHEN X. 2009. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *J Hard Mater* 163: 922-930.

- Hassellöv M., von der Kammer F. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems *Elements*, 4 (6) (2008), pp. 401-406, 10.2113/gselements.4.6.401
- Heidari M. Role of natural flocculation in eliminating toxic metals *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 76 (3) (2019), pp. 366-374, 10.1007/s00244-019-00597-x
- Ho, H. H. Swennen, R. and Van Damme, A. (2010). Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam. *Geologica Belgica.*, 13 (1), 37-47
- Hortellani MA, Sarkis JES, Abessa DMS, Sousa ECPM (2008) Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente, *Química Nova*. 31(1):10-19.
- Iglesias I., Bio A., Bastos L., Avilez-Valente P. Estuarine hydrodynamic patterns and hydrokinetic energy production: The Douro estuary case study, *Energy*, Volume 222, 2021, 119972, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119972>.
- Impellitteri, C. A., Lu, Y., Saxe, J. K., Allen, H. E., & Peijnenburg, W. J. G. M. (2002). Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. *Environmental International*, 28, 401–410.
- Izegaegbe, J., Vivier, L., and Mzimela, H. (2020). Macrobenthic Community Structure of the Mhlathuze Estuary, a Permanently Open Estuarine Embayment in KwaZulu-Natal, South Africa. *Afr. J. Aquat. Sci.* 45 (1-2), 95–107. doi:10.2989/16085914.2020.1719818
- I. Iglesias, A. Bio, L. Bastos, P. Avilez-Valente,
- Karlsson, T., Persson, P. Skyllberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), pp. 2623-2628
- Kenneth Pye, Simon J. Blott (2004) Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Science International*: 19-27.

- Kotzé, P. (2016). Protecting Nature's Nurseries - Study Highlights Importance of Natural Flow to Estuaries. *The Water Wheel* 15 (4), 12–16.
- Kulikowska, D.; Gusiatin, Z.M.; Bulkowska, K.; Kierklo, K. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil *Chemosphere*. 2015, 136, 42-49
- Luoma S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms — a review *Sci. Total Environ.*, 28 (1983), pp. 1-3, 1–22, 10.1016/S0048-9697(83)80004-7
- Ma, C.; Ci, K.; Zhu J.; Sun, Z.; Liu, Z.; Li X.; Zhu Y.; Tang, C.; Wang, P.; Liu Z. Impacts of exogenous mineral silicon on cadmium migration and transformation in the soil-rice system and on soil health. *Sci. Total Environ.*, 759 (2021), Article 143501
- Manceau, A., Matynia, A. The nature of Cu bonding to natural organic matter *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010), pp. 2556-2580
- Monte, C. do N.; Rodrigues, A. P. Freitas, de C.; A. R. de; Freire, A. S.; Santelli, R. E.; Braz, B. F.; Machado, W. Dredging impact on trace metal behavior in a polluted estuary: a discussion about sampling design. *Braz. j. oceanogr.* 67 • 2019 • <https://doi.org/10.1590/S1679-87592019022706701>
- Moon, E.M., Peacock, C.L. Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments *Geochim. Cosmochim. Acta*, 92 (2012), pp. 203-219
- Nystrand M.I., Österholm P., Nyberg M.E., Gustafsson J.P. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity *Appl. Geochem.*, 27 (2012), pp. 906-916, 10.1016/j.apgeochem.2012.01.009
- OKORO HK, FATOKI OS, ADEKOLA FA, XIMBA BJ AND SNYMAN RG. 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *J Environ Anal Tox* 1: 1-9.
- Parker J.C., Rae J.E. *Environmental Interactions of Clays: Clays and the Environment* Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1998), p. 271

- Passos E de A, Alves J C, dos Santos I S, Alves J do P H, Garcia C A B and Spinola Costa A C 2010 Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis *Microchem. J.* 96 50–7
- PASSOS EA, ALVES JPH, GARCIA CAB AND COSTA ACS. 2011. Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *J Brazil Chem Soc* 22: 828-835.
- Pinto, R., and Marques, J. C. (2015). “Ecosystem Services in Estuarine Systems: Implications for Management,” in *Ecosystem Services and River Basin Ecohydrology*. Editors L. Chicharo, F. Müller, and N. Fohrer (Dordrecht, NL: Springer). doi:10.1007/978-94-017-9846-4_16
- Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) *Chem. Geol.*, 190 (2002), pp. 141-179, 10.1016/S0009-2541(02)00115-8
- Prabhakaran, P., Ashraf, M. A., and Aqma, W. S. (2016). Microbial stress response to heavy metals in the environment. *RSC Adv.* 6, 109862–109877. doi: 10.1039/C6RA10966G
- Qin, C.; Yuan, X.; Xiong, T.; Tan, Y.Z.; Wang, H. Physicochemical properties, metal availability and bacterial community structure in heavy metal-polluted soil remediated by montmorillonite-based amendments *Chemosphere*, 261 (2020), Article 128010
- RELIC D, DORDEVIC D, POPOVIC A, JADRANIN M AND POLIC P. 2010. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone. *Environ Monit Assess* 171: 229-248.
- Rosado, D., Usero, J., & Morillo, J. (2016a). Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere*, 153, 10–17.
- Rosado, D., Usero, J., & Morillo, J. (2016b). Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Marine Pollution Bulltin*, 102, 65–71.

- Sahara E, Widihati I A G and Putra I G D 2015 Fraksinasi dan bioavailabilitas logam berat Fe dan Mn pada sedimen di Pelabuhan Benoa J. Kim. 9 124–31
- Samani, A.R.V. Karbassi A.R., Fakhraee M., Heidari M., AVaezi, .R. Valikhani Z. Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater Desalin. Water Treat., 55 (4) (2014), pp. 926-934, 10.1080/19443994.2014.920730
- Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing Earth Planet. Sci. Lett., 41 (1978), pp. 77-86, 10.1016/0012-821X(78)90043-2
- Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing Earth Planet. Sci. Lett., 41 (1978), pp. 77-86, 10.1016/0012-821X(78)90043-2
- Sholkovitz E.R., Boyle E.A., Price N.B. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing Earth Planet. Sci. Lett., 40 (1978), pp. 130-136, 10.1016/0012-821X(78)90082-1
- Silveira, M. L. A., Alleoni, L. R. F., & Guilherme, L. R. G.. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60(Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)), 2003 60(4), 793–806. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162003000400029>
- Singh S.K., Subramanian V. Hydrous Fe and Mn oxides – scavengers of heavy metals in the aquatic environment *Crit. Rev. Environ. Control.*, 14 (1) (1984), pp. 33-90, 10.1080/10643388409381713
- Smith, A.; Means, L.; Chen, A.; Alleman, B.; Chapman, C.; Tixier Jr., J. S.; Brauning, E.; Gavaskar, R.; Royer,
- Stolpe B., Hassellöv M. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (13) (2007), pp. 3292-3301, 10.1016/j.gca.2007.04.025
- Strawn, D.G.; Baker, L.L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Pollut.*, 157 (2009), pp. 2813-2821

- Sun, T., Zhang, H., Yang, Z., and Yang, W. (2015). Environmental Flow Assessments for Transformed Estuaries. *J. Hydrol.* 520, 75–84. doi:10.1016/j.jhydrol.2014.11.015
- Sunda, W.G. Lewis J.A.M. Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to unicellular alga, *Monochrysis lutheri* Limnol. Oceanogr., 23 (5) (1978), pp. 870-876, 10.4319/lo.1978.23.5.0870
- Tarnawski, M., & Baran, A. (2018). Use of chemical indicators and bioassays in bottom sediment ecological risk assessment. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0513-2>.
- Turner A., Martino M., Le S.M. Roux Trace metal distribution coefficients in the Mersey Estuary, UK: evidence for salting out of metal complexes *Environmental Science & Technology*, 36 (21) (2002), pp. 4578-4584, 10.1021/es020075y
- Vermeiren, P., and Sheaves, M. (2014). Predictable Habitat Associations of Four Crab Species across the Low Intertidal Landscape of a Tropical Estuary over Time. *Estuaries and Coasts* 38 (1), 285–295. doi:10.1007/s12237-014-9799-0
- Wang, Z., Wang, Y., Chen, L., Yan, C., Yan, Y., & Chi, Q. (2015). Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indicators and multivariate statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 99, 43–53.
- Warren L.A., Haack E.A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments *Earth Sci. Rev.*, 54 (2001), pp. 261-320, 10.1016/S0012-8252(01)00032-0
- Wells M.L., Smith G.J., Bruland K.W. The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, *RI Mar. Chem.*, 71 (2000), pp. 143-163, 10.1016/S0304-4203(00)00046-3
- Wolińska, A., Banach, A., Szafranek-Nakonieczna, A., Stępniewska, Z., & Błaszczuk, M. (2018). Easily degradable carbon - an indicator of microbial hotspots and soil degradation. *International Agrophysics*, 32, 123–131.
- Wu G, Pan L, Wei Q, Guo L (2015) Decreased mobility of heavy metal in Haihe River sediments: the possible role of tide gate. *J Geochem Explor* 157:92–99

- Wu Y, Bao H, Unger D, Herbeck LS, Zhu Z, Zhang J, Jennerjahn TC (2013) Biogeochemical behaviour of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China. *Cont Shelf Res* 57:32–43
- Yi J, Lo LSH, Liu H, Qian P-Y and Cheng J (2021) Study of Heavy Metals and Microbial Communities in Contaminated Sediments Along an Urban Estuary. *Front. Mar. Sci.* 8:741912. doi: 10.3389/fmars.2021.741912
- Zaaboub, N.; Oueslati, W.; Helali, M.A.; Abdeljaouad, S.; Huertas, J.F.; Galindo, A.L. Trace elements in different marine sediment fractions of the Gulf of Tunis (Central Mediterranean Sea). *Chem. Speciat. Bioavailab.* 2014, 26, 1–12
- Zhang, M., Cui, B., Zhang, Z., and Jiang, X. (2017b). Salinity-oriented Environmental Flows for keystone Species in the Modaomen Estuary, China. *Front. Earth Sci.* 11 (4), 670–681. doi:10.1007/s11707-016-0609-9
- ZHONG XL, ZHOU SL, ZHU Q AND ZHAO QG. 2011. Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta-a case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. *J Hard Mater* 30: 13-21.
- Zhou S.; Chen S.; Yuan Y., Lu Q. Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity *Sci. Rep.*, 5 (2015), pp. 1-9