

Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Cássia Regina de Elias Onofre¹, Joil José Celino², Rita Maria Weste Nano³, Antônio Fernando de Souza Queiroz²

RESUMO

Neste estudo, determinou-se a distribuição espacial de Sulfetos Voláteis em Ácido (SVA) e Metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) Extraídos Simultaneamente (MES) no substrato lamoso do sedimento de manguezal da região de São Francisco de Conde (SFC) e Madre de Deus (MD), situados na porção norte da BTS. Foram escolhidas quatro estações, em um total de 25 pontos de coleta, em zona urbana, industrial e portuária. Os testes estatísticos aplicados mostraram não haver diferença estatística entre as estações. O SVA foi extraído do sedimento anaeróbico com ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, a frio, e os metais bivalentes liberados durante este tratamento são referidos como metais extraídos simultaneamente (MES). Com objetivo de entender os processos referentes a biodisponibilidade dos metais em associação com os sulfetos, foram determinados: os parâmetros físico-químicos da água superficial, assim como, frações granulométricas, matéria orgânica (1,13% – 18,13%), carbono orgânico total (0,65% – 10,52%), nitrogênio total (0,01% – 0,32%), metais [Cd (< 0,10 mg Kg⁻¹), Cu (0,45 mg Kg⁻¹ – 10,27 mg Kg⁻¹), Pb (1,36 mg Kg⁻¹ – 21,14 mg Kg⁻¹), Ni (0,66 mg Kg⁻¹ – 28,62 mg Kg⁻¹), Zn (4,68 mg Kg⁻¹ – 37,12 mg Kg⁻¹)]. Comparando-se esses resultados com valores de referência internacionais (*National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA e *Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines*) verificou-se estarem abaixo dos valores estabelecidos, assim mesmo quando os resultados foram comparados com aqueles encontrados em outras regiões (do Brasil e do mundo). Encontrou-se ainda, valores <1 para a relação $\sum[MES]/[SVA]$, sugerindo a não biodisponibilidade desses metais. Estes resultados indicam que os teores dos metais estão em níveis referenciados como aqueles que não devem apresentar efeitos adversos à biota, exceto aos organismos bentônicos que ingerem partículas.

Palavras-chave: Sulfetos voláteis em ácido; biodisponibilidade, manguezal; sedimento; metais.

Metal bioavailability in mangrove sediments from north portion to the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil

ABSTRACT

The present work examines the spatial distribution of acid volatile sulphides (AVS) and the simultaneously extracted metals (SEM) such as Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn in the mangrove sediments of São Francisco do Conde (SFC) and Madre de Deus (MD), both areas located in the BTS. Four stations were established taking into account the existing urban, industrial, and port activities nearby the sampling sites. Statistical analysis showed that there are no significant differences among the stations. The AVS are extracted from the anaerobic sediment at room temperature using hydrochloric acid at 1.0 mol L⁻¹ and the bivalent metals released during this treatment are referred to as simultaneously extracted metals (SEM). The processes relative to the bioavailability of metals in association with sulphides, were also correlated to physical-chemical parameters of the surface water, granular fractions,

and organic matter (1.13 – 18.13%), total organic carbon (0.65 – 10.52%), total nitrogen (0.01 – 0.32%), and metals [Cd <0.10 mg Kg⁻¹], Cu (0.45 – 10.27 mg Kg⁻¹), Pb (1.36 – 21.14 mg Kg⁻¹), Ni (0.66 – 28.62 mg Kg⁻¹), Zn (4.68 – 37.12 mg Kg⁻¹)]. The results obtained in this study are lower than international reference values, as those provided by the National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA and Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. In addition, the results are also lower when compared with data obtained for other regions in Brazil and around the world. In general, values < 1 were found for the relationship $\sum [SEM] / [AVS]$, thus suggesting that these metals are not bioavailable. Our results indicate that the level of metals in the studied areas are suitable and should not cause adverse affects on the biota, except when considering those benthonic organisms which ingest particles.

Keywords: acid volatile sulphide; bioavailability; mangrove; sediments; metals.

1 INTRODUÇÃO

O manguezal constitui um dos ecossistemas costeiros, que ocorre na região do estuário, característico de regiões tropicais e subtropicais, sofrendo influencia direta do regime das marés, que são o principal mecanismo de penetração das águas salinas neste ecossistema. As áreas de manguezal são de extrema importância para a população humana, uma vez que delas provém boa parte das proteínas (mariscos e peixes), tão essenciais para sua subsistência. São encontrados ainda camarões, e outros invertebrados, a exemplo do chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*), da lambreta (*Lucina pectinata*), da ostra (*Crassostrea brasiliiana*), do sururu (*Mytella falcata*), do siri (*Callinectes danae*), do ganhamun (*Cardisoma guanhumi*) e do caranguejo (*Ucides cordatus*) todos oriundos do manguezal, os quais são bastante explorados comercialmente (Rodrigues, 2002).

O manguezal, por ser um ambiente efetivamente protegido contra ondas e correntes fortes, inundado por água salobra, permite a deposição de argilas, silte e outros detritos, e constitui uma ótima superfície para o transporte de metais, cuja precipitação é favorecida pelo pH alto e pela disponibilidade de sulfetos, devido às condições de redução na camada sub-superficial do sedimento. Adicionalmente, os mecanismos de transporte de água e sedimentos, pelas ondas em direção ao estuário, pela movimentação da maré e pelo padrão de circulação estuarino, atuam de forma a prevenir o escape de sedimentos do ecossistema (Harbison, 1986).

Os metais alcançam o manguezal, principalmente, por meio das marés em duas formas trocáveis: incorporados na matéria em suspensão ou dissolvidos (Lacerda & Abraão, 1984; Harbison, 1986; Lacerda & Rezende, 1987; Lacerda, 1994). Como são poluentes conservativos, o seu acúmulo nos manguezais, por um longo espaço de tempo, representa uma ameaça para esses ambientes, podendo atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema.

Devido ao fato desses metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos em níveis tóxicos (Allen et al., 1993; Silvério, 1999), a sua biodisponibilidade e a subsequente toxicidade têm se tornado um dos mais frequentes tópicos de estudos associados aos substratos lamosos dessas zonas.

Um dos parâmetros fundamentais para deliberação da qualidade do sedimento em ambientes lacustres é a determinação de SVA - Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (Di Toro et al., 1990; Carvalho, 2001). A biodisponibilidade de metais em sedimentos pode ser verificada pela razão entre a concentração dos Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e a concentração dos Metais Extraídos Simultaneamente (MES), resultantes da extração dos sulfetos. Essa relação expressa a possível (ou não) toxicidade dos sedimentos, o que pode refletir o nível de contaminação no ambiente, quando se determina também os MES, desde que os metais como Cd, Cu, Pb, Ni e Zn tenham tendência a tornarem-se agressores ambientais (Klaassen & Watkins, 2001).

Quando se observa um $\Sigma[\text{MES}] / [\text{SVA}] > 1$ significa que um número mais significativo de metais está presente no sedimento, em relação aos

SVA. Estes metais não retidos têm o potencial de serem significativamente mais biodisponíveis do que aqueles ligados aos sulfetos. Quando em sedimentos se determina $\Sigma[\text{MES}] / \text{SVA} < 1$ significa que mais SVA estão presentes do que os metais bivalentes e podem diminuir sua biodisponibilidade para os organismos (Mozeto, 2001).

O presente trabalho consistiu em determinar a distribuição espacial entre Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES) em sedimentos anóxidos e possivelmente contaminados por metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) em substratos lamosos de manguezal da região de São Francisco do Conde (SFC) e Madre de Deus, porção norte da Baía de Todos os Santos – BA (Fig. 1), e estudar a correlação da razão $\Sigma [\text{MES}] / [\text{SVA}]$ para verificar a possível contaminação nesses manguezais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição da área

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma das maiores reentrâncias da costa brasileira, com uma área aproximada de 1100 Km², que se estende por 462 Km de costa, sendo considerada uma das maiores e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil (Fig. 1). A maior parte da baía apresenta uma topografia de fundo relativamente plano, com profundidade média de 6 m. Profundidades máximas de até 100 m são observadas no Canal de Salvador, que é o maior responsável pela troca de água entre a baía e o oceano. Três grandes bacias de drenagem convergem para a BTS: as dos Rios Paraguaçu, Jaguaribe e Subaé (Lessa et al., 2001). As correntes de maré são principalmente bidirecionais, e mais fortes durante a maré vazante. A coluna d'água é bem misturada verticalmente em termos de temperatura e salinidade, sendo que condições estuarinas são

limitadas ao canal do rio Paraguaçu (Wolgemuth et al., 1981).

O clima da região no entorno da BTS é classificado como quente e úmido sem estação seca, com chuvas predominantes no inverno, precipitação média anual de 1900 mm e precipitações maiores em abril e agosto. No interior da baía, os ventos são geralmente nordestes no verão e sudestes no inverno. A temperatura média anual é de 25° C, com amplitude térmica de 5,5° C, temperaturas máximas de 28° C e mínimas de 22,8° C (Guedes & Santos *apud* Veiga, 2003). A umidade relativa do ar é elevada durante todo o ano, com índices médios que variam de 77% a 85%, com uma pequena inconstância sazonal. Tem-se o mês de janeiro como o mais seco, com umidade de 79% e um período mais úmido de abril a julho, quando a umidade ultrapassa 85%.

A textura dos sedimentos superficiais de fundo da BTS varia desde argila a areia muito grossa, com distribuição espacial diferenciada. Os sedimentos argilosos predominam na porção norte da baía enquanto que ao sul verifica-se que as areias médias e grossas são mais expressivas (Lessa et al., 2000).

A vegetação de manguezal na BTS, que engloba a região pesquisada, é predominantemente representada pelas espécies *Laguncularia racemosa* R. Gaertn. (mangue branco), associada a *Avicennia schaueriana* Stapf & Leech. (mangue siriúba) e *Rhizophora mangle* L. (mangue vermelho) (Queiroz, 1992).

A área localizada entre as coordenadas geográficas 12° 35' 29" e 12° 40' 00" de latitude sul; 38° 43' 16" e 38° 07' 56" de longitude oeste perfaz cerca de 80 km², no setor norte da BTS (Fig. 1). Os limites compreendem os municípios de Candeias, Salvador, Santo Amaro, São Sebastião do Passé, São Francisco do Conde e Madre de Deus. A principal via de acesso à região, a partir de Salvador, é a BR-324, seguindo-se da capital até o entroncamento com a BA-592, quando se deve tomar a direção para Candeias, chegando-se ao município de São Francisco do Conde (SFC).

A ilha de Madre de Deus, com solo urbano de 11 Km², até o final de 1950 era apenas uma aldeia de pescadores que atraía muitos turistas

devido à beleza natural de suas praias. Após a instalação do TEMADRE (Terminal Marítimo Almirante Alves Câmara), unidade operacional da TRANSPETRO, subsidiária da PETROBRAS, e da proximidade com a RLAM (Refinaria Landulfo Alves - Mataripe), passou a ser referenciada como “cidade bomba” (Veiga, 2003). Como resultado da grande expansão populacional e industrial da região, e na ausência de um adequado planejamento e tratamento de

efluentes, a BTS apresenta elevadas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Mestrinho, 1998; Tavares et al., 1999; Souza Santos et al., 2000). Desde os anos 60 a costa da baía está sujeita a um intenso desenvolvimento e exploração dos seus recursos naturais, incluindo-se aqui a pesca e a mariscagem, muitas vezes predatórias, que ocorrem em áreas de manguezal.

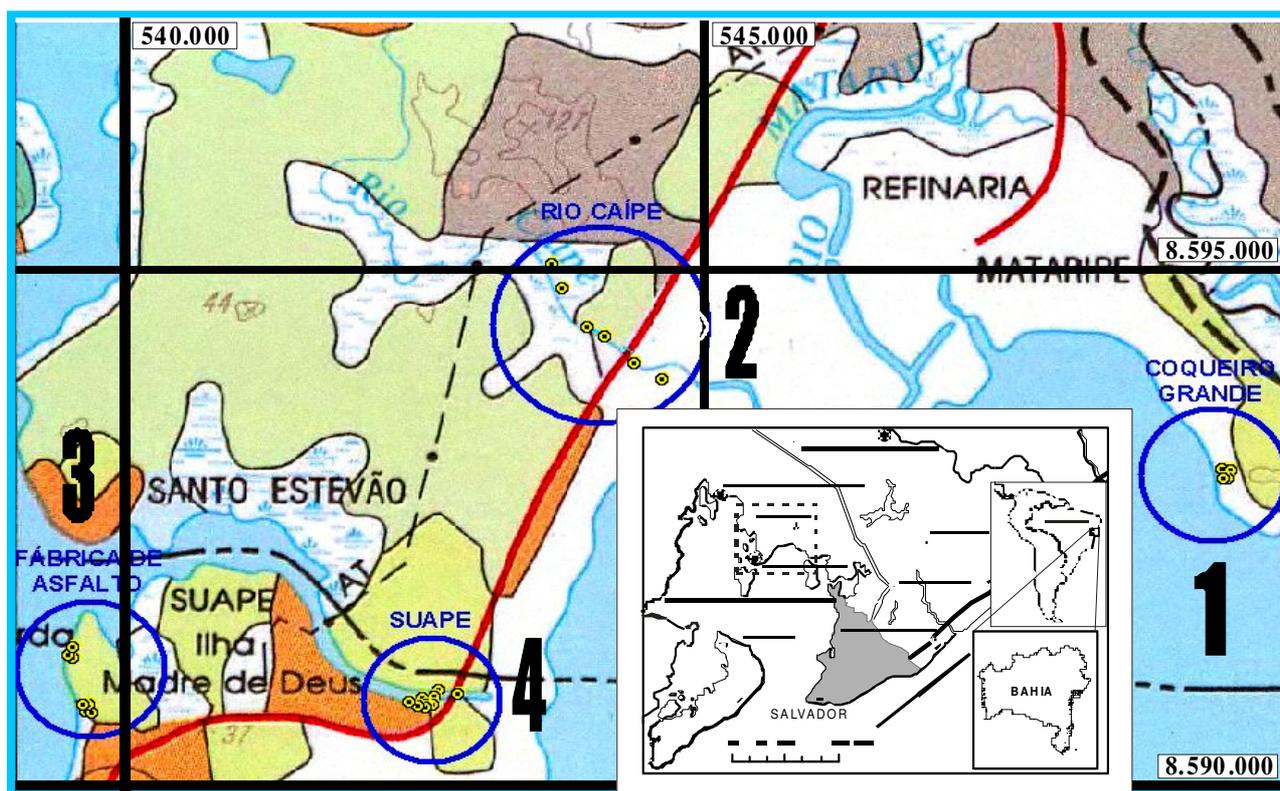


Figura 1 - Mapa de localização da Baía de Todos os Santos e de localização das estações de amostragem: 1 – Coqueiro Grande, 2 - Rio Caípe, 3 - Fábrica de Asfalto e 4 - Suape. Fonte: Base cartográfica CONDER, 1998.

2.2 Procedimentos de coleta de dados

Foram realizadas duas campanhas sendo a primeira de varredura, para uma avaliação preliminar da área e da qualidade do substrato em estudo, com definição dos pontos de coleta, e levando-se em consideração fatores ambientais e de ação antrópica. A segunda campanha objetivou realizar a coleta dos sedimentos na área em estudo (outubro / 2004).

Na campanha de amostragem foram coletadas amostras de sedimento de 4 estações localizadas, na região de SFC e Madre de Deus

(Fig. 1) as quais foram estabelecidas em função das atividades desenvolvidas próximo ao local de coleta: urbana, industrial e portuária. Essas estações foram denominadas de: 1) Coqueiro Grande (CG); 2) Rio Caípe (RC); 3) Fábrica de Asfalto (FA) e 4) Suape (S).

Na estação denominada Coqueiro Grande (CG) predominam atividades industriais. Nessa localidade está situada a RLAM (Refinaria Landulfo Alves de Mataripe) que engloba diversos poços produtores terrestres de petróleo.

Nessa estação, onde foram coletadas quatro amostras de sedimento (Fig. 1), o manguezal está bastante antropizado, com sinais de stress da vegetação. Verificou-se um bosque misto, predominando *Avicennia schaueriana*, seguida por *Laguncularia* e *Rhizophora*. Observou-se em toda a área presença de muito lixo (vasilhames e sacos plásticos, latas, papel, etc.). O sedimento é arenoso na maior extensão, da área, com sedimento argiloso em sítios mais próximo à água. Nas cercanias do manguezal foram encontradas pilhas de rochas (provenientes da RLAM que estava realizando a construção de pistas). É intensa a atividade marisqueira no local, apesar das condições ambientais desfavoráveis.

A segunda estação amostral foi estabelecida às margens do Rio Caípe (Foto 1), próxima a uma área urbana e a rodovia que interliga a RLAM à ilha de Madre Deus. O sedimento deste manguezal apresenta-se, macroscopicamente, arenoso e firme. O bosque é aberto e a vegetação escassa, sendo constituída de *Avicennia schaueriana*, poucos exemplares de *Laguncularia* e *Rhizophora* (quase inexistente). Visivelmente antropizado, o local encontra-se bastante degradado pela presença de lixo urbano e pela retirada da vegetação original. Foram realizadas coletas de seis amostras de sedimento, no total, ao longo das margens direita e esquerda do Rio Caípe.



Foto 1 - Vista aérea da estação Rio Caípe (RC) e respectivos pontos de coleta. Em destaque a área urbana na parte baixa da foto. Fonte: Base cartográfica CONDER, 2000.

A terceira área, de onde foram coletadas um total de seis amostras, está localizada entre a Fábrica de Asfalto e o terminal portuário TEMADRE (Foto 2). A vegetação do manguezal encontra-se praticamente destruída, sendo possível observar apenas pequenas áreas onde se encontra preservada em bosques mistos, com espécimes de pequena estatura, com predominância de *Avicennia* e *Laguncularia*, e exemplares de *Rhizophora*, em menores proporções. Essa localidade mostrou um substrato predominantemente arenoso, embora na área da copa das árvores, em direção ao rio, o sedimento seja mais argiloso. O ambiente, apesar de impactado pela presença de dutos da TRANSPETRO, que atravessam todo o manguezal, e da proximidade com o Porto do Morim, terminal TEMADRE e Fábrica de Asfalto, além de lixo em toda a sua extensão, apresenta uma vegetação que está rebrotando, ainda que de forma incipiente.

Na estação Suape foram coletadas nove amostras nas duas margens do rio homônimo. A área está impactada pela presença de dutos, esgotos domésticos e lixo, além de sofrer influência das emissões veiculares e da RLAM. A vegetação de pequena estatura desenvolve-se sobre um substrato arenoso, e na área da copa das árvores, em direção ao rio, esse pacote lamoso apresenta-se argiloso. O bosque é misto, com predominância de *Avicennia* e *Laguncularia*, enquanto a *Rhizophora* é mais escassa. A comunidade que vive nas imediações do manguezal desenvolve atividades de pesca e mariscagem, e apesar desse manguezal estar próximo a uma área de praia freqüentada pela população de Madre de Deus, a região mostrou pouco lixo. No período da coleta estavam sendo implantados novos dutos, com presença de máquinas e tratores na área (Foto 3).

Todos os materiais utilizados para coleta e análises foram lavados com solução neutra (Isodert 5%) e descontaminados com HNO_3 10 % durante 24 h.

A determinação de SVA (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação) requer procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento, para que não haja oxidação da amostra, alterando a concentração de sulfeto e interferindo na confiabilidade dos resultados (Griethuysen et al 2002; Lasorsa & Casas, 1995).

As amostras de sedimento de manguezal foram coletadas no início da manhã, no período da baixa-mar, após consulta sobre as alturas das marés fornecidas pelas Tábuas das Marés dos Portos de Salvador / BA e Madre Deus / BA. Para coleta das amostras de sedimento, foi definida uma área de pouco trânsito de pessoas, e durante os trabalhos de campo não houve incidência de chuvas.

A coleta consistiu na obtenção de amostras simples de sedimentos superficiais do substrato lamoso, após a retirada mecânica dos dois primeiros centímetros do sedimento, que se constitui na superfície mais oxidada. Para retirada desse material utiliza-se colheres ou conchas plásticas previamente ambientadas na água do próprio rio. Depois de recolhidas, as amostras foram imediatamente colocadas em sacos plásticos tipo *zip-lock*, previamente etiquetados, tomando-se cuidado para que nenhum espaço de ar permanecesse dentro do saco, minimizando a oxidação dos sedimentos.



Foto 2 - Vista aérea da estação Fábrica de Asfalto (FA); em destaque o Terminal Portuário TENADRE. Fonte: Base cartográfica CONDER, 2000.



Foto 3 - Vista aérea da estação Suape (SU) em destaque área do manguezal que estava sendo aterrada na época da coleta. Fonte: Base cartográfica CONDER, 2000.

Concluída a coleta as amostras foram mantidas sob refrigeração em isopor com gelo (± 4 °C). Posteriormente esse material foi transportado para o LEM (Laboratório de Estudos Biogeoquímicos de Manguezais) onde foi armazenado em refrigerador e mantido a 4°C até a realização das análises específicas.

Foram efetuadas medidas de temperatura, pH, condutividade, potencial redox (E_h) e salinidade na água superficial em cada ponto de coleta, utilizando-se medidores portáteis de campo multi-parâmetros. Em laboratório foram determinados nas amostras do substrato lamoso: a granulometria (análise granulométrica), matéria orgânica (M.O.), carbono orgânico total (CO), nitrogênio total (N), os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES).

A análise granulométrica foi realizada no laboratório do Departamento Nacional de Obras Contra Seca (DNOCS-BA). As determinações de MES, N, M.O. e CO, foram realizadas no Laboratório de Estudos Biogeoquímicos de Manguezais (LEM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A determinação de SVA foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Universidade Federal de São Carlos – SP (UFSCar).

Para as análises granulométricas previamente eliminou-se a matéria orgânica, por ataque com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 40 volumes. Foram obtidas as frações granulométricas areia, silte e argila. Essa análise

foi dividida em duas partes. Após secagem à temperatura ambiente, as amostras foram pulverizadas usando gral e pistilo de ágata, para melhor homogeneidade, e depois quarteadas. Em seguida, cada amostra foi peneirada e a fração de 80 Mesh foi utilizada para as análises.

A determinação da matéria orgânica (M.O.) foi realizada pela perda de peso do sedimento por ignição a uma temperatura elevada. O método consistiu na determinação do teor de M.O. obtido pela diferença de massa do sedimento seco a temperatura ambiente, antes e depois da calcinação, para a qual se atingiu uma temperatura de 550 °C, por um período de 6 horas. Para a obtenção do teor de carbono orgânico total (CO) foi feita a conversão da M.O. utilizando-se o fator de van Bemmelen (1,724), com base no pressuposto de que a M.O. humificada contém uma percentagem média de 58% de CO (Kiehl, 1979).

O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl. Cerca de 0,7 g de amostra foi inicialmente mineralizada com mistura digestora ácida a quente. Após a digestão da M.O., o NH⁺ formado foi, destilado e recolhido em solução de ácido bórico e em seguida titulado com solução de ácido sulfúrico. Esse método inclui formas orgânicas combinadas decorrentes da diversificada composição da matéria orgânica presente no sedimento.

A técnica utilizada para extração de SVA, seguiu a metodologia de Silvério (2003). Cerca de 3 g de sedimento úmido reage com 20 mL de ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹, a frio, sob atmosfera de nitrogênio. O procedimento experimental consistiu de um balão de reação, seguido por um tubo receptor conectado seqüencialmente para eliminar perdas de SVA (Foto 4).

Depois que a geração de sulfeto foi completada, o sulfeto extraído foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular. A solução ácida resultante no balão de destilação foi filtrada em papel de filtro e os metais solubilizados (MES) analisados por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Soluções padrão de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn (marca Merck) foram preparadas em diferentes concentrações para construção de curvas

analíticas. O espectrômetro foi calibrado, e cada amostra foi individualmente analisada para determinar a concentração de MES. As concentrações de SVA e MES foram convertidas para $\mu\text{mol.g}^{-1}$ por peso seco de sedimento.

Os limites de detecção (LD) foram calculados lendo-se o branco analítico das amostras (10 replicatas) e utilizando-se o desvio padrão: $LD = 3 \times S_{\text{branco}}$ onde: S_{branco} = desvio padrão do branco.

Para melhor compreender a variação na concentração dos metais por ponto, foi analisado um conjunto de variáveis que poderiam estar correlacionadas com os teores de metais em cada ponto.

Para testar se havia diferenças significativas entre parâmetros analisados e as unidades amostrais foi aplicado a MANOVA (Análise de Variância Multivariada) uma vez que não existiram critérios que diferenciassem os pontos entre si.

O nível de significância adotado foi $\alpha = 0,1$ ou $p < 0,10$, devido à variabilidade intrínseca a dados de meio ambiente e à característica de mosaico do sedimento.



Foto 4 - Sistema de destilação de SVA; balão de destilação com amostra de sedimento e os tubos receptores contendo NaOH.

Foi realizado também o teste de premissas de ANOVA, o teste de Cochran, para testar a homogeneidade das amostras, em que as mesmas foram consideradas homogêneas, $p < 0,005$ e o teste de Kolmogorov – Simirnov, para testar a normalidade dos dados, sendo os mesmos considerados normais. Para os testes estatísticos aplicados utilizou-se o programa STATISTICA Module Switcher 4.10, 1998.

As análises empregadas foram MANOVA, coeficiente de correlação de Pearson em uma matriz de correlação e estatística descritiva.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros pH, E_h e salinidade são dependentes da temperatura, aumentando ou diminuindo com a variação desta, de forma não linear. Todos esses fatores, juntos ou isoladamente, contribuem para que os cátions que se encontram sorvidos às partículas que constituem os substratos dos manguezais possam tornar-se biodisponíveis.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos nas estações de coleta apresentaram flutuação nos seus valores para alguns dos parâmetros medidos (Tabela 1).

Data/Hora Altura da Maré	Estação	Valores	pH	E_h (mV)	T (°C)	Sal (‰)	C (mS.cm ⁻¹)
13/10/2004	1	Mínimo	8,04	-60	22,9	35	28
		Máximo	8,26	-47	33,1	38	31,1
	Coqueiro Grande (CG)	Média	8,15	-54,25	29,8	36	29,6
		s	0,1	5,91	4,69	1,41	1,34
09:13 h		CV	0,01	34,9	21,98	2	1,8
0,0 m	2	Mínimo	7,54	-44	30	33	28,2
		Máximo	7,98	-19	32	35	30,3
	Rio Caípe (RC)	Média	7,79	-33	31	34	29,7
		s	0,17	10,04	0,67	1,03	0,77
		CV	0,03	100,8	0,45	1,07	0,59
14/10/2004	3	Mínimo	7,88	-42	28,1	36	33,9
		Máximo	7,94	-39	28,3	37	30,9
	Fábrica de Asfalto (FA)	Média	7,91	-40,5	28,2	37	32,4
		s	0,03	1,73	0,12	0,58	1,73
09:53 h		CV	0	3	0,01	0,33	3
0,0 m	4	Mínimo	7,94	-60	31,7	34	30,3
		Máximo	8,31	-42	33,1	35	39,5
	Suape (S)	Média	8,07	-49	32,2	35	35,4
		s	0,18	8,73	0,68	0,5	4,81
		CV	0,03	76,28	0,47	0,25	23,13

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos da Água Superficial nas Estações de coleta das regiões de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Bahia

Legenda: pH = Potencial Hidrogeniônico, E_h = Potencial de Oxi-redução, T = Temperatura, Sal = salinidade; C = condutividade, s = desvio padrão e CV = coeficiente de variação.

Observa-se, pela Tabela 1, uma amplitude de variação de 10,2 °C para o valor da temperatura na estação CG o que não demonstra uniformidade, comprovado pelo alto valor do CV (21,98). O mesmo foi observado para a condutividade, na estação Suape, tendo sido encontrada uma diferença 9,2 mS.cm⁻¹ e um CV

de 23,13. A variação da temperatura entre os valores de 28,2°C à 32,2°C, pode estar relacionada a influência das condições climáticas em função dos dias, horário e locais de coleta associada às características inerentes dos pontos amostrados.

Os valores encontrados para o pH, de modo geral, indicaram um caráter neutro a levemente

básico, sendo os valores mais altos registrados na estação Coqueiro Grande (CG), provavelmente por essa estação estar situada na entrada do estuário. Tais condições demonstram a influência das águas marinhas, que chegam até os manguezais, cujo valor médio de pH foi em torno de 8,0 (Nordstrom et al., 1979).

Os valores de E_h , nos pontos amostrais, inferem peculiaridades típicas de ambiente redutor, que são características das regiões de manguezal, onde os solos são mal drenados e ricos em matéria orgânica. Nessas zonas, durante o processo de decomposição microbiana da matéria orgânica, o oxigênio é rapidamente consumido e é fracamente difundido no substrato (Lacerda, 1994). As variações de E_h observadas podem estar associadas à localização das estações de amostragem ou às temperaturas no momento da coleta.

De modo geral, a salinidade apresentou pouca variabilidade, sendo então referenciada como dependente das condições climáticas dominantes no período de amostragem e da amplitude de maré. Os maiores valores encontrados nas estações Coqueiro Grande e Fábrica de Asfalto podem estar associados a maior proximidade da maré, enquanto que as estações Rio Caípe e Suape estão mais próximas aos locais de desembocadura dos cursos fluviais.

Observando os resultados obtidos da condutividade verifica-se que os menores valores foram encontrados na estação Coqueiro Grande, enquanto que os maiores valores na estação Suape.

A avaliação granulométrica das amostras coletadas teve como ponto de partida classificação do substrato por faixa granulométrica (areia, silte e argila) dos sedimentos. De posse desses resultados, as amostras foram classificadas texturalmente, baseando-se no modelo do triângulo proposto pelo Soil Survey Staff (Kiehl, 1979). Os resultados dessa avaliação encontram-se sumarizados na Tabela 2.

Segundo a norma do Centro Nacional de Pesquisa do Solo (CNPS / EMBRAPA, 1997), os sedimentos das estações estudadas classificam-se em areia. A comparação do material entre as quatro estações observa-se o predomínio da

fração areia fina, indicando um ambiente com baixa energia, capaz de acumular sedimentos mais finos, favorecendo inclusive a presença de silte e argila.

A Tabela 3 apresenta a média, os valores mínimo e máximo e o desvio padrão dos resultados das concentrações de M.O., CO, N e C/N.

Os sedimentos de manguezal estudados apresentaram valores da relação C/N maiores que a média (10:1) considerada por Kiehl (1979). A elevada proporção da relação C/N se deve aos elevados teores de carbono orgânico em relação aos de nitrogênio (altas proporções C/N), demonstrando M.O. pouco decomposta, ou seja, não está completamente humificada. Este mesmo autor comenta, que se ao sedimento não foi incorporado a M.O. não decomposta e a relação C/N estiver acima da média, outros fatores podem estar impedindo a decomposição da M.O., tais como acidez ou excesso de salinidade. Esta situação pode estar ocorrendo em todas as estações estudadas, com menos intensidade na estação Rio Caípe, a qual está situada em uma zona com menor interação de água salina em relação ao fluxo de água doce/estuarina.

Os despejos de resíduos industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios, nos mares, com metais que normalmente apresenta-se em concentrações muito pequenas, associados aos outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais podendo, desta forma se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem.

Tabela 2 - Distribuição granulométrica (%) dos sedimentos nas áreas estudadas

Área amostrada	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
Coqueiro Grande (CG)	1	89	2	8	Areia
Rio Caípe (RC)	7	88	1	4	Areia
Fábrica de Asfalto (FA)	9	85	1	5	Areia
Suape (S)	7	85	2	5	Areia

Tabela 3 - Resultados das análises de Matéria Orgânica (M.O.), Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Orgânico Total (N) e da relação COT/N (C/N), média ± desvio padrão, (mínimo - máximo)

Área de Coleta	% MO	% COT	% N	C/N
Coqueiro Grande	12,46±1,22 (10,95-13,88)	7,23±0,71 (6,31-8,05)	0,13±0,02 (0,10-0,14)	57,89±12,09 (45,36-74,30)
Rio Caípe	6,50±6,07 (1,13-18,13)	3,77±3,52 (0,65-0,52)	0,10±0,06 (0,03-0,19)	36,50±12,79 (21,67-55,37)
Fábrica de Asfalto	5,95±5,66 (1,84-15,79)	3,45±3,28 (1,06-9,16)	0,10±0,12 (0,01-0,32)	49,37±29,11 (28,63-106,00)
Suape	9,97±5,04 (2,62-17,36)	5,77±2,92 (1,52-0,07)	0,16±0,10 (0,05-0,32)	47,54±40,96 (25,77-153,40)

Os resultados relativos às concentrações de metais nas amostras de sedimento, para aqueles metais pesquisados nesse estudo, encontram-se na Tabela 4.

Embora a Resolução nº 04/85 do CONAMA tenha considerado os manguezais como reservas ecológicas (Séguin, 2002), a legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento em geral e também não existem dados de valores basais (*background*) para os parâmetros geoquímicos determinados para os sedimentos da região em estudo. Para efeito de comparação e para se ter uma idéia sobre as conseqüências dos teores de metais nos sedimentos na área, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos na literatura, representadas por agências ambientais internacionais, como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOOA), e *Environment Canada* e por dados de outras regiões de manguezal do Brasil e do mundo.

A tabela 5 apresenta a média aritmética, os valores mínimo e máximo dos metais estudados nas amostras coletadas, bem como dados da literatura. Para efeito de comparação dos dados da tabela é importante ressaltar que os resultados analíticos do presente estudo, assim como os resultados das outras regiões de manguezal, foram obtidos a partir de extração com ácido clorídrico a frio, como sugerido na técnica do SVA (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação).

Tabela 4 - Concentração de metais nas amostras de sedimento da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Ba

	Pontos de coleta	Concentração de Metais (mg.Kg ⁻¹)				
		Cd	Cu	Pb	Ni	Zn
1 Coqueiro Grande	1	< 0,10	9,14	8,88	4,05	24,27
	2	< 0,10	9,65	7,77	4,39	24,71
	3	< 0,10	7,99	7,83	4,44	27,13
	4	< 0,10	6,67	6,68	4,09	20,57
2 Rio Caípe	5	< 0,10	3,16	2,77	1,99	9,97
	6	< 0,10	1,74	2,92	1,36	6,00
	7	< 0,10	3,35	2,81	1,17	12,13
	8	< 0,10	6,89	4,90	4,66	15,54
	9	< 0,10	8,23	5,06	2,00	16,69
	10	< 0,10	8,68	3,82	3,74	17,26
3 Fábrica de Asfalto	11	< 0,10	6,99	20,94	2,33	37,77
	12	< 0,10	10,27	7,10	3,10	15,22
	13	< 0,10	3,63	1,00	1,36	8,36
	14	< 0,10	5,56	0,65	14,01	7,54
	15	< 0,10	6,04	2,81	2,25	17,42
	16	< 0,10	4,05	1,20	15,52	9,74
	17	< 0,10	0,80	0,90	1,00	4,68
	18	< 0,10	1,04	5,70	1,10	23,22
4 Suape	19	< 0,10	5,33	9,47	15,84	31,79
	20	< 0,10	4,70	9,26	19,30	31,40
	21	< 0,10	2,86	7,64	1,00	24,38
	22	< 0,10	4,10	7,16	1,00	34,85
	23	< 0,10	1,50	25,71	6,58	14,87
	24	< 0,10	1,45	5,08	1,00	32,63
	25	< 0,10	0,80	1,70	7,71	14,61

O cádmio é um metal de transição, quase sempre bivalente em todos os seus compostos estáveis, sendo que o mais comum é o CdS (sulfeto de cádmio ou greenockita), entretanto é raro e sem importância comercial. Geralmente, é encontrado com zinco na calamina e na blenda de zinco (ZnS). O cádmio se encontra nos animais e vegetais, nos alimentos e na atmosfera de centros industrializados. Sua concentração na água, solo, ar e alimentos variam dependendo dos depósitos naturais e poluição ambiental. Uma das formas de contaminação do solo é através dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis, lixo urbano e de sedimentos de esgotos.

Na região em estudo, o cádmio apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico empregado (0,10 mg.Kg⁻¹). Comparando-se os dados do ambiente estudado

com os valores de referência TEL e PEL do NOAA e do Environment Canadá, verifica-se que os valores de referência são mais altos do que os determinados nas amostras analisadas.

Com relação à avaliação da concentração de cobre no sedimento, o teor médio mais elevado foi encontrado na estação Coqueiro Grande (8,36 mg.Kg⁻¹), enquanto que a estação Suape apresentou o menor valor médio (2,40 mg.Kg⁻¹). Esses resultados indicam a existência de níveis de concentração de cobre dentro dos limites indicados pela NOAA (10 – 25 mg.Kg⁻¹), para os valores naturais (BG). Entretanto foi encontrado um valor máximo para concentração de cobre (10,27 mg.Kg⁻¹) na estação Fábrica de Asfalto.

O chumbo tem sua ocorrência natural em

rochas magmáticas e outras, em concentrações que variam de 0,1 mg.Kg⁻¹ (rochas ultramáficas e calcários) a 40 mg.Kg⁻¹ (rochas magmáticas ácidas e sedimentos argilosos) Kabata-Pendias & Pendias *apud* CETESB, 1997. Estes valores, evidentemente, tendem a aumentar nas proximidades de jazidas. Seus sais cloreto e brometo são levemente solúveis (~ 1%) em água fria enquanto que seus carbonatos e hidróxidos são quase insolúveis.

O chumbo comercial é quase exclusivamente obtido a partir do seu minério mais abundante, sendo encontrado combinado com o enxofre sob a forma de PbS, a galena. Ocasionalmente, encontram-se na natureza pequenas quantidades de chumbo metálico.

Elementos (mg.Kg ⁻¹)	Cd			Cu			Pb			Ni			Zn		
	M.A.	MN	MX	M.A.	MN	MX	M.A.	MN	MX	M.A.	MN	MX	M.A.	MN	MX
CG	<0,10	<0,10	<0,10	8,4	6,7	9,6	7,8	6,7	8,9	4,2	4,0	4,4	24,2	20,6	27,1
RC	<0,10	<0,10	<0,10	5,3	1,7	8,7	3,9	2,8	5,1	2,5	1,4	4,7	12,9	6,0	17,3
FA	<0,10	<0,10	<0,10	6,1	3,6	10,3	6,8	1,4	21,1	5,1	1,4	14,0	15,9	7,5	37,1
S	<0,10	<0,10	<0,10	2,4	0,4	5,3	6,6	1,7	9,5	12,5	0,7	28,6	20,1	4,7	31,8
BG(1)	0,1 – 0,3			10 – 25			4 – 17			9,9			7 – 38		
TEL(1)	0,6			35,7			35,0			18,0			123,1		
PEL(1)	3,5			197,0			91,3			35,9			315,0		
TEL(2)	0,6			35,7			35,0			18,0			123,0		
PEL(2)	3,5			197,0			91,3			35,9			315,0		
(3)	2			97			64			42			216		
(4)	0,9			55,88			43,51			5,28			235,44		
(5)	7,04			1158,17			92,13			32,60			303,37		
(6)	3,48			19,69			20,82			11,89			36,46		

Tabela 5 - Valores de tendência da concentração de metais nas amostras de sedimento da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Ba, comparados com dados da literatura

Legenda: M.A. = Média Aritmética; MN = Valor mínimo; MX = Valor máximo; BG = *Background*; TEL = concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota; PEL = níveis prováveis de efeito adverso à comunidade biológica; (1) NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration); (2) *Environment Canada*; (3) Represa Billings - São Paulo - SILVÉRIO (2003); (4) Baía de Guanabara - Rio de Janeiro - CARVALHO (2002); (5) Le An River - China - WEN (1999); (6) Mississippi River - USA - GRABOWSKI et al (2001).

Esse metal ocorre como contaminante ambiental em consequência de seu largo emprego industrial, destacando-se, entre outras, a indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica. O emprego do chumbo sob forma metálica e em tintas tem diminuído, porém, sua utilização em indústrias de acumuladores tem aumentado gradativamente. A contaminação do solo pode advir de forma natural ou geológica e o teor varia conforme a região. Nos solos agrícolas, o nível de chumbo varia de 2

a 200 mg.Kg⁻¹, sendo que a faixa de normalidade situa-se em concentrações de 15 a 25 mg.Kg⁻¹ (Silva *apud* CETESB, 1997).

Os valores para as concentrações de chumbo encontradas neste estudo variam de 1,36 – 21,14 mg.Kg⁻¹ na estação Fábrica de Asfalto. O valor menor médio, 3,88 mg.Kg⁻¹ foi encontrado na estação Rio Caípe, enquanto que o maior valor, 7,79 mg.Kg⁻¹ foi na estação Coqueiro Grande.

O níquel é notadamente encontrado em efluentes líquidos industriais, principalmente em

refinarias de petróleo, siderúrgicas e fábricas de fertilizantes e de celulose e papel.

Os sedimentos apresentaram valores que variaram de 0,66 a 28,62 mg.Kg⁻¹, observando-se valores inferiores ao TEL e PEL nas amostras das estações Coqueiro Grande e Rio Caípe. Os níveis de níquel encontrados também foram inferiores aos valores encontrados nos estudos realizados por Silvério (2003) e Carvalho (2002). Para a estação Fábrica de Asfalto encontrou-se um valor máximo (14,01 mg.Kg⁻¹) discretamente mais elevado do que os valores de Background (BG) e nos estudos na Baía de Guanabara. Porém os valores médios nesta estação foram inferiores aos valores de referência internacional, de regiões do Brasil e de outras regiões.

Os dados obtidos na estação Suape para os sedimentos analisados apontaram concentração máxima de níquel mais elevada que os valores de referência de Background e TEL estabelecidos pelo NOAA e TEL estabelecido pelo FDEP (Approach to the assessment of sediment quality in Florida Coastal Waters, 1994). A concentração média de níquel nesta estação (12,48 mg.Kg⁻¹) foi maior do que aquelas encontradas nos estudos realizados por Carvalho (2001), 5,25 mg.Kg⁻¹ e Grabowski et al (2001), 10,88 mg.Kg⁻¹.

Habitualmente, o zinco encontra-se combinado: como carbonato, no espato de zinco, ZnCO₃; como sulfeto, na blenda de zinco ou “esfalerita”, ZnS; como óxido, na zincita ou minério vermelho de zinco, ZnO; como silicato, na calamina, H₂SiO₅Zn₂; franklinita, (ZnFe)O.Fe₂O₃; espinélio de zinco ou gahnita, ZnO.Al₂O₃.

A maior parte dos efeitos tóxicos do zinco relaciona-se à sua combinação com outros metais e contaminação durante os processos de extração de zinco. As cinzas do metal nunca são completamente puras, podendo estar misturadas a outros metais como cádmio e mercúrio.

Nos sedimentos da região em estudo, a concentração de zinco no sedimento variou de 6,01 mg.Kg⁻¹ (valor mínimo) na estação Rio Caípe a 37,12 mg.Kg⁻¹ (valor máximo) na estação Fábrica de Asfalto. O maior valor da média foi 24,17 mg.Kg⁻¹ na estação Coqueiro Grande (Figura 12), sendo este inferior os valores de referência estabelecidos pela NOAA e pelo

Environment Canadá.

De acordo com os dados encontrados, verifica-se que a concentração dos metais estudados variou de maneira uniforme nos pontos de coleta da Estação CG, sendo que no ponto 3, a concentração de Zn foi discretamente maior.

Na estação RC, embora a uniformidade entre as concentrações dos metais tenham sido mantidas, houve acréscimo gradual desses valores, com exceção do ponto 6 onde encontram-se os menores valores. Verifica-se que a estação Rio Caípe apresentou as menores concentrações de zinco, enquanto que a concentração deste elemento foi relativamente alta na maioria dos pontos de coleta.

Na estação Fábrica de Asfalto, a variação na concentração dos metais não ocorreu de maneira uniforme. A concentração do zinco foi mais alta em todas as estações com exceção dos pontos 14 onde houve uma inversão com a concentração do Ni. Nos pontos 14 e 16 a concentração do níquel foi superior à do cobre, enquanto que nos demais pontos a concentração de cobre foi maior que a do níquel. Observa-se no ponto 11 uma concentração de zinco e chumbo mais elevada que nos demais pontos de coleta, provavelmente por esta amostra haver sido coleta na margem de um córrego mais próximo à Fábrica de Asfalto.

Verifica-se que o ponto 17, na estação Suape, apresentou os menores valores de concentração dos metais. Este ponto estava localizado antes da ponte, em uma área de pouco trânsito, enquanto que os pontos 18 a 25 estavam localizados em uma área em que o manguezal estava sedo aterrado. Além da possível influencia da implantação de novos dutos, pode também refletir a influência de fatores naturais que atuaram na área. Esses fatores podem ter causado a adição de material externo para dentro da área, a extração de material da área para fora dela ou simplesmente ter mobilizado material no interior da própria área. Tais fatores, ocorrendo isoladamente ou em conjunto, são motivados pela ação de correntes (fluviais) capazes de gerar transportes de sedimento (para a superfície). O Zn apresentou maior teor em todos os pontos. Observa-se ainda uma similaridade de comportamento na variação da concentração de metais nos pontos 19, 20 e 25 e nos pontos 18, 21,

22 e 24. O ponto 23 apresentou variação diferente dos dois grupos.

Sintetizando as interpretações, observa-se que a composição média de metais nos sedimentos da área estudada apresenta concentração que, no geral, são menos elevadas do que as outras regiões encontradas na literatura. Isso reflete diferenças importantes na composição mineralógica dos sedimentos das diferentes regiões, que por sua vez irão refletir em diferenças na composição química, além do histórico de incremento antrópico peculiar de cada local estudado.

A característica textural arenosa encontrada na área estudada pode ter contribuído para os baixos valores na concentração dos metais, uma vez que estes se associam preferencialmente às frações finas, de tamanho silte e argila ($< 2 \mu\text{m}$), que compõem os sedimentos lacustres favorecida pelas reações de sorção, devido à sua elevada área de superfície específica (Förster, 1989).

As amostras analisadas no presente trabalho apresentaram concentrações médias de metais inferiores aos valores de referência internacional TEL (concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota) e PEL (níveis prováveis de efeito adverso à comunidade biológica), estabelecidos pelo NOAA e Environment Canadá, utilizados para comparação dos resultados.

Nas Tabelas 6 e 7 se encontram os valores dos somatórios das concentrações dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn ($\sum[\text{MES}]$), os valores das concentrações dos sulfetos ([SVA]), a relação molar $\sum[\text{MES}] / [\text{SVA}]$, assim como a estatística descritiva com valores de tendência central (média e mediana) e medidas de dispersão (desvio padrão, s e coeficiente de variação, CV), para os sedimentos das estações estudadas.

Avaliando a concentração dos metais extraídos simultaneamente (MES) em cada uma das estações de coleta, observa-se que a estação CG foi a que apresentou maior teor de metais. Supõe-se que esses metais não são oriundos do SVA.

Devido à natureza fortemente redutora de sedimentos de manguezal a expectativa seria altos valores para SVA nestes sedimentos. Embora não exista valor de referência padrão comparativo

para manguezal, Leonard et al (1993) indicam que concentrações de SVA em sedimentos marinhos litorais estão na faixa de $20 - 90 \mu\text{mol S.g}^{-1}$ peso seco. Desta forma, os valores encontrados devem ser considerados como baixo, com o maior valor para [SVA] encontrado na estação Suape. Dois fatores podem ter colaborado para isso: 1) a variação sazonal e 2) a profundidade do sedimento coletado.

Estudos demonstram concentração de SVA em sedimentos anaeróbios é maior no verão do que inverno (Mackey & Mackay, 1996) e primavera (Lawra et al, 2001). O presente trabalho foi realizado em outubro (primavera) onde a temperatura máxima nos dias de coleta chegou a $33,1^\circ\text{C}$ na estação Rio Caípe. Segundo (Howard & Evans, 1993) concentrações de SVA tendem a ser mais altas entre 8 e 20 cm de profundidade. As amostras coletadas no presente trabalho foram superficiais onde o SVA tende a ser mais baixo.

Quando o resultado da razão $\sum[\text{MES}] / [\text{SVA}]$ é ≤ 1 , a concentração da mistura de metais presente no sedimento é aceitável não estando os mesmos biodisponíveis para a biota, uma vez que há um controle da fase sulfídrica sobre esses metais. Quando o resultado dessa razão é > 1 , os metais estarão biodisponíveis, sendo que o sedimento não apresenta, necessariamente, toxicidade, podendo haver um controle por outra fase, como por exemplo o COT, e não o sulfeto (MOZETO, 2002).

De acordo com os resultados encontrados, todas as estações apresentaram excesso de SVA em relação ao MES e a relação $\sum[\text{MES}] / \text{SVA} < 1$, significando que os metais presentes no sedimento estão como sulfetos pouco solúveis, e portanto, não biodisponíveis.

Analisando a variação espacial de SVA e MES nos pontos de coleta (Fig. 2), observa-se que, os pontos amostrais de 1-5 e 17-23, há correspondência de comportamento, ou seja, mostram-se flutuações semelhantes indicando colinearidade no comportamento de [SVA] e [MES], enquanto que os pontos amostrais 6-16 e 24-25 indicam o inverso, ou seja, enquanto um apresenta picos positivos o outro apresenta picos negativos. O ambiente correspondente ao intervalo 1-4 e 11-16 o manguezal está sob

influencia da maré enquanto que o manguezal situado entre os intervalos 5 –10 e 17-25 está sob influencia fluvial. O local onde foi coletado as amostra está mais para dentro do rio devido ao que foi situado na caracterização da área de coleta. Não é possível, neste trabalho, fazer qualquer asserção sobre fatores ambientais que podem estar associados a essas flutuações

Tabela 6 - Resultados da relação $\sum[MES] / [SVA]$ para os sedimentos das estações de Coqueiro Grande (CG) e Rio Caípe (RC) dos sedimentos de manguezal das regiões de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Ba

Coqueiro Grande (CG)			
Pontos de Coleta	[SVA] FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES]$ FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES] /$ SVA
1	6,09	0,63	0,1
2	14,38	0,64	0,04
3	3,21	0,65	0,2
4	3,93	0,52	0,13
Média	6,9	0,61	0,12
Mediana	5,01	0,64	0,12
s	5,14	0,06	0,07
CV	0,74	0,1	0,55
Rio Caípe (RC)			
Pontos de Coleta	[SVA] FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES]$ FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES] /$ SVA
5	3,26	0,25	0,08
6	1,94	0,16	0,08
7	14,77	0,27	0,02
8	2,33	0,45	0,19
9	4,06	0,44	0,11
10	0,74	0,48	0,65
Média	4,52	0,34	0,19
Mediana	2,8	0,36	0,1
s	5,15	0,13	0,24
CV	1,14	0,39	1,25

Tabela 7 - Resultados da relação $\sum[MES] / [SVA]$ para os

sedimentos das estações de Fábrica de Asfalto (FA) e Suape (S) dos sedimentos de manguezal das regiões de São Francisco do Conde e Madre de Deus, Ba

Fábrica de Asfalto (FA)			
Pontos de Coleta	[SVA] FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES]$ FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES] /$ SVA
11	16,2	0,8	0,1
12	2	0,5	0,2
13	0,6	0,2	0,3
14	0,6	0,4	0,7
15	11,1	0,4	0
16	0,7	0,5	0,7
Média	5,2	0,48	0,34
Mediana	1,34	0,46	0,29
s	6,75	0,2	0,29
CV	1,3	0,49	0,84
Suape (S)			
Pontos de Coleta	[SVA] FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES]$ FmoL.g ⁻¹	$\sum [MES] /$ SVA
17	4,84	0,09	0,02
18	11,22	0,41	0,04
19	36,3	0,89	0,02
20	39,86	0,93	0,02
21	15,85	0,46	0,03
22	27,87	0,64	0,02
23	3,63	0,49	0,13
24	4,8	0,55	0,12
25	19,18	0,37	0,02
Média	18,17	0,54	0,05
Mediana	18,85	0,49	0,02
s	13,77	0,26	0,04
CV	0,76	0,6	0,67

A figura 2 compara os valores da [SVA] e $\sum[MES]$ nas estações de coleta. Pode-se verificar que a maior diferença entre os dois valores ocorreu na estação S. As concentrações dos metais foram semelhantes nas quatro estações, porém [SVA] apresentou variação significativa sendo a maior concentração em S. Como discutido anteriormente, a implantação de novos dutos nesta estação pode ser uma das justificativas em favorecer a remobilização do sedimento possibilitando a liberação de sulfato ($SO_4^{=}$) com a conseqüente formação de sulfeto ($S^{=}$).

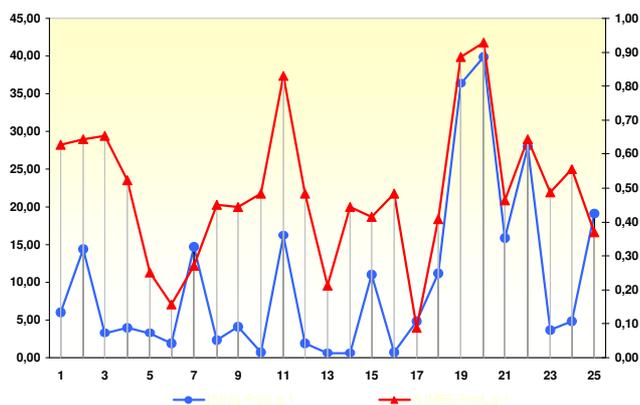


Figura 2 - Variação espacial da [AVS] (azul) e Σ [SEM] (vermelho) nos pontos de coleta nas regiões de São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA. Estações: 1- 4 Coqueiro, 5 - 10 Rio Caípe, 11 - 16 Fábrica de Asfalto, 17 - 25 Suape.

Objetivando revelar associações que dão informações sobre processos geoquímicos que controlaram ou influenciaram a distribuição dos elementos nos sedimentos, foi calculado o coeficiente de correlação entre os parâmetros geoquímicos analisados.

A Tabela 8 mostra a matriz de correlação de Pearson (r) para os parâmetros analisados. Valores em negrito representam coeficientes de correlação > 0,45. Esta matriz, revela que os metais não mantêm correlação com a maioria dos parâmetros estudados exceto o cobre com MES e zinco que mantém correlação com a maioria dos parâmetros. Destaca-se ainda a falta de correlação do carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (M.O.) com os metais analisados.

Tabela 8 - Matriz de correlação para os parâmetros analíticos analisados nas amostras de sedimentos da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus, BA

	pH	E _h	T	Cu	Pb	Ni	Zn	MO	CO	N	SVA	Σ[MES]	Σ[MES]/SVA
pH	1,00												
E _h	-0,99	1,00											
T	0,14	-0,11	1,00										
Cu	0,19	-0,22	-0,28	1,00									
Pb	0,05	-0,07	-0,06	-0,14	1,00								
Ni	0,25	-0,23	0,34	-0,43	0,31	1,00							
Zn	0,58	-0,57	0,20	0,41	-0,29	0,15	1,00						
MO	0,46	-0,49	0,22	0,27	-0,01	0,43	0,61	1,00					
CO	0,46	-0,49	0,22	0,27	-0,01	0,43	0,61	1,00	1,00				
N	0,35	-0,35	0,18	0,11	-0,28	0,38	0,63	0,80	0,80	1,00			
SVA	0,41	-0,36	0,42	-0,11	-0,14	0,30	0,68	0,43	0,43	0,57	1,00		
Σ[MES]	0,59	-0,59	0,06	0,61	-0,15	-0,14	0,87	0,46	0,46	0,49	0,54	1,00	
Σ[MES]/SVA	-0,07	0,05	-0,37	0,33	0,31	-0,28	-0,33	-0,42	-0,42	-0,40	-0,51	-0,05	1,00

4 CONCLUSÕES

- A fração areia (partículas > 50 e 200 um) não possui capacidade de agregar metais;);
- Para fins toxicológicos, a média geral dos teores de metais nas estações estudadas, não alcançaram níveis comparativamente elevados, quando comparados com os valores estabelecidos pelas agências internacionais (NOOA e EC);
- Os teores de metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) nos

sedimentos de manguezal avaliados nas regiões de São Francisco do Conde e Madre de Deus apresenta concentrações inferiores às encontradas em sedimentos de manguezais de outras áreas, do Brasil e do mundo, referenciados para comparações, com exceção do Ni na estação Suape (12,48 mg.Kg⁻¹) que foi maior do que o resultado encontrado na Baía de Guanabara;

- De acordo com os valores determinados para os metais, pode-se inferir que não apresentam efeito adverso à biota, sendo confirmado pela

relação de $\Sigma[\text{MES}]/[\text{SVA}]$ menor que 1 para todas as estações, supondo-se que os metais são controlados pelos sulfetos nesses sedimentos, não estando portanto biodisponíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H. E., FU, G.; DENG, B. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the Estimation of Potential toxicity in Aquatic Sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.12, p.1441-1453, 1993.

CARVALHO, M. F. B. *O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos*. 2001. 221p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

Companhia de Desenvolvimento Urbano do Estado da Bahia (CONDER), *Região Metropolitana de Salvador (RMS) e sua periferia*. Salvador: CONDER, 1998. 1 mapa, color., Escala 1:100.000.

Companhia de Desenvolvimento Urbano do Estado da Bahia (CONDER) *ORTOFOTOS DIGITAIS*, Madre de Deus e São Francisco do Conde: foto aérea. Salvador, 2001.

Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB). *Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Relatório Técnico Parcial. CETESB 110 p.1997.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *RESOLUÇÃO CONAMA Nº 004, de 18/09/1985* — Regulamenta as Reservas Ecológicas mencionadas no Artigo 18 da Lei nº 6.938/81, bem como as estabelecidas de acordo com o que preceitua o Artigo 1º do Decreto nº 89.336/84.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2ª ed Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPq), 211p. 1997.

ENVIROMENT CANADA *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Summary Tables*, 1999. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca>> Acesso em: 12/jan/2004.

Florida Department of Environmental Protection (FDEP) A summary of coastal sediment quality surveys: Tallahassee, Florida, *Florida coastal sediment contaminants atlas*, 1997, 111 p.

FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2ªEd., Berlin: Springer-Verlag, 1993, 486p.

GRABOWSKI, L. A.; HOUPIS, J. L. J.; WOODS, W. I.; JOHNSON, K. A. Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Chemosphere* v.45, p. 643–651, 2001.

GRIETHUYSEN, C. V.; GILLISSEN, F.; KOELMANS, A. A. Measuring acid volatile sulphide in in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. *Chemosphere*, v. 47 p. 395–400, 2002.

HARBINSON, P. Mangrove muds-a sink and a source for trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 17 (6), p. 246-250, Great Britain, 1986.

HOWARD, D. E.; EVANS, R. D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: Seasonal and sapcial changes in sediment AVS. *Environment Toxicology and Chemistry*, v.12 p.1051–1057, 1993.

KENNISH, M. J. *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*, CRC Marine Science Series, New York: 1996, p.524.

KIEHL, E.J. *Manual de Edafologia: Relações solo-planta*. São Paulo: Editora Agronômica CERES, Ltda, 1979, 264p.

- KLAASSEN, C.; WATKINS, J. B. *Toxicologia, A ciência dos Tóxicos, de Casarett e Doullan*, 5a Ed, Ed. McGRAW-HILL, Portugal: 2001,864p.
- LACERDA, L. D. Trace Metals Biogeochemistry and Difuse Pollution in Mangrove *Ecosystems Okinawa ISRM Mangrove Ecosystems Occasional Papers*, v.2, p.65, 1998.
- LACERDA, L. D. *Biogeoquímica de Metais Pesados em Ecossistemas de Manguezal*. Tese (Concurso para Professor Titular) – Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ, 68p, 1994.
- LACERDA, L. D. & REZENDE, C. E. *Heavy metal geochemistry in mangrove sediments*. In: Simpósio sobre ecossistemas da costa sul-sudeste do Brasil, I, São Paulo: Papers, v.3, p.123–131, 1987.
- LACERDA, L. D., ABRÃO, J. J. Heavy metal accumulation by mangrove and saltmarsh intertidal sediments. *Revista Brasil Botânica*, v.7, p.49-52, 1984.
- LASORSA B., CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. *Marine Chemistry*, v.52, p.211-220, 1995.
- LESSA, G. C.; LIMA, G. M.; CARVALHO, J. B.; OLIVEIRA, V. *Oceanografia física e Geologia da BTS*. Disponível em: <<http://www.cpgg.ufba.br>> Acesso em: 13/mai/2000.
- MACKEY, A. P., MACKAY, S. - Spacial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane river, Australia. *Environmental Pollution*, vol.93, No. 2, p. 205–209, 1996.
- MESTRINHO, S. S. P. *Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu-Bahia*. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, 158p, 1998.
- MOZETO, A. A. *Crítérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação*. Laboratório de Bioquímica Ambiental, 2001. 86p. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2001.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), *Screening quick Reference Tables*. Seattle USA, 12p., 1999.
- NORDSTROM, D. K.; PLUMMER, L. N.; WIGLEY, T. M. L.; e outros 16 autores. *A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems*. In: Chemical Modeling in Aqueous Systems, ACS SYMP. Series 93, p.859 –893, 1979.
- QUEIROZ, A. F. S. *Mangroves de la baia de Todos os Santos – Salvador – Bahia – Brésil: ses caractéristiques et l'influence anthropique sur as géochimie*. 1992, 148p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Université Louis Pasteur, Strasbourg, França.
- RODRIGUES, S. A. *O Manguezal e a Sua Fauna*. Disponível em: <<http://www.usp.br/cbm/artigos/mangue.html>> Acesso em: 22.jul.2002.
- SCHAFFER–NOVELLI, Y. *Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar*. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 1995, 64p.
- SÉGUIN, E. *O Direito Ambiental: Nossa casa planetária*, 2ª Ed., Rio de Janeiro: Companhia Editora Forense, 2002, 450p.
- SILVÉRIO, P. F. *Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. 2003. 132p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Paulo.
- SILVÉRIO, P. F. *Participação, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos betônicos em sedimentos*. 1999, 78p. Tese

(Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos–SP.

SOIL SURVEY STAFF Soil Taxonomy. *A Basic System of Soil Classification for making and interpreting soil surveys*. Soil Conservation Service, Agriculture Handbook, p.436, U.S.D.A., 1975.

TAVARES, T. M.; BERETTA, M.; COSTA, M. C. Ratio of DDT/DDE in the All saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere*, v.38, p.1445 – 1452, 1999.

VEIGA, I. G. *Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos / Bahia* – 249p. Tese (Mestre em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2003.

WEN, X.; Allen H. E. Mobilization of the heavy metals from Le An River sediment, *The Science of the Total Environment*, v.277, p.101-108, 1999.

WOLGEMUTH, K. M.; BURMETT, W. C.; MOURA, P.L. Oceanography and suspended material in Todos os Santos Bay. *Revista*

Brasileira de Geociências, v.11, p.172–178, 1981.

[1] MSc. em Geoquímica e Meio Ambiente, Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo s/nº, Sala 314-A – Ondina - CEP. 40170-290 - Salvador, Bahia, Brasil, E-mail: cassiam@ufba.br.

[2] Professor Dr. em Geologia Regional, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia e Geofísica Aplicada, UFBA, Rua Barão de Geremoabo s/nº, Sala 305-A – Ondina - CEP. 40170-290 - Salvador, Bahia, E-mail: joil@ufba.br. Autor para correspondência.

[3] Professora Dra. em Química, Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo s/nº, Sala 314-A – Ondina - CEP. 40170-290 - Salvador, Bahia, Brasil, E-mail: ritanano@ufba.br.

[4] Professor Dr. em Geologia Geoquímica do Meio Ambiente, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências, UFBA, Rua Barão de Geremoabo s/nº, Sala 314-A – Ondina - CEP. 40170-290 - Salvador, Bahia, E-mail: queiroz@ufba.br.