



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RODRIGO MATEUS AGUIAR PEDREIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DA BAÍA DE CAMAMU, BAHIA, COMO ÁREA
DE REFERÊNCIA PARA AMBIENTES TROPICAIS**

Salvador - BA

2016

RODRIGO MATEUS AGUIAR PEDREIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DA BAÍA DE CAMAMU, BAHIA, COMO ÁREA
DE REFERÊNCIA PARA AMBIENTES TROPICAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Hatje

Salvador - BA

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

RODRIGO MATEUS AGUIAR PEDREIRA

“AVALIAÇÃO DO USO DA BAÍA DE CAMAMU, BAHIA, COMO ÁREA DE REFERÊNCIA PARA AMBIENTES TROPICAIS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Vanessa Hatje


Doutorado em Química, The University of Sydney Australia (U.SYDNEY)

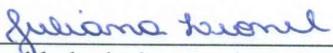
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Federal da Bahia

Prof^a. Dr^a. Juliana Leonel


Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 05 de agosto de 2016.

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA para ser confeccionada pelo autor

Pedreira, Rodrigo Mateus Aguiar
Avaliação do uso da Baía de Camamu, Bahia, como área de referência para ambientes tropicais / Rodrigo Mateus Aguiar Pedreira. -- Salvador, 2016.
134 f.

Orientadora: Vanessa Hatje.
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Química) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2016.

1. Baía de Camamu. 2. Metais. 3. Área de referencia.
4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 5. Prístino.
I. Hatje, Vanessa. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para enfrentar essa longa batalha.

Aos meus amigos do curso de pos graduação em química, que me ajudaram bastante durante as disciplinas.

À minha orientadora Vanessa Hatje, pela paciência, dedicação, sabedoria e pela grande oportunidade que me deu para eu desenvolver esse mestrado.

Aos meus colegas de laboratório, que me suportaram diariamente e me fizeram evoluir muito cientificamente e pessoalmente.

À minha família pelo enorme apoio.

Por fim agradeço a todos os colegas, funcionários e professores que contribuíram diretamente e indiretamente para minha formação.

RESUMO

Áreas de referências são locais que sofreram pouco ou nenhum impacto antropogênico e, portanto, representam o estado natural de um ambiente. Estes locais são geralmente usados como controle para avaliar, de forma comparativa, a extensão da contaminação e/ou remediação de áreas impactadas. O objetivo do presente trabalho foi testar se a Baía de Camamu, Bahia, pode ser utilizada como uma área de referência para ambientes costeiros tropicais. Seis testemunhos sedimentares e 30 amostras de sedimento superficial foram coletados ao longo de toda a extensão da Baía. Foram analisados elementos traço e maiores, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), granulometria e a matéria orgânica dos sedimentos. Os elementos traço e a fração fina do sedimento (silte + argila) mostraram padrões semelhantes de distribuição. Para comparar os sítios estudados e identificar a possível ocorrência de concentrações anômalas, os elementos traço foram normalizados e também foram feitas regressões lineares empregando as concentrações de Al. Para todos os elementos traço (exceto o Cu), as regressões apresentaram correlação significativa ($p < 0,005$) e poucos *outliers* ($< 3\%$ dos casos), mostrando que as concentrações encontradas correspondem a valores naturais para a Baía de Camamu. No caso do Cu, para o qual não foi possível dar esse tratamento, concentrações mais elevadas foram encontradas em alguns locais próximos à centros urbanos, o que pode estar associado ao aporte de esgotos domésticos. No entanto, as concentrações de Cu foram inferiores ao valor preconizado pelo TEL, que representa o nível de concentração em que raramente é esperada a ocorrência de efeitos adversos na biota. As concentrações de elementos traço ao longo do testemunho apresentaram pouca variação, indicando que não houve alteração temporal significativa. Cerca de 60% dos compostos orgânicos analisados ocorreram em níveis abaixo dos limites de quantificação ($< 0,26 \text{ ng g}^{-1}$). O somatório dos HPAs foi baixo para todas as estações, variando entre 1,17 à 313 ng g^{-1} . Todas as concentrações de HPAs estavam abaixo dos valores individuais preconizados pelo TEL. Os resultados deste estudo indicam, através das concentrações de elementos traço, matéria orgânica e HPAs que a Baía de Camamu pode ser utilizada como uma área de referência para ambientes tropicais.

Palavras-chave: Área de Referência; Prístino; Metais; HPAs.

ABSTRACT

Reference sites are areas that have undergone little or no anthropogenic impact and therefore represent the natural state of an environment. These sites are generally used as controls to assess, in a comparative way, the extent of contamination and/or remediation of impacted areas. The objective of this study was to test if the Camamu Bay, Bahia, can be used as a reference area for tropical coastal environments. Sediment cores and surface sediment samples were collected in the bay. Trace and major elements, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), grain size and organic matter were determined. The trace elements and the fine fraction of the sediment (silt + clay) showed similar distribution patterns. To compare the studied sites and identify the possible occurrence of anomalous concentrations, trace elements were normalized by Al and linear regressions were also performed. For all trace elements (except Cu), the regressions showed significant correlation ($p < 0.005$) and few outliers (<3% of cases), showing that the concentrations found represent natural values for this bay. In the case of Cu, the highest concentrations were found near urban centers, which may be associated with domestic sewage. Copper concentrations, nevertheless, were lower than TEL values, which represents the level of concentration that is rarely expected to cause adverse effects in biota. The concentrations of trace elements in sediment cores showed small variation, indicating no significant temporal changes. About 60% of the organic compounds measured occurred at levels below the limit of quantitation ($<0.26 \text{ ng g}^{-1}$). The sum of PAHs was low for all stations, ranging from 1.17 to 313 ng g^{-1} . All concentrations of PAHs were below the individual values recommended by TEL. The concentrations of trace elements, organic matter and PAHs showed that Camamu Bay can be used as a reference area for tropical environments.

Keywords: Reference sites; Pristine; Metals; PAHs.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Objetivos	11
2.1	Objetivo geral	11
2.2	Objetivos específicos	11
3	Revisão da literatura	12
3.1	Áreas de referência – definição	12
3.2	Áreas de aplicação	13
3.3	Abordagens para determinação de áreas de referência	14
3.3.1	Local com pouca ou nenhuma perturbação	15
3.3.2	Dados históricos	15
3.3.3	Modelos	17
3.3.4	Julgamento de especialistas	18
3.4	Área de referência – definição com o emprego de variáveis químicas	19
3.5	Contaminantes	21
3.5.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	21
3.5.2	Metais	24
4	Parte experimental	25
4.1	Área de estudo	25
4.2	Amostragem	28
4.3	Análises químicas	29
4.3.1	Elementos traço e maiores	29
4.3.2	Carbono orgânico e nitrogênio	30
4.3.3	Análise granulométrica	31
4.3.4	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	32
4.4	Análises estatística dos dados	33
5	Resultados e discussão	34
5.1	Figuras de mérito	34

5.1.1	Metais	34
5.1.2	HPAs	35
5.1.3	Carbono e nitrogênio	37
5.2	Variáveis ambientais	38
5.2.1	Dados auxiliares	38
5.2.2	Elementos traço e maiores	42
5.2.2.1	Sedimentos superficiais	42
5.2.2.2	Perfil de vertical de sedimentos (testemunhos)	59
5.2.3	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	65
5.2.4	Análise integrada dos dados	73
6	Conclusões	77
7	Referências	79
8	Anexo	88
8.1	Artigo: Can we still find tropical reference areas?	89

1 INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos e inorgânicos são introduzidos no ambiente por fontes naturais (i.e. deposição atmosférica, erosão, atividade vulcânica) e/ou antrópicas (Abdullah et al, 2014; Förstner and Wittmann, 2012; Nriagu, 1979). Dentre os contaminantes de origem antrópica, os metais e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os grupos mais discutidos na literatura, devido aos seus potenciais efeitos tóxicos e alta persistência no meio ambiente (Beasley and Kneale, 2002; Deng et al., 2006; Morillo et al., 2007). Além dessas características, diversos estudos indicam que o aumento das concentrações desses contaminantes no ambiente se intensificou em decorrência do processo de industrialização (Kennish, 2002; Stinchcomb et al., 2015).

Devido a grande importância ecológica de se controlar a concentração desses contaminantes, a comunidade científica, bem com as agências de proteção ambiental de todo o mundo, estudam formas de melhor determinar as concentrações correspondentes ao período pré-industrial. Neste sentido, pesquisadores tentam identificar locais onde ainda não há sinais de impacto antrópico, ou seja, áreas cujas características ancestrais estejam preservadas. Esses locais são conhecidos como áreas de referência (Logan and Taffs, 2010) e tem sido estudadas em todo o mundo (e.g. Birk et al., 2012; Logan and Taffs, 2010; Richardson et al., 2010; Walker and MacAskill, 2014; Weng and Wang, 2014; Yu et al., 2014).

Áreas de referência em regiões costeiras estão cada vez mais escassas, devido ao grande aumento de ocupação e industrialização nessa

zona, o que causa a acumulação de contaminantes nessas áreas (Cho et al 2015; Mashiatullah et al., 2015). Na contra mão deste cenário, a Baía de Camamu, estado da Bahia, Brasil, apresenta um estuário cuja bacia de drenagem tem baixa densidade demográfica (IBGE, 2014) e pouca industrialização. No entanto, devido ao seu crescimento econômico, importância ecológica e proximidade de atividades petrolíferas, a BC tem despertado interesse (Hatje et al., 2008a). Apesar dessa área estar passando pelas transformações acima citadas, ela têm sido considerada uma área pouco impactada por atividades antrópicas (Ceuta and Boehs, 2012; Hatje et al., 2008a; Miguez et al., 2013) e portanto, é uma potencial área de referência.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a Baía de Camamu (BC), Bahia, como uma potencial área de referência para ambientes tropicais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar metodologias para a identificação de potenciais áreas de referência;
- Avaliar a ocorrência e distribuição de contaminantes inorgânicos (elementos traço e maiores) e orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)) na Baía de Camamu;
- Testar se as características da BC, baseado na concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos, são compatíveis com uma área de referência.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÁREAS DE REFERÊNCIA – DEFINIÇÃO

Um dos grandes desafios dos estudos ambientais é a definição de concentrações de base, as quais remetem às condições naturais do ambiente (Pereira et al., 2012). A forma mais adequada de se fazer isso é identificando áreas que preservem suas características químicas, biológicas e físicas ancestrais, como no período pré-Antropoceno (Stoddard et al., 2006), ou seja, áreas que não sofreram impactos antropogênicos ao longo do tempo. Essas áreas são chamadas de áreas de referência e tem sido estudadas em diferentes locais do mundo, como América do Norte (Richardson et al., 2010; Walker and MacAskill, 2014), Oceania (Logan and Taffs, 2010), Europa (Keys et al, 2006; Gaspar et al., 2012) e Ásia (Weng and Wang, 2014; Yu et al., 2014).

O termo Área de Referência tem sido empregado na literatura segundo diversas definições. Dentre elas, a mais usual foi apresentada por Logan e Taffs (2010), definindo áreas de referência como locais que sofreram pouco ou nenhum estresse antropogênico e, portanto, devem representar o estado "natural" de um ambiente. A vantagem desta definição é que a mesma é bastante abrangente e completa, podendo ser utilizada em várias áreas do conhecimento (*i.e.*, química, ecologia, e geoquímica).

As características das áreas de referência vêm sendo usadas para analisar, de forma comparativa, a extensão da contaminação e/ou remediação de outras áreas em termos de integridade ambiental (Grenier et al., 2010; Richardson et al., 2010; Staszak and Armitage, 2013). Embora esse tema seja de grande importância e a identificação dessas áreas gerem resultados

bastante significativos para a comunidade científica, há uma quantidade bastante limitada de artigos que as descrevem.

Uma das razões óbvias para essa escassez é o fato de que estamos vivendo no Antropoceno, e os impactos das atividades humanas já atingem mesmo as regiões mais remotas do planeta (*e.g.*, Palumbi, 2001). Além disso, a identificação de locais minimamente afetados, que podem representar as condições ambientais naturais, é complexa e não está bem documentada. Este problema é amplificado em regiões tropicais que, em geral, são ocupadas por países em desenvolvimento, que frequentemente apresentam regulamentações ambientais limitadas e não têm estações de tratamento adequadas para efluentes domésticos e industriais (Santos et al., 2008).

Logo, a inexistência de locais de referência para áreas tropicais induz o uso de guias e/ou padrões internacionais, em geral, desenvolvidos para zonas temperadas (*e.g.*, Buchman, 2008, Krauskopf e Bird, 1995; Europe Union Water Framework Directive (EU WFD) International Atomic Energy Agency (IAEA)). Esta prática pode levar a conclusões equivocadas, uma vez que as particularidades dos processos biogeoquímicos de áreas tropicais geralmente não são contabilizadas.

3.2 ÁREAS DE APLICAÇÃO

Há, na literatura, um grande déficit de dados químicos para serem utilizados como referência em estudos de avaliação de contaminação, remediação e monitoramento (Hawkins et al., 2010). Uma hipótese que pode explicar este fato, é que os organismos respondem a vários fatores/ variáveis ambientais, incluindo a presença de contaminantes antropogênicos. Então,

observando a comunidade biológica, estaríamos considerando todo o conjunto das condições ambientais ao mesmo tempo, de forma integrada, e não utilizando variáveis individuais que resultariam em apenas observações parciais. Por outro lado, em locais onde há contaminação ou baixa qualidade ambiental, apenas com os dados da comunidade biológica, não é possível definir e monitorar precisamente os contaminantes que estão, de fato, degradando o meio ambiente.

O estudo das variáveis químicas tem algumas vantagens em relação as biológicas: suas determinações nas matrizes ambientais são amplamente discutidas na literatura, e são relativamente fáceis de mensurar. Por outro lado, as variáveis biológicas (e.g. abundância e riquezas de espécies, quantidade de biomassa, tamanho, entre outros) podem sofrer modificações drásticas com o tempo, em função de mudanças no estágio de vida, variações no metabolismo, ciclo de reprodução, entre outros. Logo, por apresentar uma menor variabilidade temporal, as variáveis químicas oferecem, ao menos neste aspecto, vantagem frente as variáveis biológicas em estudos ambientais.

3.3 ABORDAGENS PARA DETERMINAÇÃO DE ÁREAS DE REFERÊNCIA

Não há um consenso na comunidade científica sobre a melhor forma para a determinação das áreas de referência e, portanto, existem vários procedimentos neste sentido (Dodds and Oakes, 2004). No entanto, Vincent e colaboradores (2002) propuseram os procedimentos mais utilizados, que compreendem o uso das seguintes abordagens:

3.3.1 Local com pouca ou nenhuma perturbação

Neste procedimento, as áreas de referência podem ser avaliadas através da comparação com outras áreas de referência já discutidas na literatura (e.g., Fonseca et al., 2014; Ollson et al., 2014). Como cada local possui as suas peculiaridades e características, a utilização desta alternativa pode não ser adequada em alguns casos. Em função disso, essa comparação deve ser feita apenas em locais que apresentam características bastante semelhantes (e.g. clima, regime de chuvas, tipo de vegetação, entre outras).

Devido à grande escassez de áreas de referência na literatura (Borja et al., 2000), este procedimento se torna de difícil aplicação. No entanto, este é o método mais recomendado quando se trabalha com uma região pouco estudada e não existe um banco de dados sobre o histórico da contaminação local (Vincent and Heinrich, 2002).

3.3.2 Dados históricos

Esse é o procedimento mais utilizado para a avaliação de locais de referência (Ehlert and Hering, 2002; Nijboer et al., 2004). Ele baseia-se no uso do histórico de dados publicados sobre uma área de estudos. Através desse banco de dados, pode-se avaliar o histórico de contaminação, e caso existam dados do período pré-industrial, pode-se definir as concentrações *background* daquele local. Quando para uma dada região não existe contaminação e as concentrações de elementos/compostos químicos permanecem relativamente constantes ao longo do tempo (i.e. desde de o período pré-Anthropoceno), pode-se afirmar que aquela região pode ser classificada como uma área de referência.

A obtenção de tais dados pode ser realizada através de revisão bibliográfica, amostragem periódica, relatórios de monitoramento ambiental ou até da análise de perfis de deposição sedimentar (testemunhos sedimentares). Apesar de ser possível encontrar na literatura locais em que há documentação de até 50 anos de coletas (e.g. Gaspar et al., 2012), normalmente existe uma grande limitação de dados que reportam a variação temporal em longa escala de tempo (Dixit et al., 1999) impossibilitando a comparação com concentrações que remetem as condições do ambiente no período pré-industrial. Isso se deve ao fato de que a ciência se desenvolveu muito após esse período, e que trabalhos na área ambiental são relativamente recentes.

Adicionado a isso, dados publicados antes de 1980, principalmente os que envolvem parâmetros químicos, podem conter diversos erros analíticos associados. Trabalhos anteriores a década de 80 geralmente não apresentam uma boa descrição dos métodos analíticos e carecem de informações sobre o controle de qualidade, o que inviabiliza uma análise da acurácia dos dados. Diante disso, o uso dos dados obtidos nessa época deve ser feito com cuidado, após rigorosa examinação (Weichart, 1990), para que não sejam obtidos resultados equivocados.

Uma alternativa para superar essas desvantagens é a utilização de testemunhos sedimentares, que é a ferramenta mais utilizada para avaliar variações temporais de longa escala. A coleta de testemunhos é feita através da introdução de um cilindro no sedimento. Os testemunhos representam o perfil vertical da deposição de sedimentos ao longo do tempo, onde cada camada sedimentar corresponde a uma época. Essa ferramenta possui uma grande vantagem, pois permite a determinação de variáveis correspondentes a

diferentes períodos históricos empregando os mesmos métodos de coleta, pré-tratamento e análises.

3.3.3 Modelos

Modelos preditivos também são usados para avaliar áreas de referência. Essa técnica é caracterizada pela criação de um modelo estatístico (através de regressões lineares, PCAs, gráficos box-whiskers, entre outros) no qual, a partir de uma base de dados, é possível definir valores de background e avaliar áreas de referência. Alguns autores também utilizam essa ferramenta para atribuir níveis de perturbação a um determinado ambiente (Kido, 2013; Hawkins et al., 2010).

Essa técnica baseia-se em organizar um banco de dados sobre uma área de referência e utilizar ferramentas estatísticas com a finalidade de agrupar os resultados, ou mostrar comportamentos de distribuição de elementos químicos. Através desses resultados é possível prever a variabilidade espacial dos dados de uma localidade (*e.g.*, Feio et al., 2014).

Para a aplicação dessa ferramenta ser satisfatória, a escolha do banco de dados a ser utilizado deve ser realizada de forma rigorosa. Pode ser utilizado um banco de dados da própria região, através de dados publicados anteriormente, ou bancos de dados de regiões semelhantes a área de estudo. Lembrando que todos esses bancos de dados devem ser considerados áreas remotas, sem sofrer impactos antrópicos.

3.3.4 Julgamento de especialistas

Além do uso de dados, a perícia de especialistas é bastante valorizada, sendo a abordagem mais relevante para as instituições como Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (em inglês, USEPA) (Dodds and Oakes, 2004) e Diretiva do Quadro de Água da União Europeia (em inglês, EU WFD) (Pardo et al., 2012). Esta abordagem é caracterizada pelo uso de parâmetros subjetivos de observação e senso comum do especialista. Os aspectos que são considerados nesta abordagem envolvem desde a escolha do desenho amostral e seleção da técnica analítica a ser empregada, até a interpretação dos dados (e.g. Langhans et al., 2016).

Portanto, a utilização da perícia de especialistas é fundamental para o uso de todas as abordagens previamente citadas. O uso de dados históricos, por exemplo, exigirá um parecer especializado para decidir quais dados são adequados e se os mesmos podem ser utilizados para definir uma área de referência. Além disso, através deste método é possível verificar áreas de referência quando não há possibilidade da aplicação de qualquer outro método descrito acima, neste caso, o conhecimento da área combinado com as observações da região são usados para definir a condição do meio ambiente (Vincent, 2002).

Cada um dos métodos descritos acima tem vantagens e desvantagens a serem consideradas. Desta forma, é muito comum o uso de dois ou mais procedimentos para a determinação das áreas de referência, a fim de dar maior confiança para o resultado.

3.4 ÁREA DE REFERÊNCIA – DEFINIÇÃO COM O EMPREGO DE VARIÁVEIS QUÍMICAS

Apesar de existirem na literatura poucos trabalhos envolvendo variáveis químicas na definição de áreas de referência, há uma discussão muito grande na literatura sobre a discriminação entre fontes antrópicas e naturais de substâncias químicas. Geralmente, esses trabalhos se dividem entre análises de compostos orgânicos e metais tóxicos, que são os contaminantes mais comuns, amplamente estudados e seus efeitos tóxicos devidamente comprovados.

No caso dos compostos orgânicos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) se destacam por serem contaminantes altamente tóxicos, e estarem definidos como contaminantes prioritários em monitoramento ambiental por diversos órgãos ambientais do mundo (Cotta et al., 2009; van Drooge et al., 2014). Como esses compostos possuem fontes naturais bastante limitadas, a principal fonte é de natureza antrópica.

Por outro lado, no caso dos metais, é difícil identificar as principais fontes, visto que estes são introduzidos no meio ambiente tanto de forma antrópica quanto natural. Além do mais, o número e a variedade de fontes e a proporção entre as fontes naturais e antrópicas pode mudar ao longo do tempo, e variar de região para região.

Estudos descrevem formas para inferir sobre a origem de elementos traço no ambiente (Chatterjee et al., 2007; Urban et al., 2014; Urresti-Estala, 2015). Porém, como existe uma grande quantidade e variabilidade de fontes poluidoras, a identificação e quantificação da porção de cada fonte é muito difícil, ainda mais quando há fontes difusas. Dentre as formas existentes para discriminar fontes, existem métodos que utilizam expressões matemáticas,

como o fator de enriquecimento (FE), o índice de geoacumulação (Igeo), e métodos que utilizam tratamentos estatísticos, como diagramas de frequência cumulativa e regressões lineares.

Dentre os diversos métodos descritos na literatura, é necessário avaliar qual o método que se adequa melhor ao ambiente de estudo (e.g. alagados, zona costeira, arquipélagos, entre outros), já que há uma gama de possibilidades. No caso dos tratamentos estatísticos, aplica-se o método para uma determinada área de estudo e observa-se como os dados se ajustam ao modelo, correspondendo as prerrogativas do teste estatístico, caso se enquadrem, o método pode ser então aplicado. A partir disso, é possível avaliar o comportamento de cada estação de coleta no modelo, e verificar a ocorrência de “*outliers*”, pontos que não seguem o padrão geral de distribuição, e que geralmente estão associados a contaminação antrópica.

Alguns desses métodos, como o uso de histogramas e distribuição de frequências cumulativas, levam em consideração apenas as concentrações brutas dos elementos, sem levar em consideração nenhum outro fator. Deste modo, eles são melhores aplicados em ambientes que apresentam pequena variabilidade natural (exemplo bacias oceânicas, lagos, etc.). Então, esses métodos não são apropriados para aplicação em regiões que possuem grande variabilidade natural em termos de granulometria, salinidade, temperatura, e regimes fluviais, que influenciam os padrões de distribuição de contaminantes. Estas variações dificultam a comparação de informações em regiões como estuários. Nestes ambientes é mais apropriado a aplicação de métodos que utilizem agentes normalizadores, a fim de torná-los aptos a serem comparados entre si.

O agente normalizador deve ser um elemento que seja bem conhecido, e que suas concentrações variem naturalmente da mesma forma que os elementos de interesse. Vários agentes normalizadores tem sido amplamente utilizados, a exemplo de Fe, Al, elementos terras raras, Ti, Sc, Cs, Li, carbono, matéria orgânica, granulometria (Alexander and Windom, 1999; Aloupi and Angelidis, 2001; Jiang et al., 2013; Morelli et al., 2012; Song et al., 2014), entre outros. Com a normalização, obtêm-se concentrações relativas, o que torna possível fazer comparações dentro de uma mesma área e entre áreas diferentes.

3.5 CONTAMINANTES

Nesta seção serão apresentados brevemente os contaminantes avaliados neste estudo.

3.5.1 HIDROCARBONETOS POLICLÍNICOS AROMÁTICOS

Os HPAs são contaminantes que são caracterizados por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados, e são formados apenas por hidrogênio e carbono. Estes compostos são encontrados em todos os compartimentos ambientais em diferentes níveis de concentração (Netto et al., 2000).

Os HPAs podem ser formados por combustão incompleta ou através da queima de matéria orgânica (Badger, 1962), que pode ser proveniente de origem natural ou antropogênica. Alguns compostos ocorrerem em minerais, como o coroneno, ou são sintetizados por fungos, algas ou bactérias, como o perileno (Readman et al., 2002). As fontes naturais desses compostos são

muito limitadas e, portanto, não é esperado observar a ocorrência destes compostos em ambientes bem preservados, muito embora alguns destes compostos já terem sido detectados em lugares remotos (Liu et al., 2014; van Drooge et al., 2014). Isso se deve ao fato da queima de combustíveis fosseis, uma das principais fontes de HPAs, liberar estes compostos na atmosfera, a qual promove a distribuição e o transporte por longas distancias (Lopes and Andrade, 1996).

Com o intuito de implementar ações direcionadas para a prevenção e redução da poluição, diversos trabalhos tem o objetivo de identificar as principais fontes desses compostos (Dickhut and Canuel, 2000; Wagener et al., 2010; Yunker et al., 2002). Geralmente, estes estudos diferenciam os compostos de provenientes da queima (pirogênicos), dos compostos provenientes do petróleo bruto (petrogênicos). Os HPAs pirogênicos apresentam maior massa molecular, além da predominância de HPAs não substituídos, frente ao seus homólogos alquilados. Porém, esta informação não é suficiente para identificar precisamente a fonte. Dickhut e colaboradores (2000) utilizaram razões entre alguns HPAs, para identificar se o aporte que a baía de Chesapeake estava sofrendo era proveniente da queima de combustíveis utilizados em automóveis, manufatura de coque, fabricação de alumínio ou era proveniente de queimadas. A utilização de razões de HPAs na identificação de fontes é utilizada na literatura (e.g. Fen/Ant, Flu/Pir, Fluor/Fluor + Pir, entre outros) (Agarwal et al 2009, Liang et al 2007, Wagener et al., 2012).

HPAs possuem valores de meia vida variando de 2 dias (Fenantreno) até mais de 9 anos e meio (Benzo[ghi]perileno) no solo (Netto et al 2000). A

Tabela 1 mostra que os compostos com maiores massa moleculares possuem uma maior meia vida e, com isso, tem uma maior persistência no meio ambiente. É importante ressaltar que dependendo do material que esses compostos estão adsorvidos, esse tempo de meia vida pode ser ainda maior (Bertilsson e Widenfalk 2002). Ainda de acordo com essa tabela, podemos observar através dos valores de solubilidade que esses compostos são, em sua maioria, pouco solúveis em água, o que define essa classe como sendo hidrofóbica. Assim, no ambiente aquático, esses compostos estão preferencialmente contidos em partículas no material particulado em suspensão ou no sedimento.

Tabela 1 – Propriedades de alguns HPAs.

Composto	Massa Molecular (g/mol)	Solubilidade em Água (mg/L)	Tempo de meia vida no solo
Naftaleno	128	31	<125 dias
Acenaftileno	125	16,1	43 à 60 dias
Fluoreno	166	1,9	32 dias
Fenantreno	178	1,1	2 dias
Antraceno	178	0,045	50 dias à 1,3 anos
Pireno	202	0,123	210 dias à 5,2 anos
Benzo[a]pireno	252	0,0038	269 dias à 8,2 anos
Benzo[ghi]perileno	276	0,00026	Superior à 9,5 anos

Adaptado de Netto et al 2000

Além do alto risco que os HPAs impõe ao ambiente, a decomposição térmica pode gerar compostos, como no caso dos oxi e nitro-HPAs, com

toxicidade maior do que os próprios HPAs (Baek et al., 1991; Franco et al., 2010).

Os HPAs foram um dos primeiros poluentes atmosféricos identificados como agentes carcinogênicos (Baek et al 1991), tendo suas concentrações relacionadas ao aumento de incidência de câncer, doenças coronarianas, entre outras (Xu et al., 2010). Existem varias formas de exposição humana aos HPAs. Visto seu caráter lipofílico, eles podem ser absorvidos pela pele, inalação ou até mesmo pela ingestão de alimentos contaminados (Camargo and Toledo, 2002; Netto et al., 2000).

Visto o risco potencial destes compostos aos seres humanos e biota, a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) definiu dentre os mais de 100 HPAs descritos na literatura, 16 compostos que devem ser prioritariamente monitorados devido a sua alta toxicidade e alta persistência no ambiente.

3.5.2 METAIS

Os metais estão presentes no meio ambiente numa grande variação de concentrações, de porcentagem até concentrações em ppt. Essa classe de compostos possui uma peculiaridade, que é a importância de grande parte desses elementos para a vida na terra. Alguns metais são nutrientes essenciais para plantas e animais, entretanto, mesmo esses elementos sendo essenciais, podem se tornar tóxicos a partir de uma certa concentração. O zinco, por exemplo, em baixas concentrações é essencial aos seres humanos, atuando como agente catalítico e estrutural de diversas enzimas do corpo (Silva et al 2001; Mello and Coelho, 2011). No entanto, em concentrações mais elevadas,

acarreta a redução de cobre no organismo que provoca anorexia, dores musculares, sangramento intestinal e anomalia cerebral (Shimma, 1995).

Nem todo metal possui funções essenciais para os organismos. Existem elementos que mesmo em baixas concentrações podem provocar danos aos seres humanos. Em função disso, esses elementos têm grande importância nos estudos ambientais, como nos casos do chumbo e mercúrio, que podem causar danos no sistema nervoso central (Carvalho et al., 2003; Moreira and Moreira, 2004).

Apesar de ser a classe de compostos mais abundante no planeta terra e possuir fontes naturais, a principal fonte de enriquecimento de metais no meio ambiente está associada a fatores antrópicos. Alguns exemplos de fontes antrópicas de metais para o ambiente são resíduos industriais, queima de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, e processos de mineração e metalização (Manahan 2013).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A baía de Camamu (BC) é uma baía tropical localizada entre Garapuí (13°48.3'S, 38°91.7'W) e a península de Marau (14°10.0'S, 39°W), a uma distância de 335 km ao sul de Salvador (Figura 1). A BC é uma área de proteção ambiental com aproximadamente 380 km², sendo considerada uma das maiores baías do Brasil. A BC pode ser subdividida em três partes, a seção norte, onde está localizado o rio Serinhaém, com um sistema estuarino com aproximadamente 106 km². A parte central, que recebe águas dos rios Igrapiúna, Pinaré e Sorojó. A seção sul é onde se localiza o rio Maraú, com

uma bacia de drenagem com aproximadamente 120 km². Cada parte dessa é regida por diferentes rios, e possuem fluxos e funções hidrológicas distintas. A BC é uma baía relativamente rasa, com profundidade máxima de 37 m no canal principal e possui uma entrada de 6,4 km de extensão. A circulação na baía é regida pelo fluxo da maré com uma variação máxima de 2,7 m (Amorim, 2005).

A Baía de Camamu é cercada por manguezais sendo que o turismo é um ponto muito forte nessa região e desempenha um papel significativo na economia local, juntamente com a pesca tradicional. As principais cidades no entorno da BC são Maraú, Igrapiúna, Ituberá e Camamu que juntas apresentam uma população de aproximadamente 100 mil habitantes (IBGE, 2015). Não existe atividade industrial importante na bacia de drenagem da BC.

Apesar da ocupação humana, o aporte de resíduos domésticos, e uma desativada mineração de Ba (Oliveira et al., 2009), a BC tem sido considerada uma região pouco impactada (Carreira et al., 2016; Ceuta and Boehs, 2012; Hatje et al., 2008a; Miguez et al., 2013). Amorim (2005) mostrou que a Baía está ameaçada por possíveis acidentes em campos de petróleo e gás localizados nas proximidades da baía.

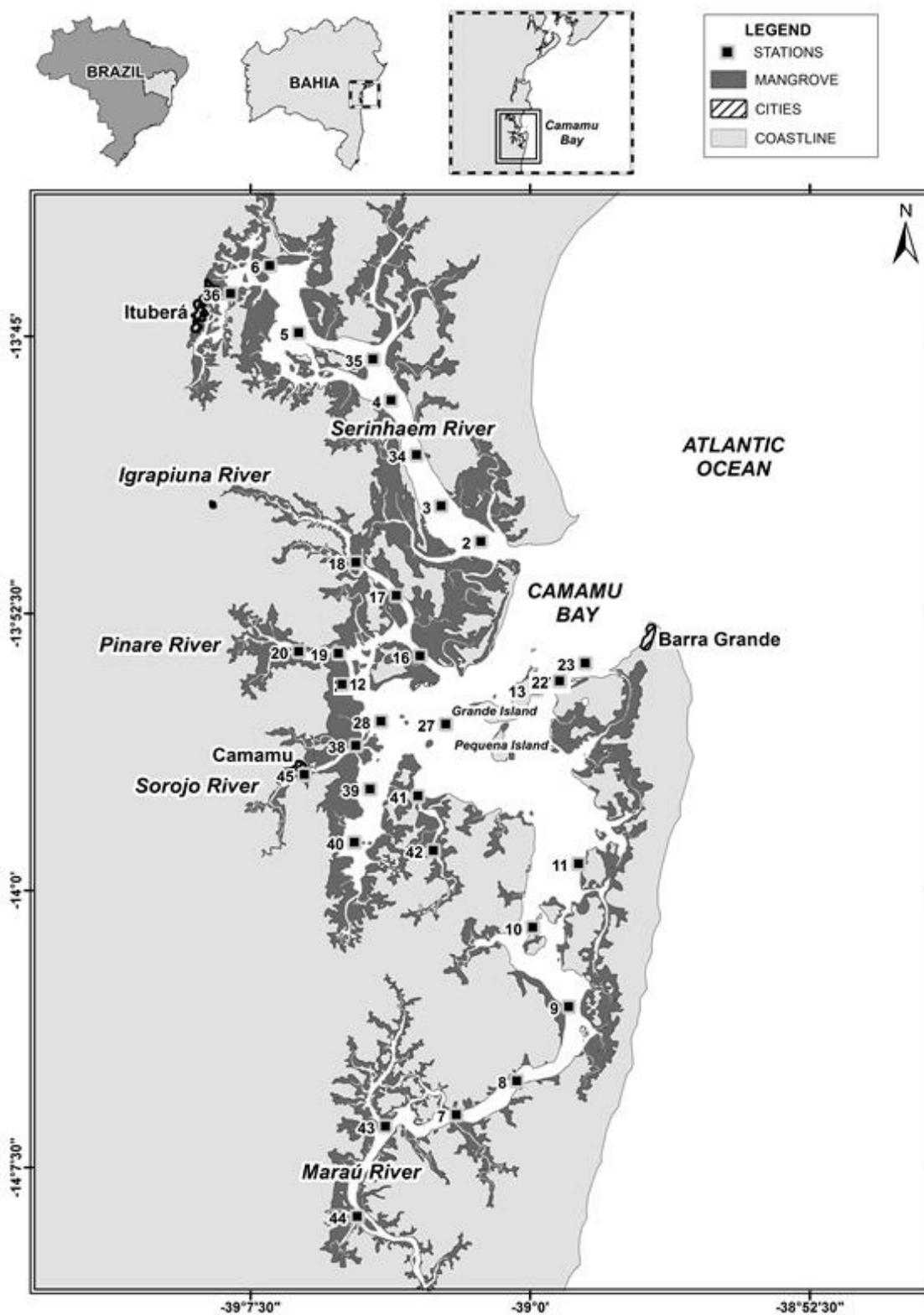


Figura 1 Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais na Baía de Camamu, Bahia, Brasil.

4.2 AMOSTRAGEM

Foram coletados 6 perfis verticais de sedimento (estações #5, #4, #12, #28, #22 e #36) e 30 amostras de sedimento superficial ao longo da Baía de Camamu (Figura 1). Em todos os pontos de amostragem, foram medidos os dados físico-químicos da água usando uma sonda multiparamétrica (Hydrolab Datasond 5A) previamente calibrada.

As amostras de sedimento superficial foram coletadas com uma draga do tipo Van Veen, enquanto os perfis sedimentares foram coletados em um tubo de policarbonato de aproximadamente 70 cm de comprimento, com a ajuda de um mergulhador. Esses testemunhos foram divididos em fatias de 3 cm de comprimento, congelados, assim como as amostras superficiais, acondicionados em geladeiras térmicas e levados para o laboratório.

Para as análises de HPAs, as amostras foram armazenadas em quentinhas de alumínio e frascos de vidro. Todos os materiais foram lavados com solvente orgânico (Acetonitrila/metanol). Além disso, o material metálico também foi previamente calcinando à 450°C por 4 horas em forno do tipo mufla.

Para as análises de elementos traço, maiores, e granulometria as amostras foram armazenadas em recipientes plásticos. Todo o material utilizado nas etapas de coleta, preparo e análises químicas para elementos traço e maiores foi previamente descontaminados. Inicialmente, o material foi lavado com detergente comum, enxaguado com bastante água da torneira e deionizada e imerso em banho de detergente neutro (Extran®, Merck) por no mínimo 24 h. Posteriormente, o material foi lavado com água em abundância para retirada de todo o detergente, seguido de lavagem com água deionizada.

O material foi submergido em um banho de ácido nítrico 10% (v/v), por um período mínimo de 24 h. Após a retirada, os materiais foram lavados com água deionizada, seguido de água ultrapura. O material foi então seco em ambiente coberto, limpo e isento de poeira (Barros et al., 2008; Eça et al., 2013; Hatje et al., 2006).

4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

4.3.1 ELEMENTOS TRAÇO E MAIORES

As amostras congeladas para análise de elementos traço e maiores foram liofilizadas (Christ Alpha 1-4 LD plus), em recipientes plásticos, por um período de até 72 h. Em sequência, elas foram trituradas em moinho de bolas com vials de carbeto de tungstênio. Não foi realizado o fracionamento granulométrico da amostra para a realização das análises químicas.

Depois de moídas, alíquotas de cerca de 0,30 g de sedimento foram extraídas com 10 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ em mesa agitadora (TECNAL TE-1401), por 12 h à 200 rpm. Após o período de agitação, a amostra foi centrifugada à 2000 rpm por 10 min em centrífuga angular (Ependorf 5804). Depois da centrifugação, o sobrenadante foi cuidadosamente transferido para um tubo de centrifuga limpo e armazenado na geladeira até o momento da análise química.

As análises dos elementos traço e maiores (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Mn e Pb) foram realizadas usando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), (VISTA PRO, Varian, Mulgrave, Austrália). As condições de trabalho estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições de trabalho do ICP OES.

Rádio frequência do gerador	40 MHz
Sistema Ótico	Echelle
Potência	1300 W
Vazão do gás no plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do argônio de nebulização	0,70 L min ⁻¹
Vazão da amostra	0,70 L min ⁻¹
Nebulizador	Seaspray
Câmara de nebulização	Ciclônica

Uma solução multielementar foi preparada com padrões estoque de alta pureza de cada analito (Qhemis). A curva analítica para a análise química do sedimento foi preparada em um gradiente de concentração variando de 0-20 mg L⁻¹ para Cu, Cr, Pb, Cd, Ni e Zn e de 0 a 120 mg L⁻¹ para Al, Fe e Mn. Cada tubo contendo solução-padrão para a determinação nas amostras de sedimento teve o volume de solução ajustado para 10 mL com HCl 1 mol L⁻¹, para apresentar a mesma acidez das amostras. Todas as extrações foram realizadas em triplicata. Brancos e material de referência certificado (MESS-2) foram incluídos nas análises.

4.3.2 CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO

Análises de carbono orgânico e nitrogênio total foram realizadas com todas as amostras coletadas. As amostras dos testemunhos foram descarboxatadas para a retirada do carbono inorgânico (CO₂). O procedimento de descarboxatação foi realizado em béqueres (50 mL), nos quais massas de 1,5 g de sedimentos secos e moídos foram pesadas. Um volume de 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ foi adicionado em cada béquer contendo amostra. As amostras foram aquecidas em chapa de aquecimento à temperatura de 80-100 °C, para eliminar o CO₂. Após a evaporação do ácido, adicionou-se 10mL de água

ultrapura em cada béquer, mantendo o aquecimento até a evaporação total da água. O processo da adição de água foi repetido 2 vezes, para garantir a remoção total do carbono inorgânico. Todas as vidrarias utilizadas no procedimento apresentado acima foram descontaminadas previamente com ácido clorídrico 50% (v/v), enxaguadas com água ultrapura e secas em temperatura ambiente.

Carbono orgânico (C_{org}) e nitrogênio total (N) foram determinados nas amostras através do analisador elementar TruSpec CNS (LECO, TruSpec CNS). Para a análise química de C_{org} e N foram pesados 200 mg de amostra de sedimento descarbonatado dentro de uma cápsula de estanho, e aquecidos na temperatura de 850-950 °C. No decorrer da queima das amostras, o carbono orgânico foi transformado em CO_2 que foi detectado por radiação infravermelha. O N, transformado em N_2 , foi detectado por condutividade térmica, após redução em tubo de quartzo contendo cobre metálico. Uma curva analítica foi preparada para cada elemento, usando gradiente de massas (100-300 mg) com materiais de referência certificado (LECO). Além disso, brancos e materiais de referência de solo foram adicionados às análises químicas.

Para as amostras de sedimento superficial, o C_{org} e N foram quantificados usando um analisador elementar do tipo Perkin Elmer 2400 como descritos por Carreira et al (2016).

4.3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para a determinação da granulometria, as amostras de sedimento foram descongeladas e submetidas ao peneiramento úmido em malha de nylon de 63 μm , para a separação das frações fina (< 0,63 μm) e grossa. A fração grossa

foi seca a 60°C em estufa por no mínimo 48 h. A fração fina foi obtida por decantação da água de lavagem e posterior secagem em estufa à 60°C. Depois de secas, as amostras de sedimento foram peneiradas por 12 min, usando agitador eletromagnético (Bertel), e as frações de sedimento foram pesadas em balança semi-analítica. A classificação granulométrica do sedimento foi obtida usando o software Sysgran 3.0 (CAMARGO, 2006), através dos parâmetros propostos por Folk and Ward (1957).

4.3.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

O protocolo de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), baseou-se no método EPA 3540C. Cerca de 20 g de sedimento úmido foram adicionados à 30 g de sulfato de sódio anidro, seguido por p-terfenilo-D14, como *surrogate*. A extração foi feita em sistema Soxhlet por 24 horas, usando uma mistura de 1:1 (v/v) cloreto de metileno / acetona. Após o extrato foi passado em uma coluna recheada com 11 g de sílica e 1 g de alumina (5% desativada), e sequentemente a fração aromática (F2) foi eluída com cloreto de metileno / hexano (1:1, v/v) (EPA 3630C).

A determinação de HPAs em F2 seguiu uma modificação do método EPA-8270D. A quantificação foi baseada em padronização interna (uma mistura de naftaleno-d8, acenaftene-D10, D10-fenantreno, criseno-D12 e D12-perileno na concentração final de 100 ng mL⁻¹). Foram determinados os seguintes compostos: (1) 16 HPAs USEPA; (2) dibenzotiofeno (DBT) e os seus homólogos alquilados (C1 a C3), 1- e 2-metilnaftaleno; C2 a C4 naftalenos, C1 a C3 fluorenos; Alquilo C1 a C4 fenantrenos; C1 e C2 pirenos; C1 e C2 crisenos. A soma da concentração de todos os compostos determinados é

denominada aqui HPAs total. Procedimentos de controle de qualidade incluíram a análise do material de referência 1941b (National Institute of Standards and Technology, NIST), brancos e *surrogates*. Essas análises foram feitas em cooperação com a professora Ângela Wagener na PUC do Rio de Janeiro.

4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICA DOS DADOS

Foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) no software Statistica 10 (Statsoft). Para cumprir os pressupostos dessa análise e eliminar a grande variação de grandezas entre as variáveis, todas elas (exceto pH, Eh, Carbono e Nitrogênio) foram Log (x+1) transformadas e posteriormente padronizadas pelo próprio programa, que utiliza o escore Z, definido pela equação: $Escore\ Z = \frac{(Valor\ bruto - Média)}{Desvio\ padrão}$. É importante ressaltar que todas as concentrações inferiores ao limite de quantificação foram consideradas o próprio valor do limite. As demais análises estatísticas, como regressões lineares e matrizes de correlação, também foram feitas através do software Statistica 10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FIGURAS DE MÉRITO

5.1.1 METAIS

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) estão mostrados na Tabela 3. Eles foram calculados de acordo com os parâmetros da curva analítica através da distinção entre o sinal e o ruído. Logo, o LD foi calculado através da equação $LD = 3 sb/m$ e o limite de quantificação (LQ) foi definido através da equação $LQ = 10 sb/m$ (SKOOG, 2006), onde “sb” é o desvio padrão das intensidades dos brancos, e “m” é coeficiente angular da curva de calibração (sensibilidade do método).

Tabela 3 Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para analitos em $\mu g g^{-1}$, nas amostras de sedimento.

Analíto	LD	LQ
Cd	0,03	0,07
Cr	0,003	0,010
Cu	0,007	0,017
Fe	0,03	0,10
Al	0,13	0,45
Mn	0,0007	0,003
Ni	0,036	0,12
Pb	0,12	0,42
Zn	0,04	0,13

Os valores das recuperações estão apresentados na Tabela 4, onde é possível observar que os valores variaram entre 4,81 e 73,1 para o crômio e o alumínio, respectivamente. Apesar das recuperações apresentarem valores muito abaixo dos 100%, os valores encontrados eram esperados, pois o método empregado foi uma extração com o intuito de medir apenas a fração

biodisponível no sedimento. Os valores obtidos nas análises químicas desse trabalho estão de acordo com recuperações encontradas na literatura para extrações parciais, semelhantes ao método utilizado (Eça et al., 2013; Hatje et al., 2008a; Townsend et al., 2007).

Tabela 4 Valores de recuperação para amostras de material de referência certificado de sedimento.

Analíto	MESS-3 (%)
Cd	ND
Cr	4,81 ± 0,23
Cu	43,2 ± 0,9
Fe	29,0 ± 0,6
Al	73,1 ± 2,7
Mn	47,9 ± 0,9
Ni	22,2 ± 0,7
Pb	62,1 ± 1,6
Zn	38,2 ± 0,5

ND = Não determinado.

5.1.2 HPAs

Os limites de quantificação e detecção para esses compostos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Limites de detecção e quantificação dos HPAs em ng g⁻¹

Sigla do Composto	Nome do Composto	Limite de detecção ng g⁻¹	Limite de quantificação ng g⁻¹
NAF	Naftaleno	0,02	0,26
2Me_NAF	2 Metil Naftaleno	0,03	0,26
1ME_NAF	1 Metil Naftaleno	0,02	0,26
C2_NAF	C2 Naftaleno	0,03	0,26
C3_NAF	C3 Naftaleno	0,02	0,26
C4_NAF	C4 Naftaleno	0,02	0,26
ACENAFTY	Acenaftileno	0,03	0,26
ACE	Acenafteno	0,02	0,26
FLUOR	Fluoreno	0,03	0,26
C1_FLUOR	C1 Fluoreno	0,03	0,26
C2_FLUOR	C2 Fluoreno	0,03	0,26
C3_FLUOR	C3 Fluoreno	0,03	0,26
DBZTIOF	Dibenzotiofeno	0,05	0,26
C1_DBZTIOF	C1 Dibenzotiofeno	0,05	0,26
C2_DBZTIOF	C2 Dibenzotiofeno	0,05	0,26
C3_DBZTIOF	C3 Dibenzotiofeno	0,05	0,26
FEN	Fenantreno	0,05	0,26
C1_FEN	C1 Fenantreno	0,05	0,26
C2_FEN	C2 Fenantreno	0,05	0,26
C3_FEN	C3 Fenantreno	0,05	0,26
C4_FEN	C4 Fenantreno	0,05	0,26
ANT	Antraceno	0,03	0,26
FLUORAN	Fluoranteno	0,02	0,26
PIR	Pireno	0,05	0,26
C1_PIR	C1 Pireno	0,05	0,26
C2_PIR	C2 Pireno	0,05	0,26
Bz(a)ANT	Benzo(a)antraceno	0,08	0,26
CRIS	Criseno	0,08	0,26
C1_CRIS	C1 Criseno	0,08	0,26
C2_CRIS	C2 Criseno	0,08	0,26
Bz(b)FLUOR	Benzo(b)fluoranteno	0,05	0,26
Bz(k)FLUOR	Benzo(k)fluoranteno	0,07	0,26
Bz(e)PIR	Benzo(e)pireno	0,04	0,26
Bz(a)PIR	Benzo(a)pireno	0,04	0,26
Perileno	Perileno	0,07	0,26
Indeno(123-cd)PIR	Indeno(123-cd)pireno	0,05	0,26
DBz(ah)ANT	Dibenzo(ah)antraceno	0,05	0,26
Bz(ghi)PERIL	Benzo(ghi)perileno	0,04	0,26

Os limites de detecção e quantificação foram os obtidos através dos parâmetros da curva analítica. O limite de detecção foi considerado o menor sinal do analito medido, e o limite de quantificação foi o menor ponto da curva. A recuperação dos *surrogates* foram de $75,5 \pm 14\%$, enquanto a recuperação média de 85% foi obtida para a amostra NIST 1941b.

5.1.3 CARBONO E NITROGÊNIO

A exatidão dos resultados foi medida através de material de referência de solo (Thermo®, Italy e LECO®, USA). Recuperações para C_{org} e N variaram entre 90% e 107%.

5.2 VARIÁVEIS AMBIENTAIS

A seguir serão apresentados os dados auxiliares referentes às características da coluna de água (como salinidade, pH, turbidez e oxigênio dissolvido) e dos sedimentos (pH, Eh, teores de carbono orgânico e nitrogênio, além das frações granulométricas). Posteriormente serão apresentadas e discutidas as concentrações de elementos traço, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e finalmente, os dados serão integrados por meio de uma análise estatística multivariada.

5.2.1 DADOS AUXILIARES

Os dados físico-químicos da água, nos locais de amostragem, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Dados físico-químicos da água nos locais de amostragem.

Estação	T °C	Prof. (m)	S	pH	Turbidez (NTU)	DO (%)	DO (mg/L)
2	25,62	8,8	31,21	8,10	10,6	93,8	7,63
3	25,96	6,5	30,10	7,95	9,4	85,5	6,93
4	26,26	5,2	27,47	7,55	7,9	81,4	6,52
5	26,22	6,3	26,09	7,66	9,3	73,9	5,97
6	25,90	9,4	24,88	7,60	7,6	74,5	6,01
13	25,69	2,0	32,42	8,21	10,5	104,0	8,52
16	25,51	5,5	30,13	7,81	87,0	78,0	6,38
17	25,39	4,0	29,13	7,73	3,9	76,0	6,16
18	25,29	3,5	28,08	7,64	6,7	73,0	5,95
19	25,29	5,8	29,75	7,62	7,3	72,2	5,93
20	25,37	7,2	29,61	7,66	8,1	69,6	5,67
23	25,57	3,5	32,59	8,22	10,7	96,8	7,88
27	25,71	2,3	31,19	8,03	12,7	85,1	6,94
28	27,22	0,9	30,66	8,06	29,6	103,0	8,18
30	25,76	2,2	31,95	8,14	10,5	91,5	7,43
34	26,36	6,3	28,50	7,85	10,6	83,5	6,68
35	26,24	8,1	27,03	7,71	8,1	76,5	6,17
36	25,66	4,9	23,89	7,54	8,2	71,5	5,81
38	26,55	1,2	24,20	7,79	10,0	89,8	6,93
39	26,86	4,2	29,74	7,70	13,5	93,6	7,41
40	26,21	3,2	29,72	7,82	9,3	89,1	7,18
41	25,55	1,7	31,41	7,90	9,7	83,3	6,77
42	25,63	6,0	30,28	7,69	10,5	70,8	5,75
45	25,94	2,1	6,43	7,27	13,1	84,6	6,81

O pH das águas superficiais em todos os sítios amostrados variou entre 7,27 a 8,22. A turbidez foi inferior a 30,0 NTU em todas as estações, exceto na estação #16, na porção central, rasa da Baía, que foi de 87,0 NTU. Valores de oxigênio dissolvido variaram de 5,67 à 9,98 mg L⁻¹. Estes valores estão de acordo com os padrões de qualidade da água do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Água marinha tipo 1), sendo apropriados para a pesca marinha, banho, prática de esportes aquáticos, entretenimento público e para proteção do ambiente aquático.

De um modo geral, os valores de salinidade foram elevados em toda a Baía (Tabela 6), com exceção da estação #45, que apresentou salinidade bem

mais baixa (6,43). Este resultado indica que a estação #45 é a menos influenciada pela água do mar e, possivelmente, é também influenciada pela entrada de resíduos domésticos provenientes da cidade de Camamu.

A análise granulométrica mostrou que a maioria das amostras é composta por sedimentos majoritariamente grosseiros (areia e cascalho), (Tabela 7), como mostrados por trabalhos desenvolvidos anteriormente na BC (Hatje et al., 2008a; Paixão et al., 2010). A única exceção foi o ponto #11, cuja análise granulométrica indicou ser composto por mais de 52% de sedimentos finos (silte e argila). Nesse ponto a coleta foi realizada próximo a um mangue, e por isso era esperado encontrar uma granulometria mais fina no local.

Os valores de pH encontrados variaram entre 6,29 (estação #36) e 8,09 (estação #7), indicando que na BC o sedimento varia entre neutro à levemente básico. O menor valor encontrado na BC, na estação #36, sugere que neste local esteja havendo um maior aporte de efluentes domésticos, devido a proximidade da cidade de Ituberá.

Os valores de Eh variaram entre -423 (estação #40) até 271 (estação #34). É possível perceber, através desses valores, que no rio Marau e na parte central da baía o sedimento apresentou características anóxicas, e em grande parte dos outros rios o sedimento apresentou características óxicas.

Já os teores de carbono orgânico e nitrogênio variaram entre 0,10 % (estação #23) e 3,83 (estação #36) e <0,01 à 0,21 (estação #39). Esses valores estão de acordo com os apresentados anteriormente para a BC (Hatje et al 2008; Carreira et al., 2016). Carreira e colaboradores (2016) mostraram que as fontes do carbono e nitrogênio para a BC são majoritariamente de

origem natural, proveniente da mata atlântica e da grande quantidade de manguezais do seu entorno.

Tabela 7 Valores das variáveis físico-químicas e granulometria do sedimento superficial.

Amostra	pH	Eh	C (%)	N (%)	% Cascalho	% Areia	% Silte	% Argila
2	7,75	+45	0,29	<0,01	0,0	96,8	1,2	2,0
3	7,75	+51	0,15	<0,01	4,1	95,9	0,0	0,0
4	7,39	261	0,13	<0,01	3,5	96,5	0,0	0,0
5	7,30	+144	0,68	0,04	0,5	87,2	6,2	6,2
6	7,07	+33	2,73	0,13	0,0	65,8	14,8	19,5
7	8,09	+67	0,14	<0,01	0,1	99,9	0,0	0,0
8	6,37	-55	0,19	<0,01	0,3	99,7	0,0	0,0
9	7,47	72	0,13	<0,01	0,1	99,9	0,0	0,0
10	6,78	-175	3,69	0,21	0,4	58,5	21,5	19,6
11	7,04	-105	3,24	0,18	0,0	47,4	32,2	20,4
13	7,64	-150	0,62	0,03	12,0	71,1	9,3	7,6
16	6,99	+33	0,08	<0,01	0,3	99,7	0,0	0,0
17	7,01	+96	0,35	0,02	0,1	99,9	0,0	0,0
18	6,93	+30	0,27	0,04	0,0	100	0,0	0,0
19	6,99	37	0,75	0,03	18,2	81,8	0,0	0,0
20	6,84	97	0,49	0,02	5,5	94,5	0,0	0,0
23	7,53	-25	0,10	<0,01	0,1	99,9	0,0	0,0
27	7,14	-16	2,02	0,11	0,0	67,5	16,2	16,2
28	7,66	-422	1,73	0,10	0,0	79,2	11,2	9,6
34	7,30	+271	0,47	0,03	5,6	94,4	0,0	0,0
35	7,16	+80	0,52	0,02	5,3	94,7	0,0	0,0
36	6,29	+94	3,83	0,17	0,0	78,0	12,2	9,8
38	6,66	-136	0,55	0,03	0,1	84,6	6,8	8,5
39	6,62	-86	3,44	0,21	0,6	65,3	17,4	16,7
40	7,43	-423	3,01	0,19	0,0	66,7	17,0	16,3
41	7,76	-153	2,38	0,12	0,0	71,3	17,1	11,7
42	7,38	-3	1,34	0,05	2,6	97,4	0,0	0,0
43	7,37	-53	0,71	0,04	0,1	100	0,0	0,0
44	6,96	-49	0,34	0,02	0,3	99,7	0,0	0,0
45	7,30	-11	0,31	0,01	0,0	87,6	6,2	6,2

5.2.2 ELEMENTOS TRAÇO E MAIORES

Nessa seção serão apresentadas e discutidas as concentrações dos elementos traço e maiores nos sedimentos da camada superficial e, posteriormente, os valores obtidos para os testemunhos.

5.2.2.1 SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

A tabela 8 contém os dados com as concentrações dos elementos maiores e traço. A estação #40 apresentou os maiores valores para a maioria dos metais avaliados, exceto para chumbo e cobre, que foram mais altos nas estações #13 e #10, respectivamente. Este resultado coincide com o fato de que a estação #40 também exibe um dos teores mais elevados de material fino e, em função disso, é um dos locais com maior potencial para acumular contaminantes.

Sedimentos finos acumulam mais metais por serem partículas menores e, portanto possuem uma maior superfície de contato. Em função dessa maior superfície de contato, as partículas finas adsorvem uma maior quantidade de matéria orgânica. Como a matéria orgânica complexa metais, as frações menores de sedimento, como silte e argila, apresentam maiores teores de metais comparados com partículas maiores, como areia. É importante ressaltar, que como esses metais estão associados à matéria orgânica adsorvida na superfície do grão, estão mais biodisponíveis que os metais que compõem a matriz do sedimento (Forstner and Wittmann, 1981; Song et al., 2014). E deste mesmo modo, ocorrem a sorção de metais em outros suportes geoquímicos, como óxidos, sulfetos, carbonatos etc.

Alumínio, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn apresentaram, em geral, concentrações baixas e padrões de distribuição espacial semelhantes, como pode ser visto na Figura 2. Na maior parte dos casos, as concentrações mais elevadas foram encontradas na zona interna da Baía, onde foram identificados os maiores teores de sedimentos finos (silte e argila).

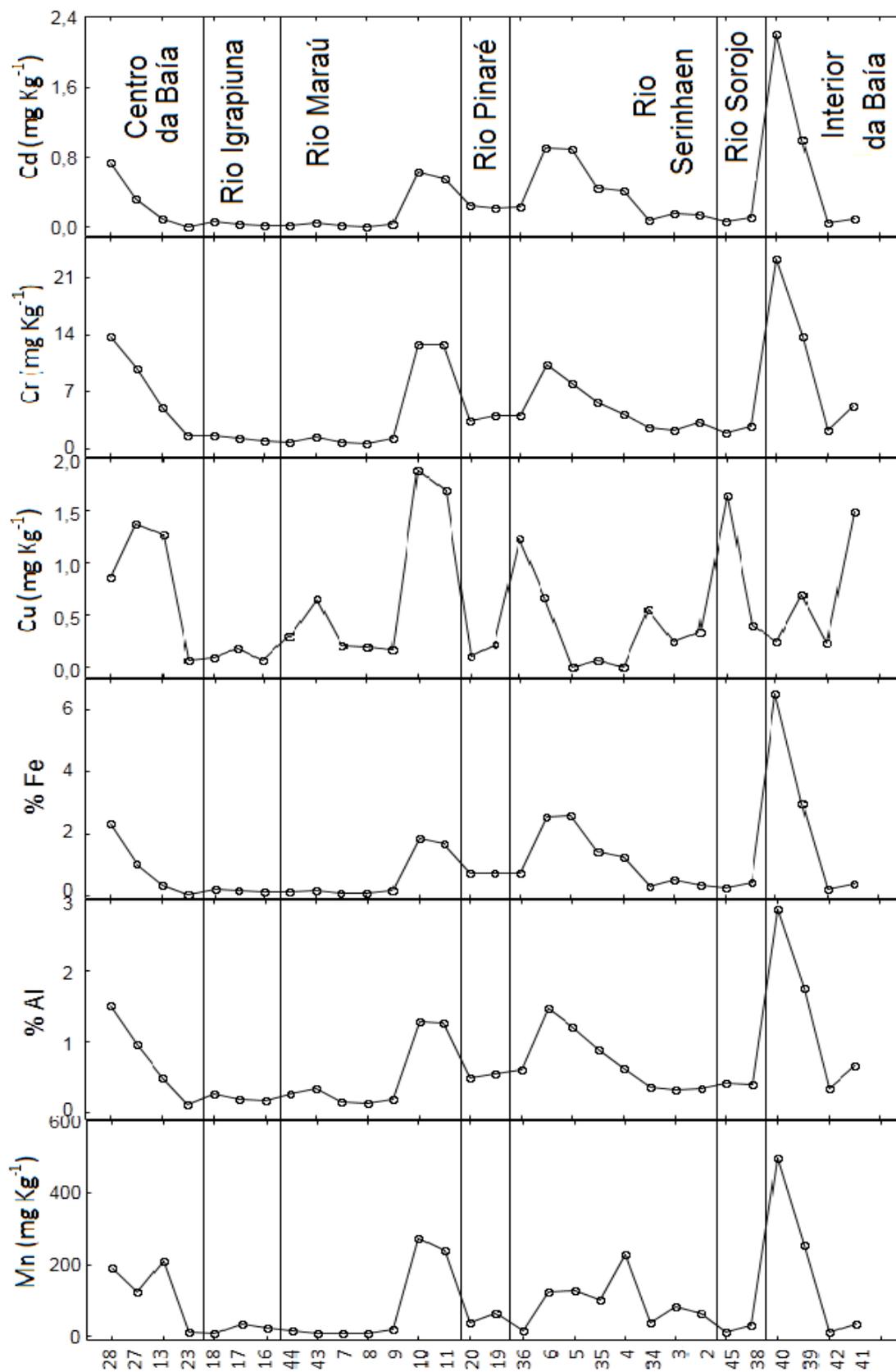


Figura 2 Distribuição das concentrações de metais, granulometria e razão entre Cu/Al ao longo de todas as estações.

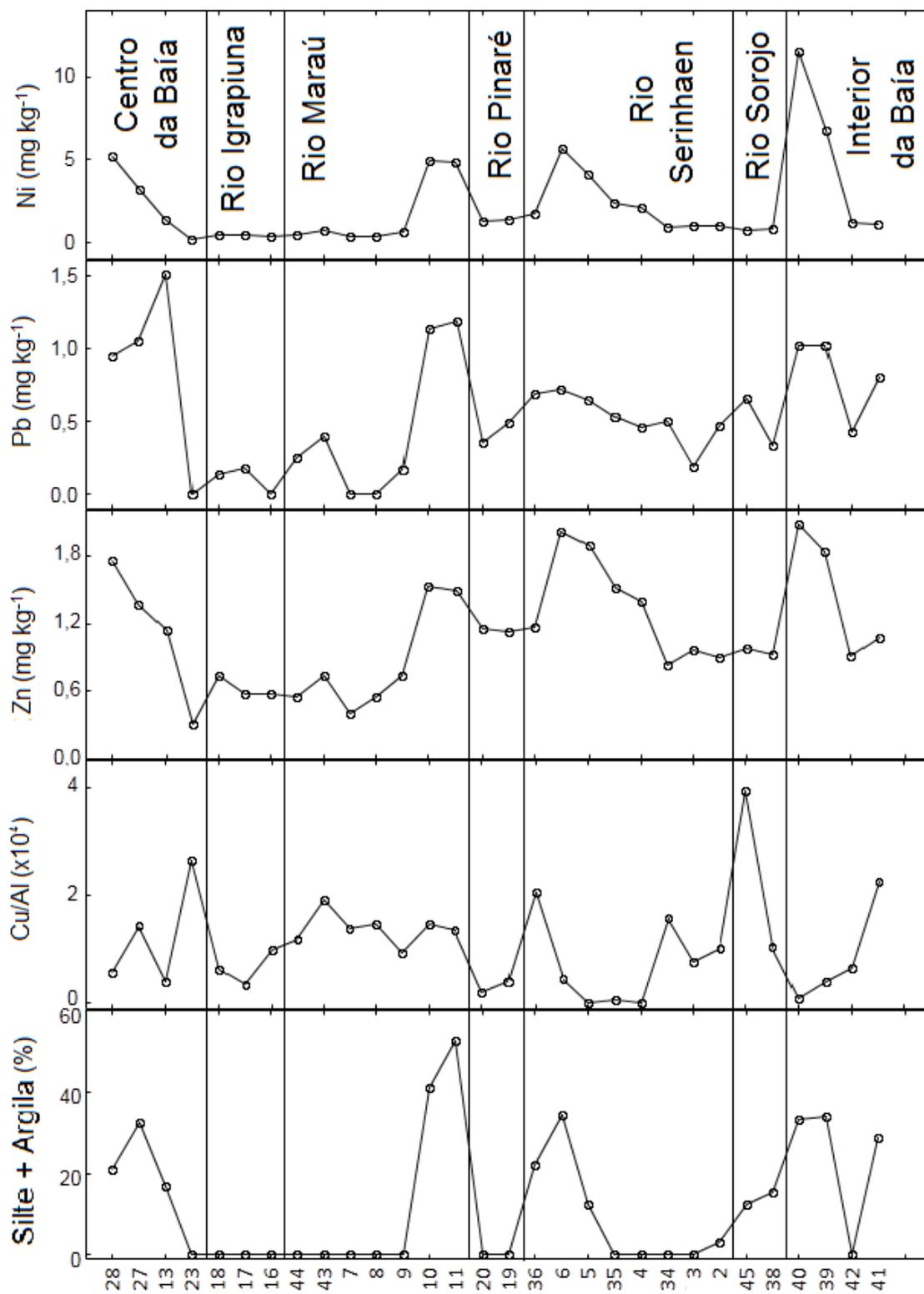


Figura 2 (continuação) Distribuição das concentrações de metais, granulometria e razão entre Cu/Al ao longo de todas as estações.

Vários metais (Cd, Cr, Fe, Zn, and Ni) apresentaram um pico de concentração no ponto #6 do rio Serinhaém, próximo a cidade de Ituberá, sendo que os teores tenderam a decrescer em direção a desembocadura. A BC, em termos gerais, também apresentou concentrações mais elevadas na sua porção mais interna, decrescendo na direção da entrada da baía. Caso oposto foi observado no rio Maraú, para o qual as maiores concentrações foram observadas na região de desembocadura do rio (# 10 e # 11) na BC. Os rios Pinaré, Sorojó e Igrapiúna não mostraram gradientes espaciais claros para a maioria dos elementos avaliados.

Foi observada uma correspondência entre os padrões de distribuição de metais e sedimentos finos (Figura 2), indicando que granulometria é um fator importante no controle dos padrões de distribuição de metais na região.

Tabela 8 Concentrações de elementos traço e maiores nos sedimentos. (Média ± Desvio padrão)

Amostras	Cd mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe %	Al %	Mn mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
2	0,14 ± 0,01	3,25 ± 0,07	0,33 ± 0,04	0,35 ± 0,01	0,33 ± 0,01	66,3 ± 1,31	1,00 ± 0,02	1,96 ± 0,04	6,95 ± 0,57
3	0,16 ± 0,02	2,22 ± 0,06	0,24 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,31 ± 0,01	82,3 ± 1,19	1,00 ± 0,04	0,54 ± 0,05	8,39 ± 0,28
4	0,41 ± 0,02	4,29 ± 0,17	<LQ	1,24 ± 0,07	0,62 ± 0,02	229 ± 14,15	2,13 ± 0,10	1,88 ± 0,09	23,8 ± 1,12
5	0,89 ± 0,01	8,04 ± 0,10	<LQ	2,59 ± 0,05	1,20 ± 0,01	126 ± 1,75	4,16 ± 0,11	3,46 ± 0,28	77,3 ± 2,00
6	0,91 ± 0,08	10,3 ± 0,61	0,67 ± 0,03	2,53 ± 0,13	1,47 ± 0,07	123 ± 4,95	5,70 ± 0,20	4,22 ± 0,09	102 ± 3,41
7	0,02 ± 0,001	0,74 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,07 ± 0,002	0,15 ± 0,01	7,77 ± 0,20	0,34 ± 0,01	<LQ	1,54 ± 0,12
8	<LQ	0,69 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,07 ± 0,002	0,13 ± 0,004	10,5 ± 0,51	0,34 ± 0,02	<LQ	2,53 ± 0,06
9	0,04 ± 0,002	1,28 ± 0,06	0,17 ± 0,008	0,15 ± 0,01	0,19 ± 0,01	19,1 ± 0,54	0,61 ± 0,06	0,47 ± 0,13	4,54 ± 0,20
10	0,63 ± 0,02	12,8 ± 0,39	1,89 ± 0,02	1,84 ± 0,02	1,28 ± 0,02	271 ± 0,97	4,92 ± 0,09	12,6 ± 0,09	32,7 ± 0,28
11	0,56 ± 0,01	12,9 ± 0,34	1,70 ± 0,01	1,66 ± 0,05	1,25 ± 0,05	239 ± 2,07	4,89 ± 0,10	14,4 ± 0,30	30,0 ± 0,20
13	0,10 ± 0,0001	5,18 ± 0,03	1,27 ± 0,03	0,31 ± 0,002	0,48 ± 0,01	209 ± 1,03	1,35 ± 0,05	31,4 ± 0,10	12,78 ± 0,17
16	0,02 ± 0,0004	1,01 ± 0,06	0,07 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0,02	24,6 ± 0,89	0,40 ± 0,001	<LQ	2,82 ± 0,19
17	0,05 ± 0,01	1,26 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,16 ± 0,001	0,19 ± 0,01	36,1 ± 0,49	0,44 ± 0,004	0,50 ± 0,04	2,77 ± 0,06
18	0,07 ± 0,004	1,58 ± 0,06	0,09 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,25 ± 0,01	9,32 ± 0,58	0,49 ± 0,02	0,36 ± 0,03	4,39 ± 0,20
19	0,23 ± 0,02	4,15 ± 0,22	0,22 ± 0,01	0,73 ± 0,04	0,54 ± 0,03	63,6 ± 4,06	1,35 ± 0,04	2,11 ± 0,22	12,4 ± 0,87
20	0,25 ± 0,01	3,42 ± 0,14	0,11 ± 0,003	0,75 ± 0,04	0,49 ± 0,02	39,8 ± 1,37	1,30 ± 0,06	1,29 ± 0,12	13,5 ± 0,59
23	0,01 ± 0,001	1,65 ± 0,12	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,0003	0,11 ± 0,002	13,7 ± 0,14	0,21 ± 0,02	<LQ	1,05 ± 0,02
27	0,33 ± 0,01	9,94 ± 0,19	1,37 ± 0,05	1,04 ± 0,03	0,96 ± 0,03	123 ± 0,91	3,21 ± 0,08	10,1 ± 0,09	22,5 ± 0,22
28	0,75 ± 0,02	13,9 ± 0,27	0,86 ± 0,04	2,32 ± 0,04	1,51 ± 0,03	190 ± 1,77	5,19 ± 0,10	7,84 ± 0,32	55,7 ± 0,61
34	0,08 ± 0,001	2,65 ± 0,03	0,56 ± 0,03	0,28 ± 0,003	0,35 ± 0,01	38,3 ± 1,63	0,93 ± 0,01	2,20 ± 0,02	5,76 ± 0,10
35	0,45 ± 0,03	5,74 ± 0,21	0,06 ± 0,01	1,43 ± 0,08	0,88 ± 0,04	102 ± 3,96	2,40 ± 0,01	2,39 ± 0,19	31,7 ± 1,19
36	0,23 ± 0,02	4,07 ± 0,16	1,23 ± 0,12	0,70 ± 0,01	0,60 ± 0,01	15,5 ± 0,11	1,78 ± 0,06	3,84 ± 0,08	13,5 ± 0,04
38	0,12 ± 0,01	2,86 ± 0,30	0,41 ± 0,03	0,41 ± 0,02	0,38 ± 0,04	29,9 ± 3,12	0,87 ± 0,04	1,16 ± 0,07	7,35 ± 0,36
39	0,99 ± 0,04	13,8 ± 0,71	0,69 ± 0,03	2,97 ± 0,13	1,74 ± 0,04	254 ± 3,02	6,73 ± 0,12	9,48 ± 0,03	68,7 ± 0,37
40	2,21 ± 0,11	23,4 ± 1,00	0,25 ± 0,05	6,55 ± 0,55	2,86 ± 0,19	497 ± 13,5	11,57 ± 0,39	9,48 ± 0,21	118 ± 3,28
41	0,11 ± 0,01	5,33 ± 0,07	1,48 ± 0,04	0,39 ± 0,002	0,66 ± 0,001	35,3 ± 0,28	1,07 ± 0,11	5,32 ± 0,13	10,8 ± 0,21
42	0,06 ± 0,001	2,26 ± 0,12	0,23 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,34 ± 0,01	13,1 ± 0,12	1,18 ± 0,04	1,69 ± 0,18	7,24 ± 0,15
43	0,005 ± 0,01	1,55 ± 0,17	0,66 ± 0,07	0,17 ± 0,01	0,34 ± 0,02	8,95 ± 0,79	0,71 ± 0,08	1,50 ± 0,09	4,53 ± 0,31
44	0,02 ± 0,002	0,83 ± 0,03	0,30 ± 0,03	0,10 ± 0,003	0,25 ± 0,01	15,8 ± 0,17	0,45 ± 0,02	0,79 ± 0,05	2,56 ± 0,12
45	0,07 ± 0,01	1,90 ± 0,03	1,64 ± 0,06	0,25 ± 0,008	0,42 ± 0,02	13,8 ± 0,29	0,72 ± 0,04	3,57 ± 0,16	8,61 ± 0,64

<LQ = menor que o limite de quantificação.

A distribuição de Cu se destacou dos outros metais. Foram encontrados picos nas concentrações de Cu em diversas áreas da baía, perto dos municípios de Maraú, Ituberá, Camamu, Cajaíba e também nas proximidades das ilhas Grande e Pequena. Embora as concentrações observadas nos sedimentos sejam baixas, estes resultados indicam aporte de esgotos domésticos para a BC. Este resultado corrobora com o trabalho de Carreira e colaboradores (2016), que identificou coprostanol, um traçador de contaminação fecal (Goodfellow and Cardoso, 1977), nessas mesmas localidades. Ratificando que no trabalho de desenvolvido por Carreira e colaboradores (2016), esse composto (coprostanol) foi encontrado em concentrações muito baixas, próximos do limite de quantificação (0.01 mg kg^{-1}).

Para avaliar a importância ecológica dos níveis de metais nos sedimentos da BC, as concentrações obtidas neste estudo foram comparadas com os valores de TEL (*Threshold Effect Level*; Buchman, 2008), que representam níveis conservativos, abaixo dos quais não se espera a ocorrência de efeitos adversos na biota. Adicionalmente, os dados foram também comparados com o AET (*Apparent Effects Threshold*), que representa a concentração acima da qual é sempre esperada a ocorrência de efeitos adversos na biota (Buchman, 2008).

A grande maioria das concentrações de elementos traço foi abaixo dos valores de TEL. Cádmio apresentou concentrações acima do TEL ($0,68 \text{ mg kg}^{-1}$) na região central da baía (estação #40 e #39, Figura 1) e em dois locais perto da cidade de Ituberá (estações #6 e #5, Figura 1). Enquanto isso, as concentrações de Pb foram ligeiramente superiores ao TEL ($30,2 \text{ mg kg}^{-1}$), apenas na estação #13 (Figura 1). Manganês foi o único elemento que

apresentou concentrações acima AET (260 mg kg^{-1}) em um local no rio Maraú e na região central da baía. Entretanto, altas concentrações de Mn já foram consideradas naturais (CRA, 2004), principalmente em solos tropicais (CETESB, 2001). Além disso, concentrações desse elemento geralmente não são afetadas por ações antrópicas (Forstner e Witman 1979). Em termos gerais, baseado na concentração de elementos traço e maiores, os sedimentos não representam risco toxicológico para a fauna.

Neste trabalho, não foi possível associar maiores concentrações de metais em uma dada estação diretamente com o aporte atropogênico desses elementos, uma vez que fatores naturais, como a granulometria dos sedimentos, que apresentou forte correlação com a concentração de metais, variaram entre as estações.

Devido a essa variabilidade natural observada entre os pontos de amostragem é necessário que seja feita a normalização das concentrações dos elementos traço (Liu et al., 2003; Roussiez et al., 2005; Schiff and Weisberg, 1999) para que a variação desses efeitos sejam minimizadas, tornando assim a comparação entre os pontos, possível.

Geralmente, as normalizações se dividem em granulométrica ou geoquímica. A primeira, baseia-se em separar e analisar apenas as frações mais finas do sedimento, enquanto a outra consiste em dividir a concentração dos metais estudados pela concentração de certos elementos (*e.g.*, Al, Fe, Ti). As duas abordagens para normalização possuem a mesma finalidade. A normalização granulométrica é muito utilizada e envolve uma maior manipulação das amostras, potencialmente agindo como fonte de erro. A

normalização geoquímica é mais vantajosa (Loring, 1979) pois o tratamento envolve apenas a manipulação dos dados.

O ponto crítico para este procedimento é a escolha do agente normalizador. Este deverá covariar com a fração natural dos elementos de interesse (i.e., elementos potencialmente tóxicos), não deve apresentar fontes antrópicas importantes e não deve ser sensível à variações de potencial redox (Luoma, 1990).

Para avaliar a relação entre os elementos de interesse e os elementos normalizadores foram feitas correlações entre os elementos estudados (Tabela 9) e regressões lineares com os potenciais elementos normalizadores (Al e Fe), com a fração fina de sedimentos (i.e., <63 μm) e com os teores de carbono orgânico (C_{org}), a fim de identificar o melhor agente normalizador a ser usado.

Tabela 9 Tabela de correlação de Pearson entre os metais, teor de carbono orgânico e a fração de sedimento fino.

	C%	Al	Cd	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Finos
C%	1	0,719*	0,592*	0,636*	0,749*	0,589*	0,568*	0,709*	0,448	0,567*	0,882*
Al		1	0,969*	0,257	0,978*	0,970*	0,880*	0,991*	0,422	0,924*	0,732*
Cd			1	0,058	0,922*	0,999*	0,871*	0,976*	0,305	0,943*	0,590*
Cu				1	0,354	0,058	0,242	0,216	0,619*	0,052	0,745*
Cr					1	0,924*	0,907*	0,974*	0,516*	0,854*	0,796*
Fe						1	0,873*	0,975*	0,304	0,936*	0,586*
Mn							1	0,897*	0,599*	0,753*	0,646*
Ni								1	0,410	0,925*	0,719*
Pb									1	0,283	0,616*
Zn										1	0,588*
FRAÇÃO FINA											1

*= $p < 0,05$

O carbono orgânico, a fração fina de sedimentos e os elementos de normalizadores Al e Fe apresentaram correlação significativa ($p < 0,01$) com metais e entre si (Tabela 9), indicando que ambos os elementos normalizadores e o teor de matéria orgânica refletem a variabilidade da granulometria dos sedimentos.

Pode ser observado na Tabela 10 que entre os agentes normalizadores estudados, o Al apresentou os maiores coeficientes de regressão, e foi escolhido como o normalizador para esse trabalho. Vários estudos relataram que Al é o melhor elemento normalizador para explicar os padrões de distribuição espacial de metais (Din, 1992; Jiang et al., 2013; Liu et al., 2015; Windom et al., 1989). Além do mais, o alumínio é o elemento mais abundante na crosta terrestre e as suas concentrações não são geralmente afetadas por aporte antropogênico, enquanto o ferro pode sofrer estas variações, além de participar de reações de oxirreduções (Wang et al., 2015). Portanto, a utilização de Al é a melhor abordagem para normalizar os dados nesse estudo. Esta normalização permite eliminar variações devido a textura, como também devido a composição mineralógica dos sedimentos.

Tabela 10 Valores de r^2 das regressões lineares ($p < 0,05$).

Analitos	Fração Fina	Ferro	Alumínio	Carbono %
Al	0,5361	0,9405	-	0,5166
Cd	0,3485	0,9987	0,9381	0,3500
Cu	0,5551	0,0033	0,0662	0,4049
Fe	0,3436	-	0,9405	0,3465
Mn	0,4178	0,7625	0,7744	0,3230
Pb	0,3789	0,0924	0,1777	0,2004
Zn	0,3458	0,8769	0,8544	0,3217
Cr	0,6339	0,8542	0,9570	0,5611
Ni	0,5173	0,9510	0,9820	0,5022

Utilizando Al como elemento normalizador, foram realizadas regressões lineares com os elementos traço afim de identificar se as concentrações observadas na BC eram de origem natural. Essa técnica consiste em traçar os gráficos de regressão linear utilizando as concentrações dos elementos de interesse em um eixo e os elementos normalizadores no outro. Através desse gráfico é possível estimar o intervalo de concentração que representa as variações naturais do ambiente, usando o intervalo de predição da equação da reta (e.g. Schiff e Weisberg 1999, Wang 2015; Schropp et al., 1990; Aloupi e Angelidis 2001; Windom et al 1989). Para a aplicação desse método é necessário que os dados a serem estudados cumpram as premissas da regressão linear (Soto-Jiménez e Páez-Osuna, 2001). Os resultados utilizados nesse trabalho foram testados de acordo com Sakan e colaboradores (2001) e todos os elementos cumpriram as premissas, exceto o Cu, Zn e Pb. Para que esses elementos se ajustassem ao modelo foi realizada uma transformação logarítmica. Ainda assim, as concentrações de cobre não se ajustaram ao modelo e o método não pôde ser aplicado para este elemento.

Os resultados da análise de regressão entre os elementos de interesse e Al são apresentados na Tabela 10 e na Figura 3. Para cada gráfico de dispersão (Figura 3) foi adicionada a linha de tendência entre os resultados, formando a equação da regressão, e foi adicionado também o intervalo de predição. Os dados incluídos nessa área, representada por 95% de intervalo de previsão do melhor ajuste, são considerados como sendo de origem natural. Os dados que ficaram fora do intervalo de 95% indicam a ocorrência de enriquecimento anômalo, e são considerados como “discrepantes” (Wang et al 2015; Schiff e Weisberg 1999). A grande maioria dos dados, para todos os

metais estudados, ficaram contidos no intervalo de 95% (Figura 3), indicando que o modelo de regressão aplicado descreve o comportamento natural dos elementos traço na BC. Os *outliers* representaram menos de 3% do número total de casos e eles ocorreram apenas para Pb (estação #13), Ni (estação #41), Zn (estação #40), e para Mn (estações #4, #6 e #13). Todos os valores atípicos estavam perto dos limites do intervalo de previsão, com exceção de Pb, cujo *outlier* representa uma amostra coletada perto das ilhas Grande e Pequena, onde funcionava uma mineração de barita, desde 1970. As concentrações de Pb nesta região estão associadas a extração pretérita de minérios barita (Hatje et al., 2008), uma vez que essa atividade impactou o ecossistema local e promoveu a redistribuição de resíduos de minério nas regiões vizinhas as ilhas (Oliveira et al., 2009).

Os valores *outliers* foram excluídos e as análises foram realizadas novamente para a obtenção dos valores correspondentes as concentrações naturais (Tabela 11). A exclusão de *outliers* assegurou que os valores possivelmente afetados por efeitos antropogênicos não acarretariam erros na estimativa dos valores naturais (Schiff and Weisberg, 1999).

De acordo com Soto-Jiménez e Páez-Osuna (2001), o coeficiente linear de um modelo de regressão estar perto de zero é um indicativo de que o alumínio-silicato e os elementos traço são provenientes da mesma fonte. Com base nesta hipótese, e considerando os baixos coeficientes lineares apresentados na Tabela 11, a semelhança entre as distribuições espaciais dos elementos traço e a correlação significativa ($p < 0,001$) que os metais (Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni e Zn) apresentaram com o Al, é possível inferir que a principal fonte destes elementos para a BC na grande maioria dos casos é de origem

natural. Adicionalmente, como mostrado na tabela de correlações (Tabela 9) todos os elementos possuem correlações significativas entre si, corroborando com o fato que eles possuem a mesma fonte.

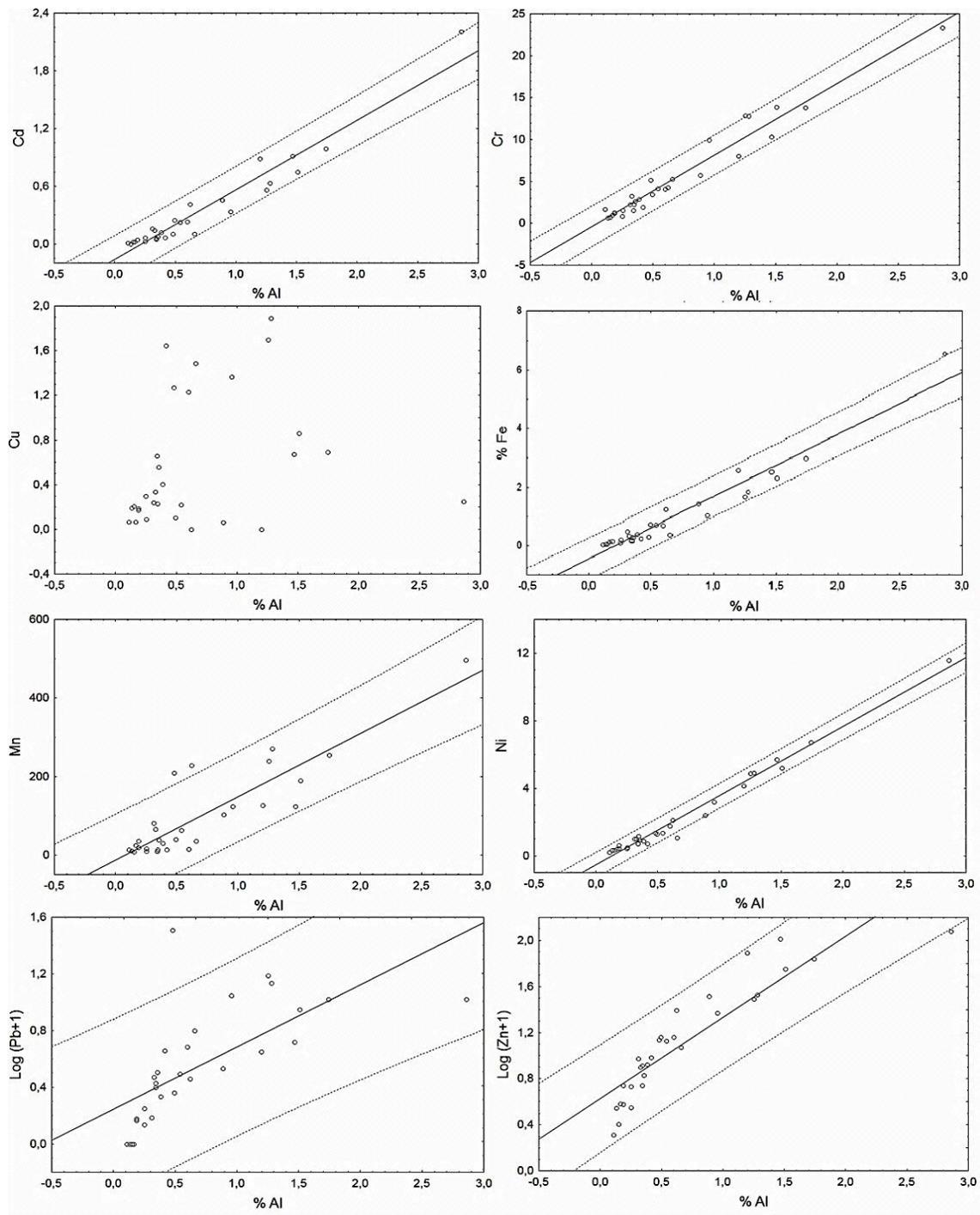


Figura 3 Regressões lineares entre Al e elementos traços mostrando o intervalo de confiança de 95%.

O gráfico de dispersão entre o Cu e Al na Figura 3 indica que não existe correlação significativa entre estes elementos, como também é notável na Tabela 9. Assim, não foi possível realizar a análise de regressão com o Cu. Para verificar o comportamento das concentrações de Cu na BC, levando em consideração os possíveis efeitos granulométricos, as concentrações de Cu foram normalizadas por Al (Figura 2). Razões de Cu/Al relativamente elevadas foram observadas em várias áreas da baía, perto de pequenas cidades e também na região onde havia uma antiga mineração de barita. As concentrações de Cu estão, pelo menos em parte, sendo afetadas pela mineração de barita (Campos, 1984; Oliveira et al., 2009; Hatje et al., 2008), e por aporte de esgoto doméstico (Hatje et al., 2008).

Tabela 11 Parâmetros da regressão linear mostrando o número de casos (N), quadrado da correlação linear (R^2), equação das regressões, faixa de concentrações que está dentro do intervalo de predição (variação), limites máximos das concentrações preditos pela regressão (95% de confiança), ($p < 0,0001$)

Elemento	N	R^2	Equação das Regressões	Variação($ng\ g^{-1}$)	Limite Máximo ⁺
Cd	30	0,94	$Cd = -0,1609 + 0,7226*(Al\%)$	0,00-2,21	$Cd = -0,0967 + 0,7226*(Al\%)$
Cr	30	0,96	$Cr = -0,3859 + 8,5315*(Al\%)$	0,69-23,4	$Cr = 0,2389 + 8,5315*(Al\%)$
Fe	30	0,94	$Fe = -4414 + 2,12*Al$	472-65461	$Fe = -2570 + 2,12*Al$
Mn	27	0,91	$Mn = -26,88 + 0,017*Al$	7,77-496	$Mn = -7,18 + 0,017*Al$
Ni	29	0,99	$Ni = -0,5031 + 4,0898*(Al\%)$	0,21-11,6	$Ni = -0,3445 + 4,0898*(Al\%)$
Pb	29	0,63	$Log\ Pb = 0,1929 + 0,4591*(Al\%)$	0-14,41	$Log\ Pb = 0,0681 + 0,4591*(Al\%)$
Zn	29	0,87	$Log\ Zn = 0,5217 + 0,9122*(Al\%)$	1,05-101	$Log\ Zn = 0,4191 + 0,9122*(Al\%)$

⁺Calculados de acordo com Wang et al., 2015

Portanto, de acordo com os dados dos elementos traço e maiores para o sedimento superficial, a BC apresenta, em grande parte, concentrações correspondentes ao estado natural do ambiente para os elementos estudados,

demonstrando pouco sinal de impactos antrópicos. Além de apresentar concentrações iguais ou inferiores à locais considerados prístinos em diversos locais do mundo (Tabela 12), suas concentrações possivelmente não colocam a biota local em risco algum.

Tabela 12- Faixa de concentração de áreas pristinas ou pouco impactadas no mundo (ng g⁻¹).

Ref	Local	País	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Presente trabalho ¹	Baía de Camamu	Brasil	0,01-2.21	0.69-23.4	0.06-1.89	7.77-497	0.21-11.6	0.36-31.4	1.05-118
Presente trabalho ²	Baía de Camamu	Brasil	0.03-0.23	0.31-4.01	0.20-2.12	5.8-42.3	0.43-3.28	0.61-4.88	2.21-15.8
Hatje et al., 2008 ¹	Baía de Camamu	Brasil	0.24-10.9	BD-30	BD-2.5	1.5-508	BD-11.2	BD-23.4	BD-77.5
Oliveira, 2000 ¹	Baía de Camamu	Brasil	<1	9-79	6-54	17-671	-	19-588	14-260
Caccia et al., 2003 ¹	Baía da Florida	USA	-	2.96-18	0.4-2.03	11.6-62.6	0.28-3.16	0.39-5.34	0.06-3.99
Abdullah et al., 2014 ¹	Rio Var	França	-	-	4.9-23.4	-	-	9.5-18.0	21.7-74.2
de Paula et al., 2015 ¹	Delta do Parnaíba	Brasil	-	1.5-38	1.5-48	145-1356	-	1.3-28	2.6-31
Carral, 1995 ¹	Estuário da Galicia	Espanha	-	32	28	275	32	53	122
Rodríguez et al., 2006 ¹	Costa Basca		0.45	71	64	447	57	66	248
Sabadini-Santos et al., 2009 ^{1,2}	Estuário do São Francisco	Brasil	-	10-82	1-26	187-257	2-27	4-16	1-57
De Paula e Mozeto, 2001 ^{1,2}	Rio Capivari	Brasil	-	5-23	4-29	54-342	-	13-53	21-142
Hernández-Crespo e Martín, 2015 ²	Lago Albufera	Espanha	0.38	-	28.8	346	25.9	25.5	88.6
Jeong et al., 2006 ¹	Baía de Masan	Korea	-	35-41	13-27	650-849	15-18	24-27	83-97

Tabela 12 (continuação) - Faixa de concentração de áreas pristinas ou pouco impactadas no mundo (ng g^{-1}).

Ho et al., 2013 ¹	Rio Cam	Vietnam		56-110	38-123	533-1012	31-48	56-132	107-272
Apeti e Hartwell, 2015 ¹	Baía de Kachemak	USA	0-0,22	59.3-109	20.1-69.4	467-1080	32-56.5	8.3-15.2	74-158
Cobelo-García e Prego, 2003 ^{2*}	Rio Ferrol	Galicia	-	41-92	7-65	-	11-42	17-180	38-250
Sari e Cagatay, 2001 ¹	Golfo de Saros	Turquia	-	-	6-44	-	14-147	2-80	23-154
Birch et al., 2015 ²	Estuários de NSW	Australia	-	-	12-26	-	-	9-23	35-107

¹Valores de sedimento superficial; ²Valores de perfis verticais (testemunhos)

5.2.2.2 PERFIL DE VERTICAL DE SEDIMENTOS (TESTEMUNHOS)

As concentrações de elementos traço para os testemunhos T1 (estação #5), T2 (estação #4), T3 (estação #12), T4 (estação #28), T5 (estação #22), T6 (estação #36) estão apresentados na Tabela 13.

Os valores das concentrações dos elementos estudados foram baixos ao longo de todos os perfis verticais e, em termos gerais, estavam dentro do intervalo de concentração definido como natural, de acordo com os resultados obtidos para os sedimentos superficiais (Tabela 11). Além disso, todos os testemunhos apresentaram pouca variação vertical, indicando que ao longo do tempo, a BC sofreu um enriquecimento pequeno ou negligenciável devido as atividades antrópicas. Para discussão dos perfis verticais, em função da similaridade dos perfis, a discussão será concentrada nos resultados obtidos para o testemunho 6 (estação #36).

Em geral, as maiores concentrações de metais foram encontradas em camadas onde havia maiores teores de matéria orgânica, como pode ser exemplificado por meio dos resultados do testemunho 6 (Figura 4). Adicionado a isso, houveram boas correlações entre todos os metais e o carbono orgânico ($r > 0,48$; $P < 0,05$), sugerindo que o teor em matéria orgânica é um fator importante no controle da variação das concentrações dos metais no testemunho. As baixas concentrações dos metais, somadas a pequena variação vertical observada nas concentrações e as correlações significativas ($p < 0,01$) entre todos os elementos avaliados (Tabela 14) indicam que os elementos traço estão fortemente associados e são oriundos de fonte litogênica.

Tabela 13 Intervalo de concentração para os elementos traço e maiores nos testemunhos 1-6 (T1-T6), além de valores médios e desvio padrão. (ng g⁻¹)

Amostra	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn
T1	1783-2832 2219(316)	0,64-4,08 2,03(1,32)	0,09-0,58 0,35(0,15)	1033-1655 1325(208)	30,1-44,2 35,3(3,36)	0,54-2,61 1,76(0,54)	3,64-6,98 5,07(0,97)	12,0-19,0 16,5(2,36)
T2	1695-2744 2080(348)	0,13-1,11 0,62(0,69)	0,06-0,74 0,27(0,24)	227-953 446(270)	5,19-28,7 12,3(8,11)	0,43-4,62 2,03(1,64)	0,92-4,39 2,05(1,19)	2,78-9,21 4,55(2,28)
T3	3721-4485 4218(239)	4,33-6,72 5,90(0,54)	0,02-1,13 0,80(0,43)	1083-2022 1435(283)	26,5-54,9 35,1(6,08)	4,14-11,9 8,75(2,64)	5,80-7,95 6,90(0,72)	15,8-22,3 19,1(1,72)
T4	3123-4425 4116(382)	1,13-8,99 7,01(2,45)	0,34-1,30 0,94(0,35)	571-2167 1504(587)	28,4-122 69,3(30,1)	1,62-13,1 8,57(4,52)	3,75-8,37 6,81(1,34)	6,94-22,2 17,0(5,64)
T5	1823-3260 2485(445)	<LQ	0,16-0,48 0,28(0,10)	212-385 290(50)	<LQ-13,2 7,06(4,01)	0,25-3,09 1,38(1,01)	0,29-2,25 0,99(0,60)	2,46-4,83 3,45(0,61)
T6	2900-4600 3900(40)	3,44-5,29 4,21(0,45)	1,02-2,63 1,99(0,42)	5400-9500 6800(1000)	15,5-53,3 33,8(11,7)	3,61-5,89 4,97(0,62)	1,55-4,07 2,94(0,65)	13,0-19,6 16,1(2,06)

<LQ = Menor que o limite de quantificação

Figura 4 Perfis das concentrações de elementos traço e maiores (linha cheia) e os fatores de enriquecimento (linha pontilhada) no testemunho 6 (estação #36; Figura 1).

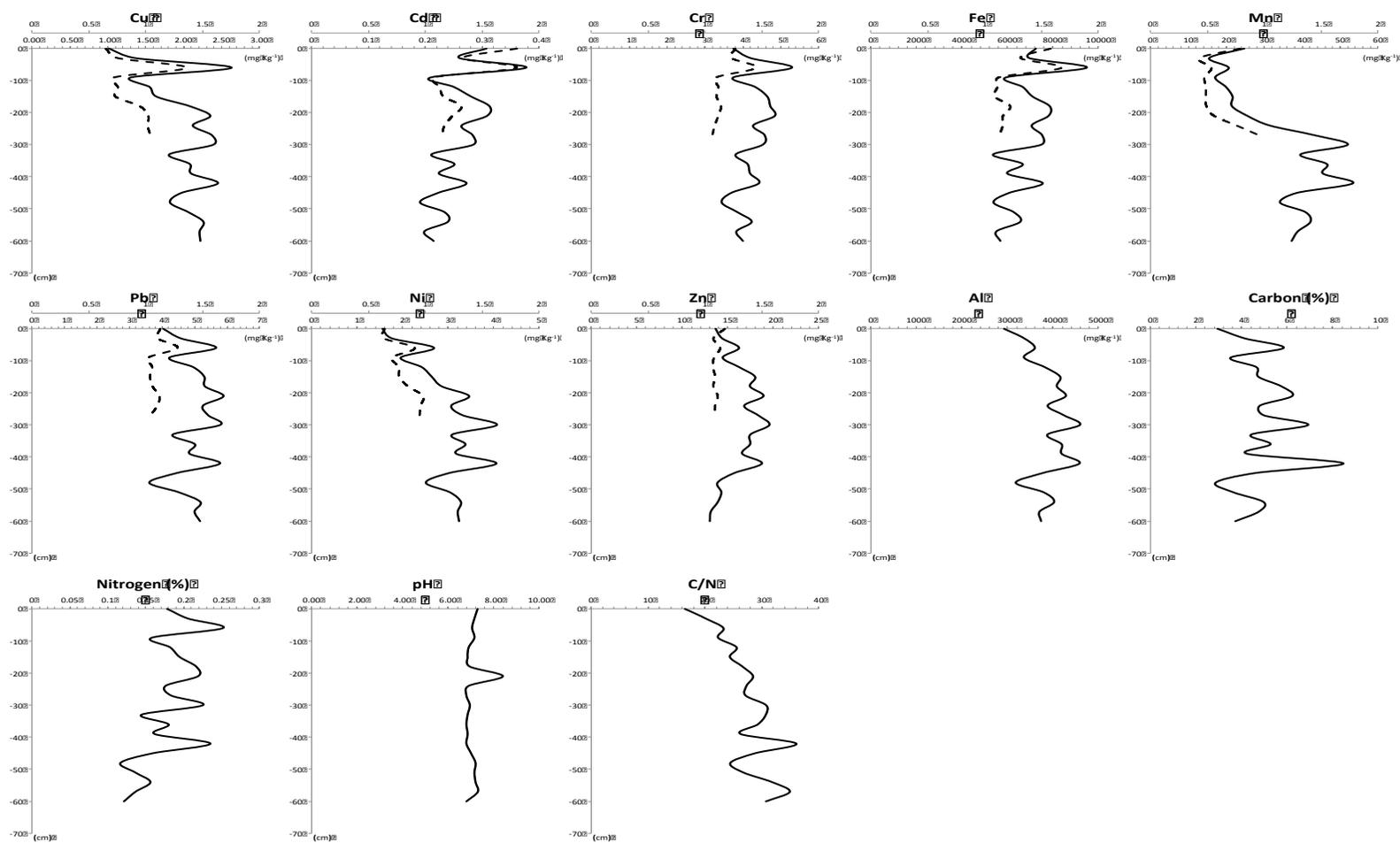


Tabela 14 Matriz de correlação de Pearson para as concentrações de metais no testemunho 6 (T6).

	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn	Al
Cr	1	0,215	0,453**	0,646**	0,884**	0,563**	0,613**	0,514**
Cu		1	-0,565**	0,072	0,192	-0,484**	0,131	-0,620**
Fe			1	0,559**	0,535**	0,787**	0,525**	0,847**
Mn				1	0,620**	0,485**	0,468**	0,404**
Pb					1	0,533**	0,722**	0,504**
Ni						1	0,412**	0,921**
Zn							1	0,302**
Al								1

**= $p < 0,05$

Para definir os valores de *background*, ou nível de concentração natural usando perfis sedimentares, é necessário estudar as concentrações que correspondem a períodos pré-industriais. Considerando isso, o perfil foi dividido em duas partes: uma correspondendo ao período pré-industrial e a outra ao período contemporâneo.

Apesar de autores (Argolo, 2001; Costa et al 2016) terem encontrado taxas de sedimentação superiores a $0,53 \text{ cm ano}^{-1}$ para a Baía de Todos os Santos (100km de distancia da BC), Marins et al. (2004) sugere que taxas de sedimentação baixas, em torno de $0,3 \text{ cm ano}^{-1}$, são esperadas para estuários no Nordeste do Brasil.

Assim, profundidades superiores a 30 cm (depositado cerca de 100 anos atrás) foram definidas como sendo representantes do período pré-industrial. Este valor usado foi apenas uma aproximação, baseada na taxa de sedimentação para estuários do NE do Brasil e, certamente, tem limitações e deve ser usado com parcimônia. Visto que não houve variação substancial nas concentrações dos metais ao longo dos sedimentos, e que uma taxa de

sedimentação de 0,3 cm ano⁻¹ é baixa, é possível afirmar, com uma certa margem de segurança, que as camadas abaixo de 30 cm correspondem a períodos pré-Antropoceno. No entanto, em estudos futuros, as taxas de sedimentação da BC devem determinadas por meio de datação dos sedimentos.

Para verificar a semelhança entre as camadas de sedimentos, foi realizado um teste t de Student o qual mostrou uma diferença significativa ($\alpha = 0,05$, $p > 0,05$) entre a camada superior (< 30 cm) e camada inferior (> 30 cm) para todos os elementos. Para medir o quão elas são diferentes e a amplitude dessa variação, fatores de enriquecimento (FE) da camada superior foram calculados, seguindo equação (Datta e Subramanian,1997):

$$FE = \frac{([Metal]/[Normalizador])_{amostra}}{([Metal]/[Normalizador])_{background}}$$

Nessa equação, as concentrações médias de cada elemento na camada inferior são usadas como valores naturais, por representarem condições do período pré-industrial. Fatores de Enriquecimento abaixo de 1 são considerados naturais ou não enriquecidos por atividades antrópicas, entre 1 e 3, baixo enriquecimento, como visto na Tabela 15, a seguir (Hasan et al., 2013; Ho et al., 2013, Datta e Subramanian,1997, Woitke et al 2003).

Tabela 15 Amplitude de enriquecimento (adaptado Hasan et al 2013)

Fator de Enriquecimento	Amplitude do enriquecimento
50	Enriquecimento extremamente severo
25 - <50	Enriquecimento muito severo
10 - <25	Enriquecimento severo
5 - <10	Enriquecimento moderadamente severo
3 - <5	Enriquecimento moderado
1 - <3	Enriquecimento mínimo
<1	Sem enriquecimento

De uma maneira geral, os FEs foram homogêneos e mostraram pouca variação entre os testemunhos (Tabela 16). A grande maioria dos FE estiveram no intervalo entre < 1 e 3 , indicando nenhum ou baixo enriquecimento. Foi observado que o Cu, em dois testemunhos (T1 e T2), e o Pb, no testemunho 2 apresentaram um enriquecimento moderado ($3 < FE \leq 4$). No entanto, esses testemunhos foram localizados no curso do rio Serinhaen (estações #5 e #4, respectivamente), onde não foi verificado enriquecimento para esses elementos através da análise dos sedimentos superficiais, o que leva a inferir que os valores de FE nessas estações devem estar refletindo as razões metal/Al nas camadas inferiores dos testemunhos.

Tabela 16 Valores dos fatores de enriquecimento (FE) para a camada de sedimento superficial (> 30 cm).

Testemunho	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn
T1	0,4	3,3	2,0	1,3	2,1	1,0	1,9
T2	-	4,0	2,4	3,0	3,2	1,5	1,7
T3	1,3	-	1,9	2,0	1,9	1,0	1,2
T4	1,5	1,7	1,9	2,6	2,4	1,0	1,5
T5	-	1,4	1,1	2,6	1,9	2,1	1,0
T6	1,3	0,7	1,6	0,8	1,1	0,7	1,2

- = Não determinado.

De uma forma geral, houve pequena variação das concentrações ao longo dos testemunhos, evidenciando que ocorreram poucas mudanças em relação à concentração de metais, indicando que a área, durante todo esse tempo permanece preservada, ocorrendo a ausência de sinais de atividades antrópicas ao longo do tempo.

Logo, assim como para a análise dos sedimentos superficiais, os valores de FE para os testemunhos indicam que a BC é pouco impactada com relação à elementos traço e não representa risco ecológico para a biota.

5.2.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

As concentrações de HPAs para as amostras de sedimentos superficiais estão apresentadas na Tabela 17.

As concentrações encontradas para 38 HPAs determinados, incluindo os seus homólogos alquilados, foram abaixo do limite de detecção ($< 0,26 \text{ ng g}^{-1}$) para a maioria das estações (aproximadamente 60% de todas as medições realizadas). A soma de todos os HPAs (Figura 5) variou entre 1,17 e 313 ng g^{-1} (massa seca), para estações #9 e #13, respectivamente. A estação #36,

localizada perto de Ituberá (Figura 1), apresentou o maior número de compostos quantificados, sendo o único local onde todos os 16 compostos prioritários da USEPA foram encontrados. As estações #13 (Ilha Grande) e #36 (Ituberá) apresentaram as maiores concentrações de HPAs na BC, as quais foram até 5 vezes maiores do que a média total de PAHs para a baía.

Todas as concentrações de HPAs mensuradas na BC estavam abaixo dos valores TEL (Buchman, 2008), indicando que estas concentrações não causam efeitos adversos à biota. Adicionalmente os níveis de HPAs encontrados estão até 2 ordens de magnitude abaixo dos encontrados em regiões consideradas contaminadas por HPAs (*e.g.*, Chatterjee et al., 2007; Wagener et al., 2012; Webster et al., 2001; Zhou et al., 2014).

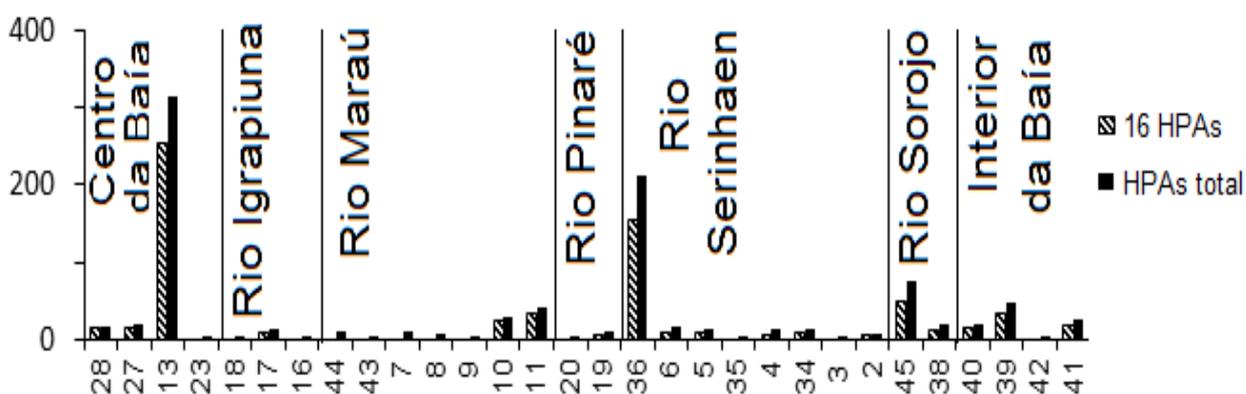


Figura 5 Concentrações do somatório dos HPAs (Total HPAs) e dos 16 HPAs prioritários nas estações de coleta na BC, em ng g^{-1} .

Entre os HPAs determinados, é importante notar as concentrações de perileno. Este composto é originado a partir de fontes naturais (Baumard et al, 1998) e representa mais de 10% do total de HPAs em cerca de 10% dos sítios estudados. Isto mostra que as concentrações de HPAs encontrados na BC são,

pelo menos em parte, de origem natural. Entretanto, para a maior parte da BC as concentrações de HPAs encontradas nos sedimentos, embora baixas, são provenientes de aporte antropogênico.

Tabela 17 Concentrações em de HPAs para os sedimentos superficiais da Baía de Camamu, Bahia. (em ng g⁻¹)

Amostra	NAF	2Me_NAF	1ME_NAF	C2_NAF	C3_NAF	C4_NAF	ACENAFTY	ACE	FLUOR	C1_FLUOR	C2_FLUOR	C3_FLUOR	DBT	C1_DBT	C2_DBT	C3_DBT
2	0,42	<LQ	<LQ	1,19	0,67	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,27	<LQ
3	<LQ	<LQ	<LQ	0,69	0,48	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4	1,95	0,82	0,39	1,81	1,12	0,40	<LQ	<LQ	<LQ	1,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,59	<LQ
5	0,86	0,56	<LQ	1,44	0,70	<LQ	0,28	<LQ	<LQ	0,34	0,72	<LQ	<LQ	0,26	0,47	<LQ
6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,26	<LQ	<LQ	<LQ	0,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	1,46	1,92	1,66	4,06	1,62	0,38	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
8	1,47	0,76	0,31	1,13	0,92	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
9	0,43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
10	<LQ	<LQ	<LQ	0,49	0,41	<LQ	0,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,26	<LQ
11	0,74	0,37	<LQ	0,99	0,67	0,51	0,36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
13	<LQ	0,45	0,36	1,58	0,66	<LQ	1,98	0,40	0,69	<LQ	<LQ	<LQ	0,42	0,31	<LQ	1,52
16	0,63	0,40	<LQ	0,68	0,63	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,43	<LQ
17	0,29	0,47	<LQ	1,15	0,62	<LQ	0,34	<LQ	<LQ	<LQ	0,56	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
18	<LQ	<LQ	<LQ	0,48	0,37	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,74	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
19	<LQ	<LQ	<LQ	0,41	<LQ	0,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,29	<LQ	<LQ	<LQ	0,29	0,74
20	0,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
23	<LQ	<LQ	<LQ	0,72	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,12
27	0,88	<LQ	<LQ	0,41	0,26	0,41	0,29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
28	0,38	<LQ	<LQ	0,26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
34	<LQ	0,26	0,35	1,30	0,38	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
36	0,26	<LQ	0,18	1,01	<LQ	0,35	1,29	<LQ	0,38	0,64	0,97	1,89	0,61	0,61	0,86	<LQ
38	0,40	<LQ	<LQ	0,93	0,69	0,35	0,33	<LQ	<LQ	<LQ	0,61	<LQ	<LQ	<LQ	0,53	1,03
39	1,19	<LQ	<LQ	0,87	0,41	0,52	0,58	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	<LQ
40	<LQ	<LQ	<LQ	0,97	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
42	0,60	<LQ	<LQ	0,65	0,32	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
43	0,54	<LQ	<LQ	1,45	0,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
44	1,23	0,68	0,31	1,86	1,25	0,62	<LQ	<LQ	<LQ	0,52	<LQ	<LQ	<LQ	0,36	0,65	<LQ
45	0,74	0,30	<LQ	1,79	1,15	0,87	0,75	<LQ	<LQ	0,76	3,95	<LQ	<LQ	0,34	1,01	<LQ

Tabela 17 (Continuação) Concentrações em de HPAs para os sedimentos superficiais da Baía de Camamu, Bahia. (em ng g⁻¹)

Estação	FEN	C1_FEN	C2_FEN	C3_FEN	C4_FEN	ANT	FLUORA		C1_PIR	C2_PIR	Bz(a)AN		C1_CRIS	C2_CRIS	Bz(b)FL		Bz(k)FL	
							N	PIR			T	CRIS			UOR	UOR		
2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	<LQ	0,37	<LQ	1,97	<LQ	<LQ	<LQ	0,35	0,28		
3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
4	0,36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
5	0,51	<LQ	0,96	<LQ	<LQ	<LQ	0,92	0,52	0,48	<LQ	1,59	<LQ	<LQ	<LQ	0,62	0,32		
6	<LQ	<LQ	0,44	0,34	<LQ	<LQ	1,33	1,08	0,60	<LQ	0,82	0,82	0,32	<LQ	1,27	0,60		
7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,35	<LQ	1,64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
9	<LQ	<LQ	0,63	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
10	0,37	<LQ	<LQ	0,45	<LQ	0,42	2,32	1,74	1,06	<LQ	1,64	1,29	0,61	0,35	3,64	1,59		
11	0,93	0,68	<LQ	0,84	<LQ	1,05	4,64	3,86	2,94	<LQ	4,90	2,16	1,17	<LQ	3,88	1,91		
13	9,73	3,70	2,76	1,69	<LQ	6,06	36,21	31,12	10,89	4,67	25,32	22,33	5,34	1,73	34,57	13,00		
16	<LQ	<LQ	0,84	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,29	<LQ	0,79	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
17	0,47	0,39	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	1,21	0,91	0,47	<LQ	0,64	0,37	<LQ	<LQ	0,98	0,55		
18	<LQ	0,58	0,54	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
19	<LQ	0,34	0,94	<LQ	<LQ	<LQ	0,92	0,74	1,08	<LQ	0,36	0,34	<LQ	<LQ	0,75	0,46		
20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	<LQ		
23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
27	0,27	0,61	0,78	0,47	<LQ	0,43	1,68	1,34	1,14	<LQ	1,11	1,09	0,51	<LQ	1,89	0,77		
28	0,31	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,48	0,96	0,88	0,51	1,33	1,08	0,65	<LQ	2,01	0,85		
34	0,26	0,33	0,57	<LQ	<LQ	<LQ	2,05	1,11	0,61	<LQ	0,61	0,66	<LQ	<LQ	1,22	0,67		
35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,27	<LQ	0,35	<LQ	0,96	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	<LQ		
36	10,25	5,05	4,58	2,03	1,12	2,37	27,78	21,78	10,22	3,72	15,89	13,31	5,94	2,41	19,62	9,19		
38	0,28	<LQ	0,67	0,64	<LQ	<LQ	1,64	1,06	1,31	<LQ	0,67	0,95	0,29	<LQ	2,15	0,85		
39	0,95	1,06	1,26	0,73	<LQ	0,97	5,04	4,15	2,58	<LQ	3,05	2,68	1,06	0,41	3,60	1,89		
40	0,62	0,41	0,54	0,40	<LQ	0,55	2,62	1,87	1,37	<LQ	1,53	1,37	0,38	<LQ	1,88	0,99		
41	<LQ	0,38	0,80	<LQ	<LQ	<LQ	2,38	1,55	0,94	0,57	1,99	1,61	0,60	<LQ	3,04	1,14		
42	0,43	0,56	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,30	<LQ	0,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
43	<LQ	0,45	0,41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
44	0,43	0,91	<LQ	0,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
45	0,75	0,44	<LQ	2,70	<LQ	1,03	6,38	5,72	4,41	<LQ	6,53	3,27	1,79	1,03	6,05	3,30		

Tabela 17 (Continuação) Concentrações em de HPAs para os sedimentos superficiais da Baía de Camamu, Bahia. (em ng g⁻¹)

Amostra	Bz(e)PIR	Bz(a)PIR	Perileno	Indeno(1		DBz(ah) ANT	Bz(ghi)P ERIL	16 HPAs	HPAs Total
				23- cd)PIR					
2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,42	3,80	6,31
3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,17
4	1,64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,02	13,0
5	<LQ	0,59	0,58	0,59	<LQ	<LQ	0,61	7,39	13,9
6	<LQ	1,04	5,20	1,02	<LQ	<LQ	0,93	9,17	16,4
7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,46	11,1
8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,10	6,56
9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,43	1,06
10	1,28	3,16	0,62	2,90	0,82	2,34	22,6	22,6	28,1
11	2,03	2,91	0,46	2,13	0,66	1,71	31,8	31,8	42,5
13	17,70	28,73	5,33	21,40	3,99	18,74	254	254	313
16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,42	4,99
17	<LQ	0,84	<LQ	0,95	<LQ	<LQ	0,85	8,41	12,6
18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,71
19	<LQ	0,46	<LQ	0,60	<LQ	<LQ	0,73	5,37	10,0
20	<LQ	<LQ	0,49	0,27	<LQ	<LQ	0,28	1,46	1,95
23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,28
27	0,42	1,66	0,55	1,09	0,56	0,96	14,0	14,0	19,6
28	0,91	1,75	0,60	1,30	0,38	1,19	13,0	13,0	17,2
34	<LQ	0,94	<LQ	0,94	<LQ	0,95	9,42	9,42	13,2
35	<LQ	0,29	<LQ	0,51	<LQ	0,50	2,90	2,90	3,71
36	9,58	14,30	4,41	9,47	1,65	6,53	154	154	210
38	<LQ	1,08	0,56	0,93	<LQ	0,66	11,0	11,0	18,6
39	1,50	4,40	0,92	2,89	0,86	2,01	34,2	34,2	45,9
40	0,34	1,95	0,26	0,93	<LQ	0,79	15,1	15,1	20,0
41	1,54	2,85	0,69	2,02	0,50	1,72	18,8	18,8	24,3
42	<LQ	<LQ	0,51	<LQ	<LQ	<LQ	1,34	1,34	4,08
43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,54	0,54	4,46
44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,43	2,43	9,94
45	2,58	5,69	1,94	4,61	1,20	3,14	49,2	49,2	74,2

A contaminação por HPAs é oriunda de duas fontes: petrogênica e pirogênica. Cada tipo de fonte gera diferentes composições de misturas de HPAs, estabelecendo uma espécie de assinatura que é regida por parâmetros termodinâmicos e/ou cinéticos (Baumard et al., 1998; Bouloubassi and Saliot, 1993).

Na literatura existem diversas abordagens para discriminar a origem dos HPAs. Geralmente, estas abordagens são baseadas na proporção entre dois isômeros, cujas distribuições são dependentes da temperatura de formação. Por exemplo, a estabilidade termoquímica de fenantreno é maior do que antraceno, portanto, a fração molar de fenantreno (FEN) produzido a baixas temperaturas de formação é maior do que o antraceno, e, por consequência, uma razão Fen/Ant elevada é obtida (assinatura petrogênica) (Tang et al., 2005). Por outro lado, em altas temperaturas, tais como durante a combustão incompleta de matéria orgânica, a proporção da razão Fen/Ant é baixa (assinatura pirogênica)(Tang et al., 2005).

Diante disso, razões entre fenantreno/antraceno e fluoranteno/pireno foram calculadas para as estações onde os referidos elementos foram quantificados e os resultados variaram de 0,6 até 4,3 e 1,1 até 1,8, para cada razão respectivamente. De acordo com Baumard et al (1998), esses resultados indicam que o aporte pirogênico é a principal fonte de HPAs a BC (Tabela 18). Dentre os HPAs determinados, Fluoranteno, benzo [a] antraceno e benzo [b] fluoranteno foram os compostos que apresentaram as maiores concentrações, o que é esperado para ambientes sujeitos à atividades pirogênicas (Bouloubassi and Saliot, 1993).

Tabela 18 Valores das razões entre fenantreno/antraceno e fluoranteno/pireno nos sedimentos da BC.

Estações	Fenantreno/Antraceno	Fluoranteno/Pireno
28	ND	1.55
27	0.63	1.26
13	1.61	1.16
17	ND	1.33
10	0.88	1.33
11	0.89	1.20
19	ND	1.25
36	4.32	1.28
6	ND	1.23
5	ND	1.77
34	ND	1.84
45	0.73	1.12
38	ND	1.55
40	1.12	1.40
39	0.97	1.21

ND= Não determinado.

Foi também realizada a soma dos compostos de maior massa molecular (4 à 6 anéis aromáticos; fontes pirogênicas) e menor massa molecular (2 ou 3 anéis aromáticos; fontes petrogênicas) visando avaliar as possíveis fontes de HPAs para a BTS. Este tratamento indicou que as estações com maiores índices de HPAs apresentaram majoritariamente fontes pirogênicas, enquanto locais com menores valores de HPAs apresentaram, principalmente, fontes petrogênicas.

Entretanto, através da superioridade dos compostos alquilados em relação aos compostos correspondentes não alquilados foi identificado que a maioria dos pontos na BC recebe aporte petrogênico (Yunker et al., 2002), mesmo que esta fonte não seja majoritária. Corroborado com o fato de que o C2 naftaleno foi o composto mais comumente quantificado na área de estudo (25 estações do total de 30 estações) sugerindo que o aporte petrogênico é oriundo da exploração de petróleo localizado próximo a costa.

Os resultados sugerem que as fontes petrogênicas e pirogênicas têm contribuindo para os níveis de HPAs em toda a baía. Entretanto é importante ressaltar que os teores de HPAs encontrados nesse trabalho são muito baixos, comparáveis com valores encontrados em locais considerados prístinos (*e.g.*, Cripps, 1994; Nam et al., 2008; Wagener et al., 2011, Curtosi et al 2007), incluindo resultados publicados em zonas remotas (*e.g.* geleiras do polo norte), que não possuem nenhuma fonte de contaminação próxima, e toda a concentração encontrada é possivelmente atribuída a destilação global. Assim, como os teores foram bastante semelhantes, é importante salientar que os HPAs encontrados nessa região podem estar sendo gerados em locais distantes, sendo trazidos por atividades atmosféricas. Portanto, devido aos baixos teores não é possível atribuir as fontes de contaminação à locais na BC, além dessas concentrações não representarem riscos à comunidade biológica.

5.2.4 ANÁLISE INTEGRADA DOS DADOS

Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica de análise multivariada muito utilizada pela comunidade científica e possui aplicabilidade bastante vasta (Abdi and Williams, 2010; Bro and Smilde, 2014; Wold et al., 1987), sendo utilizada para a análise de grandes bancos de dados (Richardson 2009). Essa técnica consiste em reduzir a dimensionalidade de um grande conjunto de dados através de uma projeção matemática, onde é realizada uma transformação ortogonal que converte as observações das variáveis num conjunto de valores com uma quantidade de eixos reduzida (Componentes Principais), facilitando a visualização dos resultados.

Todas as variáveis descritas para os sedimentos da BC (metais, HPAs e dados físico-químicos, C_{org} , N, granulometria) foram incluídas no PCA (Tabela 19 e Figura 6). Os dois primeiros componentes (PC1 e PC2) são responsáveis por explicar cerca de 65% da variação total dos resultados. Cobre, Pb, a fração fina dos sedimentos e a maioria dos HPAs estão negativamente associados ao PC1, o qual explicou cerca de 47% da variabilidade dos dados. O PC1 separou claramente as estações #13, #36 e #45 das demais estações. Estas estações se destacaram em termos de valores mais elevados de HPAs totais, somatório dos HPAs prioritários (Figura 5) e também de Cu e Pb, sendo as mais alteradas ou enriquecidas em termos de contaminantes na BC.

O PC2, responsável por 18% da variação, é composto pela grande maioria dos elementos traço e maiores (Cd, Cr, Fe, Al, Mn, Ni e Zn), C% e N%. Este eixo ilustra o gradiente de concentrações da maioria dos metais, sendo a estação #40 o local com maiores teores e a estação 7 com menores teores.

Em linhas gerais, as estações de coleta da BC formam um grande grupo, e se comportam de maneira semelhante, com exceção nos pontos #36, #13 e #45, que apresentaram um comportamento diferente, sugerindo um enriquecimento anômalo de HPAs, Pb e Cu.

Entretanto na estação 13 é observado impacto das atividades de mineração e também amplo movimento de barcos associados ao transporte, enquanto as estações 36 e 45, localizam-se próximas às cidades de Ituberá e Camamu, respectivamente. No entanto, comparativamente a outras baías costeiras com conhecido histórico de contaminação, como a Baía da Guanabara (Perin et al 1997; Machado et al 2002), Baía de Sepetiba (De Souza Lima et al 2002; Lacerda et al 1987), Baía de Santos (Tessler et al 2004; Hortellani et al 2008), Baía de Bengala

(India) (Selvaraj et al 2004) entre outras, os valores de contaminantes encontrados, mesmo para estas estações, são bastante inferiores, evidenciando que apesar de apresentarem um enriquecimento em relação as outras estações, esse enriquecimento é mínimo, e é muito inferior à zonas que apresentam um histórico de contaminação.

Figura 6 Gráfico de scores da análise de componentes principais para os dados de química dos sedimentos (HPAs e elementos traço) e variáveis acessórias (pH, Eh, C, N e granulometria).

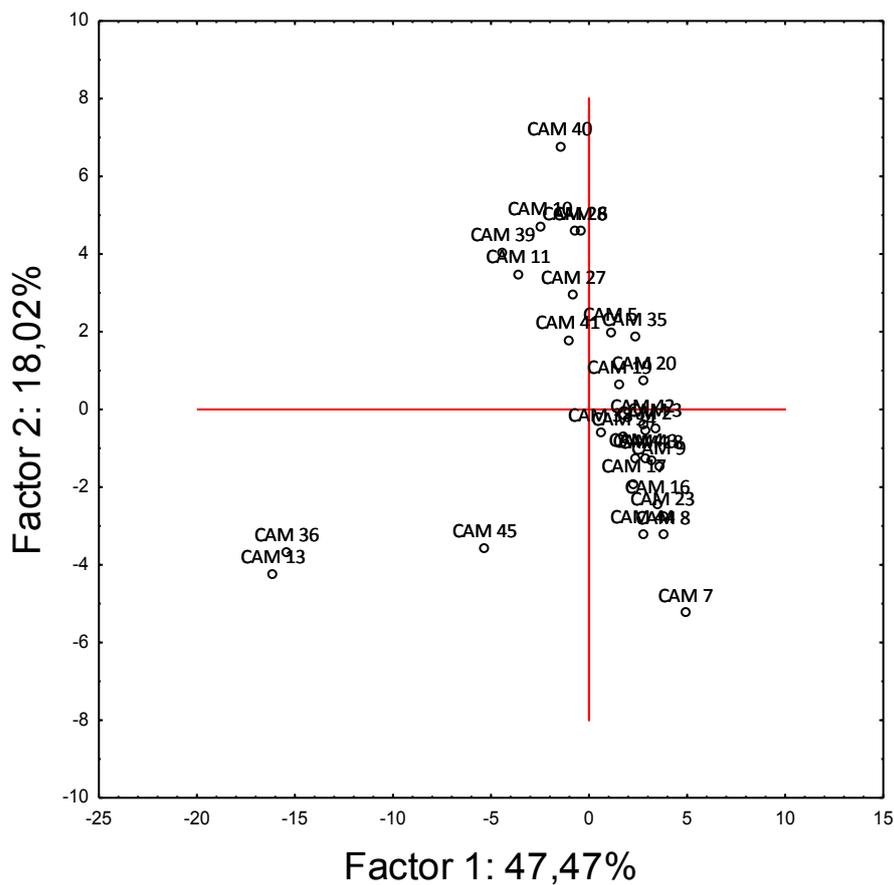


Tabela 19 Correlação entre as variáveis e os componentes do PCA.

Variáveis	PC1	PC2	Variáveis	Fator 1	Fator 2	Variáveis	Fator 1	Fator 2
pH	0,22	-0,06	C2_Naf	-0,07	-0,55	ANT	-0,93	-0,20
Eh	0,26	-0,46	C3_N0	0,15	-0,57	FLUORAN	-0,98	0,00
C (%)	-0,55	0,65	C4_N0	-0,20	-0,14	PIR	-0,98	-0,06
N (%)	-0,50	0,70	ACEN0TY	-0,92	-0,31	C1_PIR	-0,97	-0,06
C/N	-0,45	0,41	ACE	-0,61	-0,26	C2_PIR	-0,86	-0,31
Cd	-0,21	0,84	FLUOR	-0,76	-0,32	Bz(a)ANT	-0,90	-0,12
Cr	-0,41	0,88	C1_FLUOR	-0,22	-0,32	CRIS	-0,99	-0,07
Cu	-0,67	0,23	C2_FLUOR	-0,27	-0,29	C1_CRIS	-0,97	-0,20
Fe	-0,32	0,85	C3_FLUOR	-0,58	-0,22	C2_CRIS	-0,90	-0,37
Al	-0,41	0,85	DBZTIOF	-0,80	-0,32	Bz(b)FLUOR	-0,98	0,02
Mn	-0,31	0,75	C1_DBZTIOF	-0,58	-0,03	Bz(k)FLUOR	-0,99	-0,10
Ni	-0,34	0,88	C2_DBZTIOF	-0,37	-0,36	Bz(e)PIR	-0,94	-0,19
Pb	-0,72	0,57	C3_DBZTIOF	-0,32	-0,27	Bz(a)PIR	-0,98	0,03
Zn	-0,35	0,84	FEN	-0,92	-0,27	Perileno	-0,81	-0,04
Fração Fina	-0,65	0,59	C1_FEN	-0,87	-0,26	Indeno(123-cd)PIR	-0,97	-0,03
Naf	0,20	-0,24	C2_FEN	-0,79	-0,17	DBz(ah)ANT	-0,93	-0,18
2Me_Naf	0,20	-0,46	C3_FEN	-0,85	-0,23	Bz(ghi)PERIL	-0,96	-0,04
1ME_Naf	0,20	-0,36	C4_FEN	-0,58	-0,22			

6 CONCLUSÕES

A partir dos sedimentos foi possível observar que as concentrações de metais, em sua grande maioria, foram dentro dos limites da normalidade, preditos pelas regressões lineares, com exceção do Cu, para o qual não foi possível aplicar o método da regressão, mas que também apresentou baixas concentrações quando comparadas à outros trabalhos e *guidelines*. Além disso, os resultados deste trabalho indicaram que a granulometria foi um fator importante para a distribuição de metais na região. Ainda de acordo com o sedimento superficial, as análises realizadas não evidenciaram a presença de HPAs em grande parte da BC. Nos locais em que foi observada a presença desses compostos, os níveis foram muito baixos, e comparáveis à locais prístinos.

Os resultados dos testemunhos mostraram pouca variação das concentrações de elementos traço e maiores ao longo das camadas sedimentares. Isso sugere que a BC apresentou baixa variabilidade temporal na concentração dos metais traço, e vem sofrendo enriquecimento baixo para alguns metais, que, diante dos resultados podem ser de origem geogênica.

Diante dos dados apresentados por esse trabalho, foi observado que a BC apresenta níveis de contaminação baixos, comparado com áreas de referência conhecidas, locais prístinos, e não apresentam risco para a comunidade biológica da região.

A partir desse estudo envolvendo uma grande quantidade de variáveis abióticas, estações de coleta, e adicionado a alguns dados publicados anteriormente por outros autores, foi possível avaliar a condição ambiental da Baía de Camamu. Essa baía encontra-se, de uma forma geral, em bom estado de preservação, apresentando características ancestrais, sem sinais de contaminação na maior parte

de sua extensão. Logo, os estudos gerados nesse trabalho apontam que a BC pode ser considerada uma área tropical de referência em termos de elementos traço, maiores e contaminantes orgânicos (HPA), e prover valores de base para estudos ambientais para baías com características físicas semelhantes.

É importante salientar que a BC apresenta uma relevante importância ambiental, sendo uma área com rara preservação no Brasil. Além disso, possui algumas das mais belas praias do país, enorme área de manguezal e grande diversidade biológica. Assim, se faz necessária a tomada de medidas para a contínua preservação da BC e seus serviços ecológicos (i.e., controle de lançamento de efluentes, fiscalização da implantação de novos empreendimentos imobiliários e náuticos, bem como de atividade petrolífera).

7 REFERÊNCIAS

- Abdi, H., Williams, L.J., 2010. Principal component analysis. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.* 2, 433–459. doi:10.1002/wics.101
- Abdullah, J. Al, Michèl, H., Funel, G.B., Féraud, G., 2014. Distribution and baseline values of trace elements in the sediment of Var River catchment, southeast France. *Environ. Monit. Assess.* 186, 8175–8189. doi:10.1007/s10661-014-3996-y
- Alexander, C., Windom, H., 1999. Quantification of Natural Backgrounds and Anthropogenic Contaminants in a Pristine Arctic Environment: the Anadyr River Basin, Chukotka Peninsula, Russia. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 276–284.
- Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Mar. Environ. Res.* 52, 1–12. doi:10.1016/S0141-1136(00)00255-5
- Amorim, F.N., 2005. Caracterização Oceanográfica da Baía de Camamu e Adjacências e Mapeamento das Áreas de Risco à Derrames de Óleo. Universidade Federal da Bahia.
- Apeti, D. a, Hartwell, I.S., 2015. Baseline assessment of heavy metal concentrations in surficial sediment from Kachemak Bay, Alaska. *Environ. Monit. Assess.* 187, 4106. doi:10.1007/s10661-014-4106-x
- Baek, S., Field, R., Goldstone, M., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution.* 60, 279–300.
- Barros, F., Hatje, V., Figueiredo, M.B., Magalhães, W.F., Dórea, H.S., Emídio, E.S., 2008. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 78, 753–762. doi:10.1016/j.ecss.2008.02.016
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., 1998. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment 77–90.
- Beasley, G., Kneale, P., 2002. Reviewing the impact of metals and PAHs on macroinvertebrates in urban watercourses 2, 236–270.
- Bertilsson, Stefan; Widenfalk, Anneli. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth—influence of water chemistry. *Hydrobiologia*, v. 469, n. 1-3, p. 23-32, 2002.
- Birch, G.F., Gunns, T.J., Olmos, M., 2015. Sediment-bound metals as indicators of anthropogenic change in estuarine environments. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 243–57. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.056
- Birk, S., van KOUWEN, L., Willby, N., 2012. Harmonising the bioassessment of large rivers in the absence of near-natural reference conditions - a case study of the Danube River. *Freshw. Biol.* 57, 1716–1732. doi:10.1111/j.1365-2427.2012.02831.x
- Borja, A., Franco, J., Pérez, V., 2000. A Marine Biotic index to establish the ecological quality of soft-bottom benthos within European estuarine and coastal

- environments. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 1100–1114.
- Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanol. acta* 16, 145–161.
- Bro, R., Smilde, A.K., 2014. Principal component analysis. *Anal. Methods* 6, 2812. doi:10.1039/c3ay41907j
- Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. Seattle WA.
- Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A., 2003. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1420–33. doi:10.1016/S0025-326X(03)00288-1
- Camargo, M. de, Toledo, M., 2002. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de Campinas. *Ciênc. Tecnol. Aliment* 22, 49–53.
- Carral, E., 1995. Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwestern Spain) as determined by modal analysis. *Sci. Total Environ.* 172, 175–188.
- Carreira, R.S., Cordeiro, L.G.M.S., Bernardes, M.C., Hatje, V., 2016. Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 168, 1–9. doi:10.1016/j.ecss.2015.11.007
- Carvalho, F.M., Muniz, A., Neto, S., Tavares, T.M., Cristina, Â., Costa, A., Rei, E., Nascimento, L.D., 2003. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Revista Panamericana de Salud Pública.* 13, 19–24.
- Camargo, M.G. SysGran: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, vol. 36(2): 371-378. 2006.
- Campos, E.G., 1984. Gênese e controle do depósito de barita de Camamu-Ba. Universidade Federal de Brasília, Brasília, Brazil, Master Dissertation, p. 131.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 247 p.
- Ceuta, L., Boehs, G., 2012. Parasites of the mangrove mussel *Mytella guyanensis* (Bivalvia: Mytilidae) in Camamu Bay, Bahia, Brazil. *Brazilian J. Biol.* 421–428.
- Chatterjee, M., Silva Filho, E. V, Sarkar, S.K., Sella, S.M., Bhattacharya, a, Satpathy, K.K., Prasad, M.V.R., Chakraborty, S., Bhattacharya, B.D., 2007. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environ. Int.* 33, 346–56. doi:10.1016/j.envint.2006.11.013
- Cho, J., Hyun, S., Han, J.H., Kim, S., Shin, D.H., 2015. Historical trend in heavy metal pollution in core sediments from the Masan Bay, Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 95, 427–432. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.03.034
- Cobelo-García, A., Prego, R., 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria (NW Spain): background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.*

- 46, 1253–1262. doi:10.1016/S0025-326X(03)00168-1
- Cotta, J., Rezende, M., Landgraf, M., 2009. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos. *Quim. Nov.* 32, 2026–2033.
- CRA. (2004) Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. Governo do Estado da Bahia.
- Cripps, G., 1994. Hydrocarbons in the Antarctic Marine Environment : Monitoring and Background. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 37–41. doi:10.1080/03067319408026204
- de Paula, F., Marins, R.V., de Lacerda, L.D., Aguiar, J.E., Peres, T., 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary , NE / Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 424–428.
- De Paula, F.C.F., Mozeto, A.A., 2001. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl. Geochemistry* 16, 1139–1151. doi:10.1016/S0883-2927(00)00084-6
- Deng, W.J., Louie, P.K.K., Liu, W.K., Bi, X.H., Fu, J.M., Wong, M.H., 2006. Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM2.5 at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmos. Environ.* 40, 6945–6955. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.032
- Dickhut, R., Canuel, E., 2000. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science & Technology.* 34, 4635–4640.
- Din, Z., 1992. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar. Pollut. Bull.* 484–491.
- Dixit, S.S., Smol, J.P., Donald, C.F., Hughes, R.M., Paulsen, S.G., Collins, G.B., 1999. Assessing water quality changes in the lakes of the northeastern United States using sediment diatoms. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56, 131–152.
- Dodds, W., Oakes, R., 2004. A technique for establishing reference nutrient concentrations across watersheds affected by humans. *Limnol. Oceanogr. Methods* 333–341.
- Eça, G.F., Pedreira, R.M. a, Hatje, V., 2013. Trace and major elements distribution and transfer within a benthic system: polychaete *Chaetopterus variopedatus*, commensal crab *Polyonyx gibbesi*, worm tube, and sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 74, 32–41. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.07.036
- Ehlert, T., Hering, D., 2002. Typology and Type Specific Reference Conditions for Medium-Sized and Large Rivers in North Rhine-Westphalia: Methodical and Biological Aspects. *Int. Rev. Hydrobiol.* 87, 151–164.
- Feio, M.J., Ferreira, J., Buffagni, a, Erba, S., Dörflinger, G., Ferréol, M., Munné, a, Prat, N., Tziortzis, I., Urbanič, G., 2014. Comparability of ecological quality boundaries in the Mediterranean basin using freshwater benthic invertebrates. Statistical options and implications. *Sci. Total Environ.* 476-477, 777–84. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.085
- Folk, R., Ward, W., 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Res.* 27, 3–26.

- Fonseca, B.M., de Mendonça-Galvão, L., Padovesi-Fonseca, C., de Abreu, L.M., Fernandes, A.C.M., 2014. Nutrient baselines of Cerrado low-order streams: comparing natural and impacted sites in Central Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 19–33. doi:10.1007/s10661-013-3351-8
- Forstner, U., Wittman G. T. W. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Springer Verlag, 1979.486 p.
- Forstner, Ulrich; Wittman, Gottfried TW. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Science & Business Media, 2012.
- Franco, A., Kummrow, F., Umbuzeiro, G.D.A., Vasconcellos, P.D.C., 2010. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives and mutagenicity study in extracts of PM 10 collected in São Paulo , Brazil 9–14.
- Gaspar, R., Pereira, L., Neto, J.M., 2012. Ecological reference conditions and quality states of marine macroalgae sensu Water Framework Directive: An example from the intertidal rocky shores of the Portuguese coastal waters. *Ecol. Indic.* 19, 24–38. doi:10.1016/j.ecolind.2011.08.022
- Goodfellow, R., Cardoso, J., 1977. A faecal sterol survey in the Clyde Estuary. *Mar. Pollut.* 272–276.
- Grenier, M., Lavoie, I., Rousseau, A.N., Campeau, S., 2010. Defining ecological thresholds to determine class boundaries in a bioassessment tool: The case of the Eastern Canadian Diatom Index (IDEC). *Ecol. Indic.* 10, 980–989. doi:10.1016/j.ecolind.2010.03.003
- Hasan, A., Kabir, S., Reza, A., 2013. Enrichment factor and geo-accumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary–Kumira), Chittagong, Bangladesh. *Journal of Geochemical Exploration.* 125, 130–137. doi:10.1016/j.gexplo.2012.12.002
- Hatje, V., Barros, F., Figueiredo, D.G., Santos, V.L.C.S., Peso-Aguiar, M.C., 2006. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subae estuarine system, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 978–82. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.04.013
- Hatje, V., Barros, F., Magalhães, W., Riatto, V.B., Amorim, F.N., Figueiredo, M.B., Spanó, S., Cirano, M., 2008a. Trace metals and benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: Sediment quality prior oil and gas exploration. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 359–63. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.10.028
- Hatje, V., Barros, F., Magalhães, W., Riatto, V.B., Amorim, F.N., Figueiredo, M.B., Spanó, S., Cirano, M., 2008b. Trace metals and benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: Sediment quality prior oil and gas exploration. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 363–370.
- Hawkins, C.P., Olson, J.R., Hill, R. a., 2010. The reference condition: predicting benchmarks for ecological and water-quality assessments. *J. North Am. Benthol. Soc.* 29, 312–343. doi:10.1899/09-092.1
- Hernández-Crespo, C., Martín, M., 2015. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Catena* 133, 206–214. doi:10.1016/j.catena.2015.05.013
- Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Neyens, G., Rajabali, M., Van Tran, T., 2013. Assessment on Pollution by Heavy Metals and Arsenic Based on

- Surficial and Core Sediments in the Cam River Mouth, Haiphong Province, Vietnam. *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 22, 415–432. doi:10.1080/15320383.2013.733445
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [WWW Document], n.d. URL <http://www.ibge.gov.br/> (accessed 3.10.15).
- Jeong, K.S., Cho, J.H., Lee, J.H., Kim, K.H., 2006. Accumulation history of anthropogenic heavy metals (Cu, Zn, and Pb) in Masan Bay sediments, southeastern Korea: A role of chemical front in the water column. *Geosci. J.* 10, 445–455. doi:10.1007/BF02910438
- Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background , baseline , normalization , and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. *J. Asian Earth Sci.* 73, 87–94. doi:10.1016/j.jseaes.2013.04.014
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995. *Introduction to Geochemistry*, 3rd edition. McGraw-Hill, Inc., New York . (647 pp.).
- Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ. Conserv.* 29, 78–107. doi:10.1017/S0376892902000061
- Kido, M.H., 2013. A native species-based index of biological integrity for Hawaiian stream environments. *Environ. Monit. Assess.* 185, 4063–75. doi:10.1007/s10661-012-2849-9
- Langhans, S.D., Gessner, J., Hermoso, V., Wolter, C., 2016. Coupling systematic planning and expert judgement enhances the efficiency of river restoration. *Sci. Total Environ.* 560-561, 266–273. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.232
- Liu, D., Xu, Y., Chaemfa, C., Tian, C., Li, J., Luo, C., Zhang, G., 2014. Concentrations, seasonal variations, and outflow of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at Ningbo site, Eastern China. *Atmos. Pollut. Res.* 5, 203–209. doi:10.5094/APR.2014.025
- Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H., Li, Y.S., 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary 121, 377–388.
- Liu, Y., Xiao, T., Baveye, P.C., Zhu, J., Ning, Z., 2015. Ecotoxicology and Environmental Safety Potential health risk in areas with high naturally-occurring cadmium background in southwestern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 122–131. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.10.022
- Logan, B., Taffs, K.H., 2010. The Burrum River estuary: identifying reference sites for Australian sub-tropical estuarine systems using paleolimnological methods. *J. Paleolimnol.* 46, 613–622. doi:10.1007/s10933-010-9480-y
- Lopes, W., Andrade, J., 1996. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova* 19, 497–516.
- Loring, D., 1979. Baseline levels of transition and heavy metals in the bottom sediments of the Bay of Fundy. *Proceedings of the Nova Scotian Institute of Science*, 29(4), 335-346.
- Luoma, S.N., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: R.W. Furness and P.S. Rainbow (Eds), *Heavy*

- Metals in the Marine Environment, Boca Raton, Florida. CRC Press, pp. 52-66.
- Marins, R., Filho, F.P., Maia, S., 2004. Total mercury distribution as a proxy of urban and industrial pollution along the Brazilian coast. *Quim. Nova* 27, 763–770.
- Mashiatullah, A., Chaudhary, M.Z., Ahmad, N., Ahmad, N., Javed, T., Ghaffar, A., 2015. Geochemical assessment of metal pollution and ecotoxicology in sediment cores along Karachi Coast, Pakistan. *Environ. Monit. Assess.* 187, 249. doi:10.1007/s10661-015-4467-9
- Mello, E., Coelho, J., 2011. Zinco: Por que e quando suplementar? *Int. J. Nutrology* 4, 38–43.
- Migues, V.H., de Almeida Bezerra, M., de Francisco, A.K., Guerrazzi, M.C., de Mello Affonso, P.R.A., 2013. Accumulation of Trace Metals in Two Commercially Important Shrimp Species from Camamu Bay, Northeastern Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 91, 292–297. doi:10.1007/s00128-013-1058-8
- Moreira, F., Moreira, J., 2004. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. *Ciência e Saúde Coletiva* 167–181.
- Morelli, G., Gasparon, M., Fierro, D., Hu, W.-P., Zawadzki, A., 2012. Historical trends in trace metal and sediment accumulation in intertidal sediments of Moreton Bay, southeast Queensland, Australia. *Chem. Geol.* 300-301, 152–164. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.023
- Morillo, E., Romero, a. S., Madrid, L., Villaverde, J., Maqueda, C., 2007. Characterization and Sources of PAHs and Potentially Toxic Metals in Urban Environments of Sevilla (Southern Spain). *Water. Air. Soil Pollut.* 187, 41–51. doi:10.1007/s11270-007-9495-9
- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K.C., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70, 1596–602. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.010
- Netto, A., Moreira, J., Dias, A., 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Quim. Nova* 765–773.
- Nijboer, R.C., Johnson, R.K., Verdonshot, P.F.M., Sommerhäuser, M., Buffagni, a., 2004. Establishing reference conditions for European streams. *Hydrobiologia* 516, 91–105. doi:10.1023/B:HYDR.0000025260.30930.f4
- Nriagu, J., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409–411.
- Oliveira, O. de, Cruz, M.J., Queiroz, A.F., 2009. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. *Brazilian J. Aquat. Sci. Technol.* 13, 1–8.
- Ollson, C. a, Whitfield Aslund, M.L., Knopper, L.D., Dan, T., 2014. Site specific risk assessment of an energy-from-waste/thermal treatment facility in Durham Region, Ontario, Canada. Part B: Ecological risk assessment. *Sci. Total Environ.* 466-467, 242–52. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.018
- Paixão, J.F., de Oliveira, O.M.C., Dominguez, J.M.L., Coelho, A.C.D., Garcia, K.S., Carvalho, G.C., Magalhães, W.F., 2010. Relationship of metal content and bioavailability with benthic macrofauna in Camamu Bay (Bahia, Brazil). *Mar.*

- Pollut. Bull. 60, 474–81. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.12.002
- Palumbi, S., 2001. Humans as the world's greatest evolutionary force. *Science* (80-). 293, 1786–1791.
- Pardo, I., Gómez-Rodríguez, C., Wasson, J.-G., Owen, R., van de Bund, W., Kelly, M., Bennett, C., Birk, S., Buffagni, A., Erba, S., Mengin, N., Murray-Bligh, J., Ofenböeck, G., 2012. The European reference condition concept: A scientific and technical approach to identify minimally-impacted river ecosystems. *Sci. Total Environ.* 420, 33–42. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.01.026
- Pereira, P., Carvalho, S., Pereira, F., de Pablo, H., Gaspar, M.B., Pacheco, M., Vale, C., 2012. Environmental quality assessment combining sediment metal levels, biomarkers and macrobenthic communities: application to the Óbidos coastal lagoon (Portugal). *Environ. Monit. Assess.* 184, 7141–51. doi:10.1007/s10661-011-2486-8
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea 44, 48–62.
- Richardson, P.J., Lundholm, J.T., Larson, D.W., 2010. Natural analogues of degraded ecosystems enhance conservation and reconstruction in extreme environments. *Ecol. Appl.* 20, 728–40.
- Rodríguez, J.G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M.J., Franco, J., Solaun, O., Valencia, V., Zuazo, A., 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal background values in estuarine and coastal sediments within the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 370, 278–293. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.035
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.-L., Monaco, A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ. Pollut.* 138, 167–77. doi:10.1016/j.envpol.2005.02.004
- Santos, I.R., Friedrich, A.C., Ivar do Sul, J.A., 2008. Marine debris contamination along undeveloped tropical beaches from northeast Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 148, 455–462. doi:10.1007/s10661-008-0175-z
- Sari, E., Cagatay, M., 2001. Distributions of heavy metals in the surface sediments of the Gulf of Saros, NE Aegean Sea. *Environ. Int.* 26, 169–173.
- Schiff, K., Weisberg, S., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48, 161–176.
- Schropp, S., Lewis, F., Windom, H., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* 13, 227–235.
- Silva, Alessandro Costa da; Vidal, Mariângela; Pereira, Madson Godoi. Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim. *Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, v. 54, n. 2, p. 133-136, June 2001.
- Song, Y., Choi, M.S., Lee, J.Y., Jang, D.J., 2014. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Sci. Total Environ.* 482-483, 80–91. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.068

- Soto-Jiménez, M., Páez-Osuna, F., 2001. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 53, 259–274. doi:10.1006/ecss.2000.0814
- Skoog, Douglas A. West; West, Donald M.; Holler, F. James. *Fundamentos de química analítica*. Editora Thomson, 2006.
- Staszak, L. a., Armitage, A.R., 2013. Evaluating Salt Marsh Restoration Success with an Index of Ecosystem Integrity. *J. Coast. Res.* 287, 410–418. doi:10.2112/JCOASTRES-D-12-00075.1
- Stinchcomb, G.E., Messner, T.C., Stewart, R.M., Driese, S.G., 2015. Estimating fluxes in anthropogenic lead using alluvial soil mass-balance geochemistry, geochronology and archaeology in eastern USA. *Anthropocene*. doi:10.1016/j.ancene.2015.03.001
- Stoddard, J.L., Larsen, D.P., Hawkins, C.P., Johnson, R.K., Norris, R.H., 2006. Setting expectations for the ecological condition of streams: the concept of reference condition. *Ecol. Appl.* 16, 1267–1276.
- Tang, L., Tang, X., Zhu, Y., Zheng, M., Miao, Q., 2005. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing , China 31, 822–828. doi:10.1016/j.envint.2005.05.031
- Townsend, A., Palmer, A.S., Stark, S.C., Samson, C., Scouller, R.C., Snape, I., 2007. Trace metal characterisation of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 226–246. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.10.015
- Urban, J.D., Wikoff, D.S., Bunch, A.T.G., Harris, M. a, Haws, L.C., 2014. A review of background dioxin concentrations in urban/suburban and rural soils across the United States: implications for site assessments and the establishment of soil cleanup levels. *Sci. Total Environ.* 466-467, 586–97. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.065
- Urresti-Estala, B., 2015. Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce. *Sci. Total Environmen.* 506-507, 46–57.
- van Drooge, B.L., Garriga, G., Grimalt, J.O., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmos. Pollut. Res.* 5, 398–403. doi:10.5094/APR.2014.046
- Vincent, C., Heinrich, H., 2002. Guidance on typology, reference conditions and classification systems for transitional and coastal waters, in: *Water Directors*. pp. 1–121.
- Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Mar. Chem.* 121, 67–79. doi:10.1016/j.marchem.2010.03.005
- Wagener, A.D.L.R., Carreira, R.S., Hamacher, C., Scofield, A.D.L., Farias, C.O., Cordeiro, L.G.M.S., Luz, L.G., Baêta, A.P., Kalas, F. a, 2011. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1877–82.

- Wagener, A.D.L.R., Meniconi, M.D.F.G., Hamacher, C., Farias, C.O., da Silva, G.C., Gabardo, I.T., Scofield, A.D.L., 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 284–94. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.11.018
- Walker, T.R., MacAskill, D., 2014. Monitoring water quality in Sydney Harbour using blue mussels during remediation of the Sydney Tar Ponds, Nova Scotia, Canada. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1623–38. doi:10.1007/s10661-013-3479-6
- Wang, J., Liu, G., Lu, L., Zhang, J., Liu, H., 2015. Geochemical normalization and assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Ni) in sediments from the Huaihe River, Anhui, China. *Catena* 129, 30–38. doi:10.1016/j.catena.2015.02.008
- Webster, L., Fryer, R.J., Dalgarno, E.J., Megginson, C., Moffat, C.F., Box, P.O., Road, V., Ab, U.K., 2001. The polycyclic aromatic hydrocarbon and geochemical biomarker composition of sediments from voes and coastal areas in the Shetland and Orkney Islands 591–601. doi:10.1039/b106408h
- Weichert, G., 1990. The quality of “old” oceanographic phosphate data. *Dtsch. Hydrogr. Zeitschrift* 43, 285–287.
- Weng, N., Wang, W.-X., 2014. Variations of trace metals in two estuarine environments with contrasting pollution histories. *Sci. Total Environ.* 485–486, 604–14. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.110
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., 1989. Natural Trace Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments of the Southeastern United States 314–320.
- Wold, S., Esbensen, K.I.M., Geladi, P., 1987. Principal Component Analysis 2, 37–52.
- Xu, X., Cook, R.L., Ilacqua, V. a, Kan, H., Talbott, E.O., Kearney, G., 2010. Studying associations between urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cardiovascular diseases in the United States. *Sci. Total Environ.* 408, 4943–8. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.034
- Yu, S., Wu, Q., Li, Q., Gao, J., Lin, Q., Ma, J., Xu, Q., Wu, S., 2014. Anthropogenic land uses elevate metal levels in stream water in an urbanizing watershed. *Sci. Total Environ.* 488–489, 61–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.061
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition 33, 489–515.
- Zhou, G., Sun, B., Zeng, D., Wei, H., Liu, Z., Zhang, B., 2014. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects. *J. Geochemical Explor.* 139, 53–67. doi:10.1016/j.gexplo.2013.03.007

8 ANEXO

8.1 ARTIGO

Segue abaixo um rascunho do artigo em desenvolvimento a ser publicado com o trabalho desenvolvido durante o mestrado.

Carta de submissão:

Ref: ENVPOL_2016_678

Title: Can we still find tropical reference areas?

Journal: Environmental Pollution

Dear Dr. Hatje,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in Environmental Pollution. Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISE® at: http://www.evise.com/evise/faces/pages/navigation/NavController.jspx?JRNL_ACR=ENVPOL and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Environmental Pollution

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

Can we still find tropical reference areas?

R. M. A. Pedreira^a, F. Barros^b, C. de O. Farias^c, A.L. Wagener^d, V. Hatje^{a*}

^a Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-290, Salvador, BA, Brazil.

^bLaboratório de Ecologia Bentônica (LEB), Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-115, Salvador, BA, Brazil.

^cLAGOM, Departamento de Oceanografia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 20453-900, Brazil

^dLABMAM, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22453-900, Rio de Janeiro, Brazil

* Corresponding author: vanessa@cnpq.pq.br

Abstract

References areas are sites that have undergone little or no anthropogenic impact and therefore represent the natural state of an environment. The objective of this study was to test if the Camamu Bay (CB), Bahia, can be used as a reference area for tropical coastal environments. Trace and major elements, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and the structure of the benthic macrofauna were determined. To compare the studied sites and identify the possible occurrence of anomalous concentrations, trace elements were normalized by Al and linear regressions were also performed. For all trace elements (except Cu), regressions showed significant correlation ($p < 0.05$) and few outliers (<3% of cases), showing that the concentrations found represent natural values for this bay. In the case of Cu, the highest concentrations were found near small municipalities, which may be associated with domestic sewage. The concentrations of trace elements in a sediment core showed small variation, indicating no significant temporal changes. About 60% of the organic compounds occurred at levels below the limit of quantification ($<0.26 \text{ ng g}^{-1}$). The sum of PAHs was low for all stations, ranging from 1.17 to 313 ng g^{-1} . The benthic assemblages also indicated that the CB is a healthy, well-preserved ecosystem that deserves conservation efforts. The integrated use of geochemical and biotic data supported the use of CB as a reference area.

Keywords: metals; polycyclic aromatic hydrocarbons; macrobenthic assemblages; pristine conditions

Capsule: Organic and inorganic contaminants together with macrobenthic assemblages indicated that Camamu Bay is a pristine, tropical reference area

56 **Introduction**

57 Aiming to provide basic data for regulation and management policies regarding
58 environmental quality, many studies have tried to identify reference sites (*e.g.*, Birk et
59 al., 2012; Logan and Taffs, 2010; Weng and Wang, 2014; Yu et al., 2014). According to
60 Logan and Taffs (2010), reference sites undergone little or no anthropogenic stress
61 and, hence, present the “natural” background state of an environment, suffering the
62 lowest possible impact. The characteristics of these well-preserved, nearly pristine,
63 sites are used to examine, in a comparative way, the extent of contamination and/or
64 remediation of different areas in terms of environmental integrity (Grenier et al., 2010;
65 Richardson et al., 2010; Staszak and Armitage, 2013). The identification of these areas
66 also provides cost-effective opportunities for nature conservation and management
67 practices (NLWRA, 2002).

68 There are only a small number of articles that describe reference sites. One of the
69 obvious reasons for that is the fact that we are living in the Anthropocene (Crutzen and
70 Stoermer, 2000), and the impacts of human activities have already reached even the
71 most remote regions of the planet (*e.g.*, Bubach et al., 2016; Cincinelli et al., 2015;
72 Palumbi, 2001). Moreover, the identification of places minimally impacted that can
73 represent natural environmental conditions is complex and not well documented. This
74 problem is amplified for tropical regions, generally occupied by developing countries,
75 with limited environmental regulations and absence of adequate treatment for domestic
76 and industrial effluents; hence the occurrence of reference sites is presumably rare.

77 Reference sites are very important in the establishment of environmental thresholds.
78 Those areas represent background conditions, in terms of abiotic and also biotic
79 variables, that can be used as target standards for conservation, monitoring and
80 restoration programs. The difficulty in establishing reference sites (and the natural
81 concentrations of trace elements and organic compounds and also the natural status of
82 the biota and environmental services provided by an ecosystem) for most tropical
83 areas can induce the use of international quality guidelines (*e.g.*, Sediment Quality

84 Criteria - Buchman, 2008), generally, from temperate zones. The particularities of the
85 ecological and biogeochemical processes of tropical areas, with high productive
86 environments such as mangroves and estuaries, subjects to high variation in
87 hydrological conditions, high temperature and organic matter contents, are usually not
88 properly accounted for. Therefore, such comparisons may lead to inaccuracies and
89 bias when interpreting tropical environmental data and making management decisions.
90 There is no agreement upon how to determine if an area is pristine and could be
91 classified as a reference. Several approaches, nevertheless, have been proposed to
92 determine background conditions (Dodds and Oakes, 2004; Dung et al., 2013;
93 Hernández-Crespo and Martín, 2015; Hunt et al., 2001; Kido, 2013; Pardo et al., 2012).
94 Some of these methods, were denominated direct and include the determination of the
95 natural variables and its associated variability by analyzing biological or abiotic
96 samples from areas with little or no evident disturbance, far away from contamination
97 sources (Vincent and Heinrich, 2002) or using historical data. Historical archives is the
98 most common tool to determine reference conditions (Ehlert and Hering, 2002; Nijboer
99 et al., 2004). It is based in the assumption that the historical data (*e.g.*, samples
100 representing pre-industrial periods, such as deep sediments, soil horizons or tree rings)
101 represents the pristine condition of an area, which also provides information regarding
102 its natural variability (Gałuszka and Migaszewski, 2012; Gaspar et al., 2012).
103 Other approaches employ indirect methods, which consist of sampling a large number
104 of sites and using statistical tools to discriminate natural concentrations from anomalies
105 that are related to anthropogenic sources (Hernández-Crespo and Martín, 2015). There
106 are several statistical methods available to identify anomalous data points and to
107 estimate the significance of the difference between them and the core of the data.
108 Among the common used methods, mostly for geochemical data, are (i) empirical
109 cumulative distribution functions, which identify different populations by changes in
110 slopes, inflections or breaking points that most likely represent anomalous population
111 or outliers (Reimann et al., 2005); (ii) regression analysis performed between the

112 concentration of an element and a conservative variable, which should not be impacted
113 by anthropogenic activities (*e.g.*, Al, Fe, Si, fine fraction of sediments) (Aloupi and
114 Angelidis, 2001; Doherty et al., 2000; Dung et al., 2013); data points that are within
115 confidence intervals are considered as natural, whereas data that falls beyond these
116 intervals are considered as anomalies; (iii) modal analysis which allows the
117 identification of discrete sub-populations centered on modal values within a dataset
118 and differences between sub-populations are tested (Carral, 1995; Rodríguez et al.,
119 2006); (iv) principal component analysis (PCA) which is widely used to identify groups
120 of samples representing natural and impacted areas, and also to investigate
121 relationship between contaminants and other environmental variables (Barros et al.,
122 2012; Hatje and Barros, 2012; Ribeiro et al., 2016), and (v) Positive Matrix
123 Factorization (PMF) that is used to identify potential contaminant sources and
124 apportion source contribution (Chen et al., 2016).

125 Each method has drawbacks and limitations, hence, it is recommended to combine
126 approaches, which means the collection of samples from pristine areas (direct)
127 followed by statistical analysis (indirect), such as one of the cited above. One
128 advantage of this combined approach is that the spatial variability is represented in the
129 dataset and also it does not require substantial data processing once samples
130 collected in pristine areas are expected to present, if any, only few outliers (Gałaszka
131 and Migaszewski, 2012).

132 It has been observed that studies that defined reference areas or well-preserved
133 conditions for a specific region have used a limited number of variables, usually either
134 biotic (Feio et al., 2014; Kido, 2013) or abiotic data (Hoff et al., 2015). Certainly, it is
135 difficult, laborious and extremely expensive to evaluate the complete range of potential
136 contaminants that one environment may present and similarly to evaluate the benthic,
137 pelagic and also the planktonic assemblages or the environmental services they
138 provide. However, chemical and biological data respond differently to anthropogenic
139 stress and a minimum range of contaminants and part of the biological assemblages

140 must be assessed to avoid misleading results. On top of responses due to natural
141 variability and particularities of each group of variables, biotic and abiotic data integrate
142 spatial and temporal responses to anthropogenic impacts differently. It is arguably that
143 the application of multiple lines of evidence, using biotic and abiotic variables,
144 combined, often leads to a higher degree of confidence and improve the evaluation of
145 any area, not only in terms of impacts (*e.g.*, Hatje and Barros, 2012; Krull et al., 2014;
146 Ribeiro et al., 2016), but also to define reference areas, once it allows the results to be
147 evaluated in broader perspective, in a concerted, multidisciplinary and integrated
148 manner.

149 The main objective of this work was to assess, using multiple lines of evidence (biotic
150 and abiotic data), whether Camamu Bay (CB), a tropical system located in the
151 Northeast of Brazil, can be considered a reference tropical bay. The major expectations
152 of this study were that: i. Levels of contaminants (trace and major elements and
153 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) in CB are low, and are consistent with
154 values found in uncontaminated areas; ii. CB would present a healthy macrobenthic
155 community; iii. Multiple lines of evidence would be necessary to characterize the quality
156 of an environment.

157

158

159 **Materials and methods**

160 ***Study Area***

161 The Camamu Bay (CB) is a tropical bay localized between Garapuá (13°48.3'S,
162 38°91.7'W) and Maraú peninsula (14°10.0'S, 39°W), 335 km south of Salvador, Bahia,
163 Brazil (Figure 1). The CB, an Environmental Protected Area, is a circular shaped,
164 shallow bay, which is approximately 380 km², and can be separated in three
165 hydrological regions. In the northern section, the Serinhaém, a shallow estuarine
166 system with 106 km². The central portion of CB receives water from Igrapiúna, Pinaré
167 and Sorojó rivers. The southern portion (120 km²) of the bay is composed by the Maraú

168 River system. Maximum depths (15 m) are found in the channel, that extends to the
169 main entrance of the bay with approximately 6.4 km wide. The circulation inside the
170 bay is supra-inertially forced, and driven by tides, which are semi-diurnal with a
171 maximum tidal range of 2.7 m (Amorim, 2005).

172 The bay is a dynamic estuarine ecosystem that provides numerous ecological services.
173 CB has several islands and it is surrounded by mangroves and remaining of Atlantic
174 rain forest. Municipalities around the bay include Maraú, Igrapiúna, Ituberá and
175 Camamu that together present around 100,000 inhabitants (IBGE, 2015). Tourism,
176 which is rampant in the area, plays a significant role in the local economy together with
177 traditional fisheries. Despite the human occupation, domestic waste inputs, a
178 decommissioned Ba mine, and tourism, CB have been considered a low impacted
179 region (Carreira et al., Hatje et al., 2008). Amorim (2005), nevertheless, showed
180 through numerical simulations that the Bay is menaced by possible accidents in oil and
181 gas fields located in the adjacent continental platform.

182

183 ***Sampling***

184 One core and 30 surficial sediment samples were collected across the CB in 2008
185 (Figure 1). Ancillary data was measured *in situ* with a calibrated Hydrolab Datasond 5A
186 (Hydrolab, USA). A van Veen grab (0.05 m², 3.2 L) and 70 cm polycarbonate tubes
187 were used to collect surficial and core sediments, respectively. For metal analysis,
188 sediments and core, sliced in 3 cm intervals, were stored in pre-cleaned LDPE
189 containers and frozen. For organic compounds, samples were stored in aluminum
190 boxes. All boxes and materials used for the sample collection were pre-combusted,
191 solvent rinsed and stored in aluminum foil. Details of sample materials, collection and
192 analysis were described elsewhere (Barros et al., 2008; Hatje and Barros, 2012;
193 Wagener et al., 2010).

194 In order to examine the structure of the macrofaunal assemblages four replicated cores
195 (10 cm x 10 cm) were haphazardly sampled at each station (Figure 1). All macrofaunal

196 samples were sieved through a 0.5 mm mesh in the field. The retained macrofauna
197 were stored in plastic bags with 70% alcohol and sorted under stereomicroscope in the
198 laboratory. Macroinvertebrates were mostly identified to family level (Souza and
199 Barros, 2015).

200

201 ***Analytical Procedures***

202 Bulk sediments were freeze-dried, homogenized and comminuted in a ball mill.
203 Sediment samples were extracted with 1.0 mol L⁻¹ HCl solution (Hatje et al., 2006).
204 Trace and major elements (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) were analyzed
205 using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP OES; Varian,
206 VISTA-PRO). All samples were analyzed in triplicate; blanks and certified sediment
207 material (MESS-3, PACS-2, National Research Council of Canada, Canada) were
208 included in each batch of analysis. Results indicated good analytical accuracy, but
209 incomplete digestion (*i.e.*, for PACS-2 recovery varied from 5.57% to 73,3% for Cr and
210 Pb, respectively, while for MESS-3 recovery varied from 4.81% to 62,1% for Cr and Pb,
211 respectively).

212 The extraction protocol for PAHs was based on the EPA 3540C method. To
213 approximately 20 g of wet sediment, 30 g of anhydrous sodium sulfate were added
214 followed by p-terphenyl-d14 as surrogate for PAHs. In the cleanup (EPA 3630C), the
215 aromatic fraction (F2) was eluted with methylene chloride/hexane (1:1, v/v).

216 PAHs determination followed a modification of the EPA-8270D method. Quantification
217 was based on internal standardization by adding the standards prior to volume
218 adjustment in ThermoFinnigan GC Q ion trap mass spectrometer. The following
219 compounds were determined: (1) 16 PAHs USEPA; (2) dibenzothiophene (DBT) and
220 its alkylated homologs (C1 to C3), 1- and 2- methylnaphthalenes; C2 to C4
221 naphthalenes, C1 to C3 fluorenes; C1 to C4 phenanthrenes; C1 and C2 pyrenes; C1
222 and C2 chrysenes. The concentration sum of all determined compounds is
223 denominated here Total PAHs. Quality control procedures included successful analysis

224 of reference material NIST 1941b (85%), blanks (concentrations found were never
225 greater than three times the detection limit and were subtracted from respective
226 samples) and p-terphenyl d14 PAH surrogate (75.5+-14%).

227 For superficial samples, organic carbon C (C_{org}) and N were analyzed in a Perkin-
228 Elmer 2400 elemental analyzer, whereas for core samples a LECO TruSpec CNS was
229 used. Accuracy was checked employing C, N and S Soil CRMs (Thermo Soil
230 Reference NCs, Italy and LECO Soil Calibration Sample, USA). Recovery for C, N and
231 S varied from 90% to 107%. The grain size distribution of sediment samples was
232 determined using standard sieving and pipette method.

233

234 ***Statistical analysis***

235 Correlation and regression were performed for the chemical dataset. For regression
236 analysis Pb and Zn concentrations were $\log(x+1)$ transformed. Regressions were
237 performed after outliers were identified and excluded according to Veinott et al (2001).
238 Principal component analyses (PCA) were performed using concentrations of trace
239 metals, PAHs and ancillary data (pH, Eh, C_{org} and nitrogen). To account for the
240 different units of the variables, the data was $\log(x + 1)$ transformed (except ancillary
241 variables), normalized and Euclidean distance were used for Principal Component
242 Analysis (PCA). All statistical analysis was carried out using STATISTICA 10 Statsoft.

243 For macrobenthic assemblages, data was squared root transformed and Bray-Curtis
244 distance was used. Differences in spatial patterns for macrobenthic assemblages were
245 represented with non-metric multidimensional scaling (nMDS) based on Bray Curtis
246 dissimilarity of squared-root transformed data, different groups of assemblages were
247 identified by cluster analysis using group average (Clarke and Warwick, 2001). The
248 similarity profile test (SIMPROF) tested, by permutation, if the formed groups in the
249 cluster analyses were significant (Clarke et al., 2008). The similarity percentages
250 (SIMPER) were used to identify those taxa that contributed the most for the similarities
251 within formed groups. BIOENV was performed to identify the environmental variables

252 that best correlated with the biological data (using 9999 permutations). For this latter
253 analysis, environmental variables were transformed to log (x+1) to remove skewness
254 and highly correlated variables were excluded whereas the square-root transformed
255 Bray–Curtis similarities of biological data were used. Statistical analyses for biotic data
256 were performed using the PRIMER V6 software package (Plymouth Marine Laboratory
257 UK).

258

259 **Results and discussion**

260 ***Ancillary data***

261 The pH of superficial waters in all sites ranged from 7.27 to 8.22. The turbidity was less
262 than 30 NTU in all stations, except at the mouth of Igrapiúna River, where it was 87
263 NTU. Dissolved oxygen values varied from 5.67 to 9.98 mg L⁻¹ and chlorophyll
264 concentrations, in all sites, were lower than 3.5 µg L⁻¹. Salinity showed a gradient
265 ranging from 6.43 to 32.6, with the highest values at the entry of the bay and lowest
266 values in the innermost region of all tributaries.

267 Bulk sediment properties (pH, Eh, and granulometry) together with the characterization
268 of organic matter have been presented elsewhere (Carreira et al., 2016). In short, CB
269 sediments were mostly composed of sand and gravel (70 - 100%) with the fine fraction
270 as a minor component. The C/N ratios and the distribution of total lipids in the
271 superficial sediments indicated that organic matter main source derive from Atlantic
272 rain forest and mangroves (Carreira et al., 2016). The sediment profile of C_{org}, N and S
273 showed very similar patterns (Figure 2) with peaks at 6, 21, 30, and 42 cm. Ratios of
274 C/N ratios were always higher than 16 and increased with depth reaching values up to
275 36. Clearly, the most important source of organic matter to sediments in CB is the
276 continental input from mangroves and rain forests. Moreover, the sediment vertical
277 profile shows that this source was more important in the past.

278

279

280 **Metals**281 **Spatial distribution**

282 Aluminum, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, and Zn presented, in general, low concentrations
283 (Supplementary information Table S1) and similar spatial distribution patterns (see
284 examples in Figure 3). Some of the highest concentrations were found at the inner bay,
285 in shallow areas that present low hydrodynamic and relatively high contents of fine
286 sediments, in the upper reaches of the Serinhaém estuary, close to Ituberá, from where
287 they decreased seaward (Figure 3) and close to the Grand and Small islands. The
288 association of metals to the fine fraction of sediments is related to the exponential
289 increase in surface area with decreasing particle size and increase surface charge of
290 these particles (Forstner and Wittmann, 1979).

291 Pinaré and Igrapiúna rivers presented low metal concentrations and did not show clear
292 spatial variability through their courses. For the Maraú system, stations #10 and #11
293 presented higher concentrations of most metals than all other sites along the estuary.
294 Metals and fine sediments showed similar patterns (Figure 3), and were significantly
295 correlated ($0.80 \geq r \geq 0.59$; $p < 0.05$; Table S2) indicating that grain size is an important
296 factor controlling metals distributions.

297 In addition to the similar trend presented by other metals, peaks in Cu concentrations
298 were observed in several areas of the bay close to small municipalities (*i.e.*, Maraú,
299 Ituberá, Camamu and Cajaíba), and also nearby Grande and Pequena islands.

300 To evaluate the ecological significance of metal levels, in the lack of local background
301 data and/or national reference guidelines, concentrations were compared to Threshold
302 Effects Level (TEL) and Apparent Effects Threshold (AET) (Buchman, 2008). As
303 previously discussed, such comparisons present limitations, but these guidelines can
304 be useful as screening tools to identify potential hot spots and also to compare CB in a
305 worldwide context. The large majority of metal concentrations were bellow TEL, which
306 represent levels which adverse effects are expected to occur only rarely. Cadmium

307 showed concentrations above TEL (0.68 mg kg^{-1}) at 2 sites close to Ituberá, at the
308 center and inner bay. Meanwhile, Pb concentrations were slightly higher than TEL
309 (30.2 mg kg^{-1}) only at station #13. Manganese was the only element that presented
310 concentrations above AET (260 mg kg^{-1}) at one site at the Maraú estuary and one site
311 at the inner bay, suggesting adverse effects in biota would be expected in this site.

312 To better compare the studied sites and to identify the possible occurrence of
313 anomalous concentrations it was necessary to normalize the data. Linear regressions
314 of metals were performed with conservative elements that act as a proxy for clay
315 minerals (*i.e.*, Al and Fe), the fine fraction of sediments (*i.e.*, $< 63 \text{ um}$), and the organic
316 carbon (C_{org}) contents to evaluate the best way to normalize the data. Organic carbon,
317 the fine fraction of sediments, and conservative elements (Al and Fe) presented
318 significant correlation (Table S2), indicating that both reference elements and organic
319 matter content reflect the grain size variability of sediments. Among the studied
320 normalizer agents, Al showed the highest regression coefficients, and it was chosen as
321 the normalizer. Several studies reported that Al is the best element to explain spatial
322 trace metal distribution patterns (e.g., Jiang et al., 2013; Liu et al., 2013; Liu et al.,
323 2015).

324 Linear regression plots (Table 1 and Figure 4) are frequently employed to estimate the
325 naturally occurring range of metals of a particular region (Aloupi and Angelidis, 2001;
326 Doherty et al., 2000; Liu et al., 2013; Sakan et al., 2010; Schiff and Weisberg, 1999;
327 Soto-Jiménez and Páez-Osuna, 2001). The data included in the area represented by
328 95% prediction interval of the best fit is considered of natural origin, and outside of this
329 band it is taken as anomalous enrichment, and is considered as an outlier. The large
330 majority of the data, for all studied metals, were contained within the 95% interval
331 (Figure 4), suggesting that simple regression models can describe the natural
332 distribution of metals in CB. Outliers were then excluded, and analyses were performed
333 again to obtain only the values corresponding to the natural variations. The exclusion of
334 outliers assured that values possibly affected by anthropogenic effects would not add

335 artifacts in the determination of natural values. Outliers represented less than 3% of the
336 total number of cases and they were present only for Pb (site #13), Ni (site #41), Zn
337 (site #40), and for Mn (sites #4, #6 and #13) regression plots. All outliers laid close to
338 the prediction interval bounds, except for Pb, which outlier represents a sample
339 collected close to Grande and Pequena islands where there is a decommissioned
340 barite mining that operated for around 40 years. Lead, Zn, and Mn concentrations,
341 which are present in relatively high levels in the barite ore (Campos, 1984), at this site
342 are associated to mining activities in the past (Hatje et al., 2008). Sediments around
343 the mining zone have been characterized as rich in quartz, barite and clays with a
344 small percentage of pyrite and jarosite (Oliveira et al., 2002). Ratios of simultaneous
345 extracted metals and acid volatile metals (SEM/AVS) > 1 indicated that metals are
346 bioavailable and potentially toxic for the vicinity of the Barite mining (Paixão et al.,
347 2011). The latter study included only a very small number of intertidal sites (n = 5),
348 likely under representative of the CB natural variability, however, they also did not
349 found risk to biota, corroborating the results presented here.

350 Among the studied elements, Cu did not fulfill the requirements for the linear regression
351 analysis (Figure 4; Table S2); hence this element was only normalized by Al (Figure 4).
352 Although the levels observed in sediments were low, peaks in normalized
353 concentrations of Cu suggest the discharge of domestic sewage to CB and the
354 influence of the Ba mining at Grande and Pequena islands. A recently study showed
355 that coprostanol (5β -cholestan- 3β -ol), a traditional indicator of fecal material
356 (Eganhouse, 1997), was absent in most areas sampled at CB, and when present
357 concentrations were very low (0.02 ug g^{-1})(Carreira et al., 2016). Both metals and
358 coprastanol indicate that human sewage influences are not a widespread
359 anthropogenic stress for Camamu Bay. Cu inputs may also be associated to the
360 maritime traffic in the bay, since it is used as a component of anti-fouling paint and the
361 burning of fossil fuel.

362 Coefficients of determination for the models (R^2) ranged from 0.63 to 0.99, but 5 out of
363 7 were above 0.9 (Table 1, Figure 4), revealing the reliability of the regression analysis,
364 which was used to predict the natural concentration of metals (Alexander and Windom,
365 1999). The similarity between the spatial distributions of metals, combined with the
366 significant correlation ($0.92 \leq r \leq 0.99$; $p < 0.001$) that metals (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, and
367 Zn) showed with Al, indicates that common pathways and processes, mainly natural,
368 determine the concentration and distribution for most metals and aluminum-silicates.
369 The concentrations considered as natural, based on the regression analysis (Table 1),
370 and the range observed for surficial and core sediment are shown in Table 2. Most of
371 results presented in Table 2 were obtained by total digestion of sediments, which is
372 efficient to calculate the background concentration, but is not necessarily the best
373 approach to determine the bioavailable metals (weak leaches), which is the most
374 appropriate fraction to correlate to benthic assemblages in the evaluation of possible
375 impacts. The sediment metal concentrations found in this study were several orders of
376 magnitude lower than the metal concentrations found in contaminated areas and in the
377 same or in the lower range of concentrations observed for pristine and well-preserved
378 areas (Table 2).

379

380 ***Temporal distribution***

381 A core collected in upper reaches of Serinhaén river (station 36, Fig. 1), was chosen to
382 assess temporal trends in metal distributions. The variation of concentrations observed
383 along the core was small for all trace and major elements (Table 2). Figure 2 shows
384 that metal concentrations, exemplified by Cd, Zn and Cu, were within the concentration
385 range estimated for surface sediments (Table S1). Peaks in metal concentrations
386 coincided with higher contents of C_{org} (6-9 cm, 21-24 cm, 30-33 cm, and 42-45 cm).
387 Significant correlations observed between all metals (except to manganese) and C_{org} (r
388 > 0.48 , $p < 0.05$), implies that the organic matter was an important factor controlling the
389 temporal variation of metal concentrations. Most metals (Cd, Cr, Pb, and Zn) were also

390 significantly correlated to Fe ($0.50 < r < 0.98$, $p < 0.05$), whereas Cu and Ni were also
391 correlated to Mn ($r = 0.58$ and 0.81 ($p < 0.05$), respectively), suggesting that Fe- and Mn
392 (oxy)hydroxides are also determining the distribution patterns of metals.

393 Cadmium and Fe (not shown) seem to present a decrease in concentrations,
394 suggesting that anthropogenic activity may have impacted metal contents over time.

395 Moreover, similarly to Cu and Cd profiles (Figure 2), Cr, Fe, Ni and Pb also presented a
396 sub-surface maximum between 6-9 cm. Because the core has not been dated, it was
397 not possible to correlate these peaks to any specific event in time.

398 Among the studied elements, Mn was the only one that clearly presented two sets of
399 data along the core. The considerable change in distribution occurred around 30 cm
400 depth and was not accompanied by any other metal or ancillary variable.

401 Defining natural values using profiles is a tool to identify concentrations that correspond
402 to pre-industrial periods. Considering that, profiles were divided in two parts: one
403 relative to the pre-industrial period and the other to the contemporary period. This
404 division was based on Marins et al. (2004), which showed that low sedimentation rates,
405 around 0.3 cm yr^{-1} , are expected for Northeast Brazilian coastal systems. Thus, depths
406 under 30cm (*i.e.*, possibly deposited over 100 years ago) were assumed to be from the
407 pre-industrial period. Enrichment factors (EF) of the upper layers were calculated,
408 following the equation: $\frac{([\text{Metal}]/[\text{Normalizer}]_{\text{sample}})}{([\text{Metal}]/[\text{Normalizer}]_{\text{background}}}$ (Nolting
409 et al., 1999). The deepest layers (>30 cm) mean concentrations were used as pre-
410 anthropogenic values to assess the extent of enrichment, whereas Al was used as the
411 normalizing agent. The enrichment factors (Table 3) for most metals (Cd, Cr, Fe, Pb
412 and Ni) presented low variability from the bottom up to a depth of 9 cm, which roughly
413 corresponds to about 30 years, assuming a sedimentation rate of 0.3 cm yr^{-1} . A small
414 peak in the EF of metals was observed at 9 cm for most studied metals. Enrichment
415 factors for Cu, Ni and to a lesser degree also for Cr and Pb, decreased in the
416 uppermost layers, when approaching the surface. There has been no implementation
417 of measures to prevent the input of wastewater or any other potential source of

418 contaminants to explain this results. In addition, the variations observed for the EF
419 were small and showed that EF was < 1.8 for all metals, approaching natural values
420 and/or only minor enrichment (Mashiatullah et al., 2013; Shang et al., 2015). Although
421 there might be some influences of human activities in the region, the impact caused in
422 metal concentrations does not pose ecological risk.

423

424 **PAHs**

425 The values of 38 PAHs, including its alkylated homologs (Table S4; Figure 5), were low
426 or bellow detection limits ($< 0.26 \text{ ng g}^{-1}$) for most stations (approximately 60% of all
427 measurements). The sum of all PAHs ranged from 1.17 to 313 ng g^{-1} (dry weight), for
428 stations #9 and #13, respectively. The station close to Ituberá (36; Figure 1), presented
429 the highest number of compounds quantified, being the only site where all USEPA's 16
430 priority PAHs were quantified. Stations #13 and #36 presented the highest PAHs
431 concentrations in CB, which were up to 5 times higher than the total PAHs average of
432 the other sites. All concentrations presented in CB were below TEL values (Buchman,
433 2008), suggesting that these concentrations provide no adverse effects to biota.

434 Among the PAHs analyzed, it is important to note perylene concentrations. This
435 compound can be introduced into the environment by various processes, such as
436 incorporation of atmospheric particles and fossil fuels. However, when concentrations
437 are proportionally high relative to total PAHs (*i.e.*, more than 10%), this compound is
438 usually originated *in loco*, from the degradation of biogenic precursors (Baumard et al.,
439 1998; Soclo et al., 2000). For the shallow, innermost stations 20, 6 and 42, the
440 perylene concentrations represented 25%, 31% and 13% of the total PAHs,
441 respectively, which indicates that they originated from digenetic processes.

442 PAHs contamination have two sources, petrogenic and pyrogenic. Each source has a
443 pattern, which is governed by thermodynamic and/or kinetic parameters (Baumard et
444 al., 1998; Bouloubassi & Saliot, 1993; Soclo et al., 2000). There are few approaches to
445 discriminate the origin of these compounds. Those are based in ratios between two

446 isomers, which distributions are dependent of temperature. For instance, the
447 thermochemical stability of phenanthrene is higher than anthracene's, hence the molar
448 fraction of phenanthrene produced at low temperatures is greater than anthracene's,
449 and therefore a high Fen/Ant ratio value is obtained (Tang et al., 2005). On the other
450 hand, at high temperatures, such as the incomplete combustion of organic materials,
451 the ratio Fen/Ant is low (Tang et al., 2005). The low concentrations of PAHs, however,
452 constrained the estimation of diagnostic ratios used to assess petrogenic and/or
453 pyrolytic origins of PAH (Wang et al., 1999). Nevertheless, the evaluation of the sources
454 of contamination can also be done by other indications.

455 In general, compounds with lower molecular weights derive from petrogenic sources,
456 and compounds with higher molecular weights are mainly from pyrogenic sources.
457 Data analysis showed that most sites in CB presented predominance of higher
458 molecular weight PAHs (4 to 6 rings PAHs) than low molecular weight PAHs (2-3 rings
459 PAHs), especially in sites that presented the highest concentrations (*e.g.*, #13 and #36
460 stations). However, 11 sites showed this relationship in reverse, particularly in points
461 with lower PAHs concentrations. Thus, it is possible to infer that at sites with highest
462 Total PAHs, the main source is pyrogenic, whereas for the sites with low contents of
463 PAHs petrogenic sources are more important.

464 To test this pattern, ratios between phenanthrene/anthracene and fluoranthene/pyrene
465 were calculated for samples that presented these compounds. The results ranged from
466 0.6 up to 4.3 and 1.1 up to 1.8, respectively. According to Baumard et al. (1998), this
467 result indicates that pyrogenic input is the major source of PAHs. In addition,
468 fluoranthene, benzo[a]anthracene and benzo[b]fluoranthene showed the highest
469 concentrations amongst all PAHs, which is expected for environments subjected to
470 pyrogenic inputs (Bouloubassi & Saliot, 1993). The stations that presented the higher
471 PAHs (*i.e.*, 13, 36 and 45) are close to small municipalities, roads and/or intense
472 boating activity.

473 However, it is also possible to affirm through the superiority of alkylated compounds
474 relative to the unalkylated correspondent compounds that most of the points are also
475 receiving petrogenic inputs (Yunker et al., 2002). Some samples show profile of
476 alkylated series typical of degraded oil possibly derived from local boat traffic.

477 Although the present data showed signals of minor anthropogenic inputs, the
478 concentrations found in this study are very low, within the range found in pristine
479 locations around the world (e.g. Cripps, 1994; Nam et al., 2008; Wagener et al., 2011)
480 and orders of magnitude lower than impacted sites (e.g. Silva et al., 2007; Wagener et
481 al., 2012; Webster et al., 2001; Zhou et al., 2014).

482 A Principal Components Analysis (Figure 6 and Table S5) was performed using the
483 concentrations of trace metals, PAHs and ancillary data (pH, Eh, C_{org}, N). The first two
484 principal component (PC) axis explained about 65% of total variation of the data. The
485 PC1, which explains about 47% of the total variation, was mainly composed by the
486 PAHs. Most of the PAHs analyzed, Pb, Cu and fine sediments (silt+clay) were
487 negatively correlated PC1, which clearly separated the relatively more contaminated
488 stations located close to Ituberá (#36) and Grande island (#13) from other sites
489 positioned along PC1. The association of PAHs with Pb and Cu can be explained by a
490 common source such as biomass burning.

491 The PC2, which explains approximately 18% of total variation, was mainly composed
492 by metals (Cd, Cr, Fe, Al, Mn, Ni and Zn), C_{org}, and N. The distribution of sites along
493 this axis reflects the gradient in metal concentration and separated station #40, at the
494 inner bay, which presented higher contents of metals than all other stations.

495 Combined, the organic and inorganic indicators of anthropogenic pressures evaluated
496 here showed that Camamu Bay is not currently subjected to intense human-induced
497 changes, and that patterns observed in contaminants levels reflect natural spatial and
498 temporal variations.

499

500 ***Benthic Macrofauna***

501 There were 660 specimens sampled (Figure 7), and the total number of individuals
502 (mean 22 ± 26.1) varied from 4 (#23) to 140 (#17) and the total number of taxa (mean
503 8.6 ± 4.3) from 4 (# 23 and #44) to 140 (#17). The most abundant taxa were
504 *Branchiostoma caribaeum* (22.9% of the total number of individuals) *Magelona* sp.
505 (9.2%), *Scoloplos* sp. (7%), Spionidae (5.5%), *Caecum strigosum* (5.3%) and
506 Tanaidacea (3.9%). Stations 17 and 19 were the most diverse with 22 and 21 taxa,
507 respectively, from a total of 85 different taxa that were identified mostly to family level.

508 There were three major benthic assemblages within CB identified by the NMDS and
509 cluster analyses (tested by SIMPROF, Figure 8). Group (A) contains 16 stations mostly
510 along the estuarine systems of CB (i.e. #34, 4, 35, 5, 36 at Serinhaém; #16, 17, 18 at
511 Igrapiúna; #19 and 20 at Pinaré; #9, 7 and 43 at Maraú; and also stations 13, 38 and
512 42). A second group (B) was composed by 11 stations mostly in the central part of CB
513 (i.e. #23, 11, 10, 2, 3, 27, 28 39, 40, 41, 6, 8), whereas the third group (C) was
514 composed only by two stations (#44 and 45) located at the inner portions of the bay.

515 In group A, the cephalochordate *Branchiostoma caribaeum* was the most important
516 taxa contributing for the similarity within samples (31.1%), followed by polychaetes
517 from the family Orbinidae (21%). Polychaetes, from the families Glycerida (32.6%) and
518 Magelonidae (29.4%), were the principal contributors for the observed similarity
519 between samples in group B. Pilargidae, from the genus *Sigambra*, was the single
520 contributor for the similarity within stations in group C.

521 The lancelet *B. caribaeum* has been formerly reported in CB (Hatje et al., 2008) and in
522 subtropical bays along the Atlantic coast (Barboza et al., 2013; da Silva et al., 2008).
523 The occurrence of this genus, generally associated with coarse sands (Desprez, 2000),
524 has been suggested to be an indicator of anthropogenic substrate changes (i.e.,
525 dredging; Hiscock, 2005). There are also evidences that *B. caribaeum* populations
526 might be negatively affected by sewage (Barboza et al., 2013). However, in
527 Guanabara Bay, a well known polluted tropical system, this taxa is abundant (Silva et

528 al., 2008) and its use as a bioindicator has been discouraged due to its lack of
529 sensitivity in ecotoxicological tests (Clark et al., 1987).

530 Conversely, this genus has also been used as a proxy for pristine environments (Rota
531 et al., 2009). Thus, it could be argued that the dominance of *B. caribaeum* in CB
532 reflects a well-preserved environment. Nevertheless, it is clear that further studies must
533 address more precisely which natural variables, including salinity and granulometry,
534 together with organic and inorganic contaminants, can affect *B. caribaeum* in order to
535 determine its potential for bioindication of environmental stress. Contamination creates
536 a complex environmental scenario and the use of single species or indexes to
537 determine degradation status must be considered with caution. There are several
538 evidences in the literature that multiple lines of evidence are more appropriate for both
539 the evaluation of anthropogenic impacts, and the characterization of reference areas
540 (Hatje and Barros, 2012; Hatje, 2006; Krull et al., 2014; Ribeiro et al., 2016).

541 There were weak but significant relationships between the structure of the benthic
542 fauna and the sediment chemical characteristics (BIOENV, $\rho = 0.37$, $p = 0.02$). This
543 result likely reflects the high variability of the benthic assemblages and environmental
544 variables (e.g. salinity), as well as the general low concentrations of the contaminants
545 analyzed. Therefore, considering that BC did not showed clear contamination patterns
546 or marked natural gradients, the correlation between five environmental variables (*i.e.*,
547 C/N, Cr, Mn, Pb and C2 Fluorene) with the structure of the benthic fauna was not
548 strong.

549

550 **Conclusions**

551 The determination of a suite of contaminants and the structure of the benthic
552 assemblages was a significant step towards the assessment of the
553 environmental/ecological status of Camamu Bay. Results showed that contamination
554 levels in terms of metals and hydrocarbons, if present, were only minor and did not
555 pose risk to biota. The descriptors of the benthic assemblages also indicated that the

556 Camamu Bay is a healthy, well-preserved ecosystem that deserves conservation
557 efforts. The integrated use of geochemical, and biotic data and the use of statistical
558 methods have allowed the validation of Camamu Bay as a reference area.

559 Multidisciplinary approaches including chemical and biological assessments are
560 essentials in the definition of the pristine condition and the magnitude of human-
561 induced changes not confounded by natural and temporal variability. The current study
562 sets a baseline for future assessments in tropical areas in response to anthropogenic
563 changes.

564

565 **Acknowledgements**

566 We gratefully acknowledge C. Caricchio for help in the analysis of trace metals and Y.
567 Costa and W. Magalhães for their assistance processing benthic samples. This work
568 was financially supported by CNPq (479669/07-4). R. Aguiar, V. Hatje, F. Barros and
569 A.L. Wagener thank CNPq for fellowships.

570

571 **Reference**

- 572 Abdullah, J. Al, Michèl, H., Funel, G.B., Féraud, G., 2014. Distribution and baseline
573 values of trace elements in the sediment of Var River catchment, southeast
574 France. *Environ. Monit. Assess.* 186, 8175–8189. doi:10.1007/s10661-014-3996-y
- 575 Alexander, C., Windom, H., 1999. Quantification of Natural Backgrounds and
576 Anthropogenic Contaminants in a Pristine Arctic Environment : the Anadyr River
577 Basin , Chukotka Peninsula , Russia. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 276–284.
- 578 Aloupi, M., Angelidis, M.O., 2001. Normalization to lithium for the assessment of metal
579 contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. *Mar.*
580 *Environ. Res.* 52, 1–12. doi:10.1016/S0141-1136(00)00255-5
- 581 Amorim, F.N., 2005. Caracterização Oceanográfica da Baía de Camamu e
582 Adjacências e Mapeamento das Áreas de Risco à Derrames de Óleo.
583 Universidade Federal da Bahia.
- 584 Apeti, D. a, Hartwell, I.S., 2015. Baseline assessment of heavy metal concentrations in
585 surficial sediment from Kachemak Bay, Alaska. *Environ. Monit. Assess.* 187,
586 4106. doi:10.1007/s10661-014-4106-x
- 587 Barboza, C.A.M., Hadlich, H.L., Sandrini-neto, L., Martins, C.C., Lana, P.C., 2013. Is
588 the distribution of the lancelet *Branchiostoma caribaeum* affected by sewage
589 discharges ? An analysis at multiple scales of variability. *Mar. Pollut. Bull.* 69,
590 178–188. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.01.040
- 591 Barros, F., de Carvalho, G.C., Costa, Y., Hatje, V., 2012. Subtidal benthic

- 592 macroinfaunal assemblages in tropical estuaries: generality amongst highly
593 variable gradients. *Mar. Environ. Res.* 81, 43–52.
594 doi:10.1016/j.marenvres.2012.08.006
- 595 Barros, F., Hatje, V., Figueiredo, M.B., Magalhães, W.F., Dórea, H.S., Emídio, E.S.,
596 2008. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments
597 characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. *Estuar. Coast.*
598 *Shelf Sci.* 78, 753–762. doi:10.1016/j.ecss.2008.02.016
- 599 Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., 1998. Origin and
600 Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment 77–
601 90.
- 602 Bay, G., Janeiro, R. De, Freitas, T., Azevedo, D.D.A., Radler, F., Neto, D.A., 2007.
603 Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and 18,
604 628–637.
- 605 Birch, G.F., Gunns, T.J., Olmos, M., 2015. Sediment-bound metals as indicators of
606 anthropogenic change in estuarine environments. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 243–257.
607 doi:10.1016/j.marpolbul.2015.09.056
- 608 Birk, S., van KOUWEN, L., Willby, N., 2012. Harmonising the bioassessment of large
609 rivers in the absence of near-natural reference conditions - a case study of the
610 Danube River. *Freshw. Biol.* 57, 1716–1732. doi:10.1111/j.1365-
611 2427.2012.02831.x
- 612 Bubach, D., Catán, S.P., Di Fonzo, C., Dopchiz, L., Arribére, M., Ansaldo, M., 2016.
613 Elemental composition of *Usnea* sp lichen from Potter Peninsula, 25 de Mayo
614 (King George) Island, Antarctica. *Environ. Pollut.* 210, 238–245.
615 doi:10.1016/j.envpol.2015.11.045
- 616 Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. Seattle WA.
- 617 Caccia, V.G., Millero, F.J., Palanques, A., 2003. The distribution of trace metals in
618 Florida Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1420–1433. doi:10.1016/S0025-
619 326X(03)00288-1
- 620 Campos, E.G., 1984. Gênese e controle do depósito de barita de Camamu, Bahia.
621 Universidade Federal de Brasília.
- 622 Carral, E., 1995. Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms
623 in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis. *Sci. Total Environ.*
624 172, 175–188.
- 625 Carreira, R.S., Cordeiro, L.G.M.S., Bernardes, M.C., Hatje, V., 2016. Distribution and
626 characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine
627 tropical bay in NE Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 168, 1–9.
628 doi:10.1016/j.ecss.2015.11.007
- 629 Ceuta, L., Boehs, G., 2012. Parasites of the mangrove mussel *Mytella guyanensis*
630 (*Bivalvia*: *Mytilidae*) in Camamu Bay, Bahia, Brazil. *Brazilian J. Biol.* 421–428.
- 631 Chen, H., Teng, Y., Li, J., Wu, J., Wang, J., 2016. Source apportionment of trace
632 metals in river sediments: A comparison of three methods. *Environ. Pollut.* 211,
633 28–37. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.037
- 634 Cincinelli, A., Martellini, T., Pozo, K., Kukučka, P., Audy, O., Corsolini, S., 2015.
635 *Trematomus bernacchii* as an indicator of POP temporal trend in the Antarctic
636 seawaters. *Environ. Pollut.* 1–7. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.057
- 637 Clark, J.R., Patrick, J.M., Moore, J.C., Lores, E.M., 1987. Waterborne and Sediment-
638 Source Toxicities of Six Organic Chemicals to Grass Shrimp, (*Palaemonetes*
639 *pugio*) and *Amphioxus* (*Branchiostoma caribaeum*). *Arch. Environ. Contam.*
640 *Toxicol.* 16, 401–407.

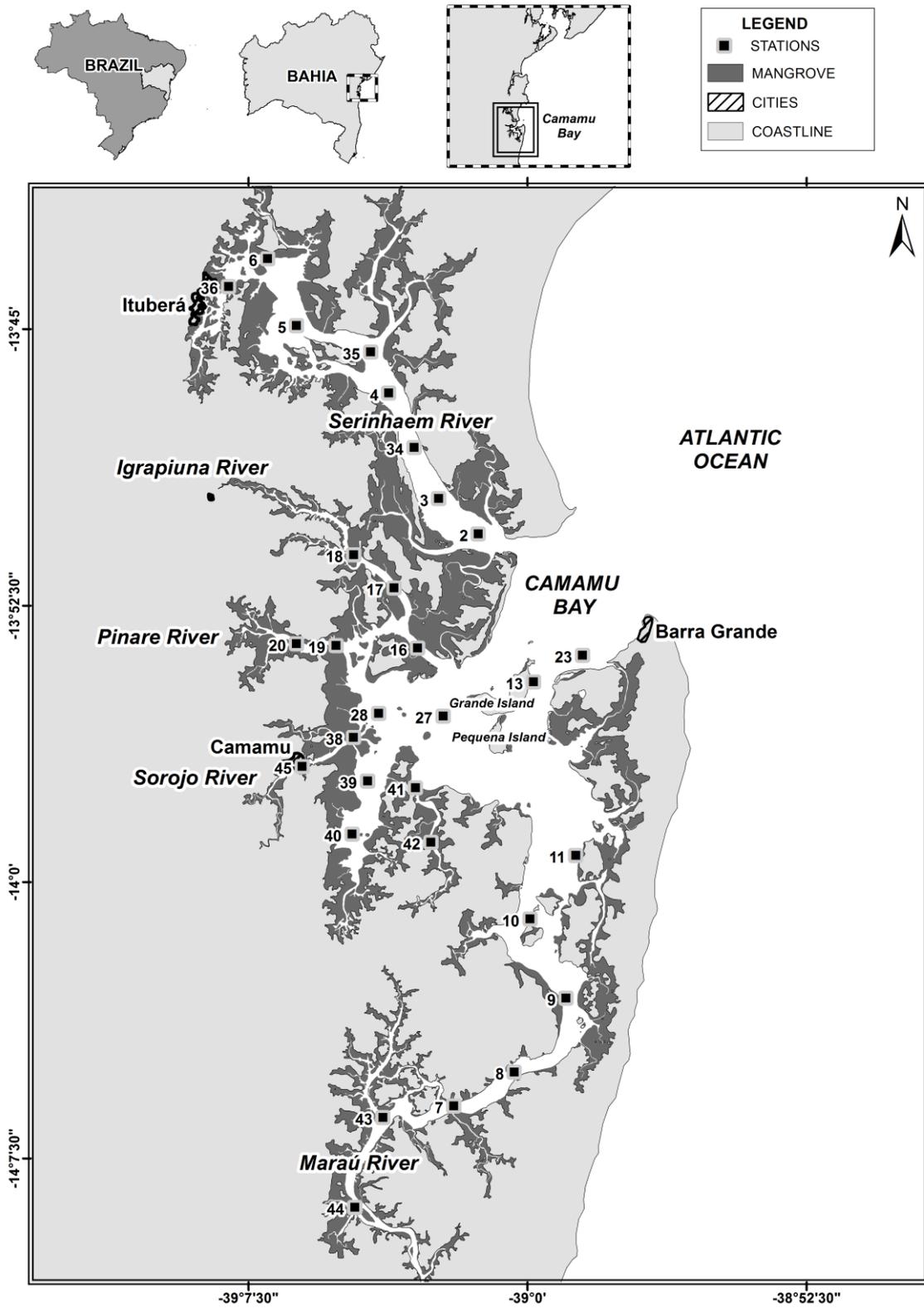
- 641 Clarke, K.R., Somerfield, P.J., Gorley, R.N., 2008. Testing of null hypotheses in
642 exploratory community analyses: similarity profiles and biota-environment linkage.
643 *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.* 366, 56–69. doi:10.1016/j.jembe.2008.07.009
- 644 Clarke, K.R., Warwick, R.M., 2001. Changes in marine communities: an approach to
645 statistical analysis and interpretation, PRIMER-E.
- 646 Cobelo-García, A., Prego, R., 2003. Heavy metal sedimentary record in a Galician Ria
647 (NW Spain): background values and recent contamination. *Mar. Pollut. Bull.* 46,
648 1253–1262. doi:10.1016/S0025-326X(03)00168-1
- 649 CRA, 2004. Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de
650 petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Volume I -
651 Caracterização geral da Baía de Todos os Santos, Diagnóstico do grau de
652 contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos
653 de petróleo a partir da análise da suas concentrações nos sedimentos de fundo e
654 na biota associada. Salvador, Bahia, Brazil.
- 655 Crutzen, P.J., Stoermer, E.F., 2000. The Anthropocene. *Glob. Chang. Newsl.* 41, 17–
656 18.
- 657 da Silva, L.F.B., Tavares, M., Soares-Gomes, A., 2008. Population Structure of the
658 lancelet *Branchiostoma caribaeum*(Cephalochordata: Branchiostomidae), in a
659 tropical bay, Baía de Guanabara RJ, Southeastern Brazil. *Rev. Bras. Zool.* 25,
660 617–623.
- 661 de Paula, F., Marins, R.V., de Lacerda, L.D., Aguiar, J.E., Peres, T., 2015. Background
662 values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba
663 River Delta estuary , NE / Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 424–428.
- 664 de Paula, F.C.F., Mozeto, A.A., 2001. Biogeochemical evolution of trace elements in a
665 pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl.*
666 *Geochemistry* 16, 1139–1151. doi:10.1016/S0883-2927(00)00084-6
- 667 Desprez, M., 2000. Physical and biological impact of marine aggregate extraction along
668 the French coast of the Eastern English Channel : short- and long-term post-
669 dredging restoration 1428–1438. doi:10.1006/jmsc.2000.0926
- 670 Dodds, W., Oakes, R., 2004. A technique for establishing reference nutrient
671 concentrations across watersheds affected by humans. *Limnol. Oceanogr.*
672 *Methods* 333–341.
- 673 Doherty, G.B., Coomans, D., Brunskill, G.J., 2000. Modelling natural and enhanced
674 trace metal concentrations in sediments of Cleveland Bay, Australia. *Mar. Freshw.*
675 *Res.* 51, 739–747.
- 676 Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K., 2013. From geochemical
677 background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments
678 and soils. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12, 335–353. doi:10.1007/s11157-013-
679 9315-1
- 680 Eganhouse, R.P., 1997. Molecular Markers in Environmental Geochemistry. ACS
681 Symposium Series. American Chemical Society, Washington.
- 682 Ehlert, T., Hering, D., 2002. Typology and Type Specific Reference Conditions for
683 Medium-Sized and Large Rivers in North Rhine-Westphalia: Methodical and
684 Biological Aspects. *Int. Rev. Hydrobiol.* 87, 151–164.
- 685 Feio, M.J., Ferreira, J., Buffagni, a, Erba, S., Dörflinger, G., Ferréol, M., Munné, a,
686 Prat, N., Tziortzis, I., Urbanič, G., 2014. Comparability of ecological quality
687 boundaries in the Mediterranean basin using freshwater benthic invertebrates.
688 Statistical options and implications. *Sci. Total Environ.* 476-477, 777–84.
689 doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.085

- 690 Forstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment.
691 Springer-Verlag, New York.
- 692 Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., 2012. Geochemical background - an environmental
693 perspective. *Mineralogia* 42, 7–17. doi:10.2478/v10002-011-0002-y
- 694 Gaspar, R., Pereira, L., Neto, J.M., 2012. Ecological reference conditions and quality
695 states of marine macroalgae sensu Water Framework Directive: An example from
696 the intertidal rocky shores of the Portuguese coastal waters. *Ecol. Indic.* 19, 24–
697 38. doi:10.1016/j.ecolind.2011.08.022
- 698 Grenier, M., Lavoie, I., Rousseau, A.N., Campeau, S., 2010. Defining ecological
699 thresholds to determine class boundaries in a bioassessment tool: The case of the
700 Eastern Canadian Diatom Index (IDEC). *Ecol. Indic.* 10, 980–989.
701 doi:10.1016/j.ecolind.2010.03.003
- 702 Hatje, V., 2006. Particulate trace metal and major element distributions over
703 consecutive tidal cycles in Port Jackson Estuary, Australia. *Environ. Geol.* 44,
704 231–239. doi:10.1007/s00254-002-0750-5
- 705 Hatje, V., Barros, F., 2012. Overview of the 20th century impact of trace metal
706 contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future
707 scenarios. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2603–2614. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.07.009
- 708 Hatje, V., Barros, F., Figueiredo, D.G., Santos, V.L.C.S., Peso-Aguiar, M.C., 2006.
709 Trace metal contamination and benthic assemblages in Subae estuarine system,
710 Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 978–82. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.04.013
- 711 Hatje, V., Barros, F., Magalhães, W., Riatto, V.B., Amorim, F.N., Figueiredo, M.B.,
712 Spanó, S., Cirano, M., 2008. Trace metals and benthic macrofauna distributions in
713 Camamu Bay, Brazil: sediment quality prior oil and gas exploration. *Mar. Pollut.*
714 *Bull.* 56, 363–370.
- 715 Hatje, V., de Souza, M.M., Ribeiro, L.F., Eça, G.F., Barros, F., 2016. Detection of
716 environmental impacts of shrimp farming through multiple lines of evidence.
717 *Environ. Pollut.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.056>
- 718 Hernández-Crespo, C., Martín, M., 2015. Determination of background levels and
719 pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments
720 of a Mediterranean coastal lagoon. *Catena* 133, 206–214.
721 doi:10.1016/j.catena.2015.05.013
- 722 Hiscock, K., 2005. IDENTIFICATION OF SEABED INDICATOR SPECIES TO
723 SUPPORT IMPLEMENTATION OF THE EU HABITATS AND WATER Second
724 edition.
- 725 Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyens, V., Vassilieva, E., Neyens, G., Rajabali, M., Van
726 Tran, T., 2013. Assessment on Pollution by Heavy Metals and Arsenic Based on
727 Surficial and Core Sediments in the Cam River Mouth, Haiphong Province,
728 Vietnam. *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 22, 415–432.
729 doi:10.1080/15320383.2013.733445
- 730 Hoff, N.T., Figueira, R.C.L., Abessa, D.M.S., 2015. Levels of metals, arsenic and
731 phosphorus in sediments from two sectors of a Brazilian Marine Protected Area (
732 Tupinambás Ecological Station). *Mar. Pollut. Bull.* 91, 403–409.
- 733 Hunt, J.W., Anderson, B.S., Phillips, B.M., Newman, J., Tjeerdema, R.S., Fairey, R.,
734 Puckett, H.M., Stephenson, M., Smith, R.W., Wilson, C.J., Taberski, K.M., 2001.
735 Evaluation and use of sediment toxicity reference sites for statistical comparisons
736 in regional assessments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1266–75.
- 737 Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using
738 hydrocarbon markers, n.d. 16, 145–161.

- 739 Jeong, K.S., Cho, J.H., Lee, J.H., Kim, K.H., 2006. Accumulation history of
740 anthropogenic heavy metals (Cu, Zn, and Pb) in Masan Bay sediments,
741 southeastern Korea: A role of chemical front in the water column. *Geosci. J.* 10,
742 445–455. doi:10.1007/BF02910438
- 743 Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background , baseline ,
744 normalization , and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed
745 sediments of China. *J. Asian Earth Sci.* 73, 87–94.
746 doi:10.1016/j.jseaes.2013.04.014
- 747 Kido, M.H., 2013. A native species-based index of biological integrity for Hawaiian
748 stream environments. *Environ. Monit. Assess.* 185, 4063–75. doi:10.1007/s10661-
749 012-2849-9
- 750 Krull, M., Abessa, D.M.S., Hatje, V., Barros, F., 2014. Integrated assessment of metal
751 contamination in sediments from two tropical estuaries. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*
752 106C, 195–203. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.04.038
- 753 Liu, S., Wang, J., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Geochemical baseline level and
754 function and contamination of phosphorus in Liao River Watershed sediments of
755 China. *J. Environ. Manage.* 128, 138–143. doi:10.1016/j.jenvman.2013.05.012
- 756 Liu, Y., Xiao, T., Baveye, P.C., Zhu, J., Ning, Z., 2015. Ecotoxicology and
757 Environmental Safety Potential health risk in areas with high naturally-occurring
758 cadmium background in southwestern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112, 122–
759 131. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.10.022
- 760 Logan, B., Taffs, K.H., 2010. The Burrum River estuary: identifying reference sites for
761 Australian sub-tropical estuarine systems using paleolimnological methods. *J.*
762 *Paleolimnol.* 46, 613–622. doi:10.1007/s10933-010-9480-y
- 763 Marins, R., Filho, F.P., Maia, S., 2004. Total mercury distribution as a proxy of urban
764 and industrial pollution along the brazilian coast. *Quim. Nova* 27, 763–770.
- 765 Mashiatullah, A., Chaudhary, M.Z., Ahmad, N., Javed, T., Ghaffar, A., 2013. Metal
766 pollution and ecological risk assessment in marine sediments of Karachi Coast,
767 Pakistan. *Environ. Monit. Assess.* 185, 1555–65. doi:10.1007/s10661-012-2650-9
- 768 Miguez, V.H., De Almeida Bezerra, M., De Francisco, A.K., Guerrazzi, M.C., De Mello
769 Affonso, P.R.A., 2013. Accumulation of trace metals in two commercially important
770 shrimp species from Camamu Bay, Northeastern Brazil. *Bull. Environ. Contam.*
771 *Toxicol.* 91, 292–297. doi:10.1007/s00128-013-1058-8
- 772 Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K.C.,
773 2008. PAHs in background soils from Western Europe: influence of atmospheric
774 deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70, 1596–602.
775 doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.010
- 776 Nijboer, R.C., Johnson, R.K., Verdonschot, P.F.M., Sommerhäuser, M., Buffagni, a.,
777 2004. Establishing reference conditions for European streams. *Hydrobiologia* 516,
778 91–105. doi:10.1023/B:HYDR.0000025260.30930.f4
- 779 NLWRA, 2002. Australian Catchment, River and Estuary Assessment. Canberra.
- 780 Nolting, R.F., Ramkema, a., Everaarts, J.M., 1999. The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni
781 and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d'Arguin
782 (Mauritania). *Cont. Shelf Res.* 19, 665–691. doi:10.1016/S0278-4343(98)00109-5
- 783 Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Argôlo, J.L., Roeser, H.M.P., Rocha, S.R.S., 2002.
784 Estudo mineralógico do sedimento de manguezal da baía de Camamu-Ba. *Rev.*
785 *Esc. Minas* 55, 147–151. doi:10.1590/S0370-44672002000200013
- 786 Paixão, J.F., De Oliveira, O.M.C., Dominguez, J.M.L., Almeida, E.D.S., Correia
787 Carvalho, G., Magalhães, W.F., 2011. Integrated assessment of mangrove

- 788 sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 403–
789 415. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.10.038
- 790 Palumbi, S., 2001. Humans as the world's greatest evolutionary force. *Science* (80-).
791 293, 1786–1791.
- 792 Pardo, I., Gómez-Rodríguez, C., Wasson, J.-G., Owen, R., van de Bund, W., Kelly, M.,
793 Bennett, C., Birk, S., Buffagni, A., Erba, S., Mengin, N., Murray-Bligh, J.,
794 Ofenböeck, G., 2012. The European reference condition concept: A scientific and
795 technical approach to identify minimally-impacted river ecosystems. *Sci. Total*
796 *Environ.* 420, 33–42. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.01.026
- 797 Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: Critical
798 comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16.
799 doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
- 800 Ribeiro, L.F., Eça, G.F., Barros, F., Hatje, V., 2016. Impacts of shrimp farming
801 cultivation cycles on macrobenthic assemblages and chemistry of sediments.
802 *Environ. Pollut.* 211, 307–315. doi:10.1016/j.str.2014.12.012
- 803 Richardson, P.J., Lundholm, J.T., Larson, D.W., 2010. Natural analogues of degraded
804 ecosystems enhance conservation and reconstruction in extreme environments.
805 *Ecol. Appl.* 20, 728–40.
- 806 Rodríguez, J.G., Tueros, I., Borja, A., Belzunce, M.J., Franco, J., Solaun, O., Valencia,
807 V., Zuazo, A., 2006. Maximum likelihood mixture estimation to determine metal
808 background values in estuarine and coastal sediments within the European Water
809 Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 370, 278–293.
810 doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.035
- 811 Rota, E., Perra, G., Focardi, S., 2009. The European lancelet *Branchiostoma*
812 *lanceolatum* (Pallas) as an indicator of environmental quality of Tuscan
813 Archipelago (Western Mediterranean Sea). *Chem. Ecol.* 25, 61–69.
- 814 Sakan, S.M., Dordević, D.S., Manojlović, D.D., 2010. Trace elements as tracers of
815 environmental pollution in the canal sediments (alluvial formation of the Danube
816 River, Serbia). *Environ. Monit. Assess.* 167, 219–33. doi:10.1007/s10661-009-
817 1044-0
- 818 Sari, E., Cagatay, M., 2001. Distributions of heavy metals in the surface sediments of
819 the Gulf of Saros, NE Aegean Sea. *Environ. Int.* 26, 169–173.
- 820 Schiff, K., Weisberg, S., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal
821 enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48,
822 161–176.
- 823 Shang, Z., Ren, J., Tao, L., Wang, X., 2015. Assessment of heavy metals in surface
824 sediments from Gansu section of Yellow River, China. *Environ. Monit. Assess.*
825 187, 79. doi:10.1007/s10661-015-4328-6
- 826 Silva, L.F.B., Tavares, M., Soares-gomes, A., 2008. structure Branchiostoma (
827 Cephalochordata : Population structure of the lancelet Branchiostoma
828 caribaeum (Cephalochordata : Branchiostomidae) in the Baía de Guanabara ,
829 Rio de Janeiro , southeastern Brazil. *Rev. Bras.*
830 *Zool.* 1853, 617–623.
- 831 Soclo, H.H., Garrigues, P.H., Ewald, M., 2000. Origin of Polycyclic Aromatic
832 Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments : Case Studies in Cotonou (
833 Benin) and Aquitaine (France). *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387–396.
- 834 Soto-Jiménez, M., Páez-Osuna, F., 2001. Distribution and Normalization of Heavy
835 Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán
836 Harbor (SE Gulf of California). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 53, 259–274.

- 837 doi:10.1006/ecss.2000.0814
- 838 Staszak, L. a., Armitage, A.R., 2013. Evaluating Salt Marsh Restoration Success with
839 an Index of Ecosystem Integrity. *J. Coast. Res.* 287, 410–418.
840 doi:10.2112/JCOASTRES-D-12-00075.1
- 841 Tang, L., Tang, X., Zhu, Y., Zheng, M., Miao, Q., 2005. Contamination of polycyclic
842 aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing , China 31, 822–828.
843 doi:10.1016/j.envint.2005.05.031
- 844 Taylor, P., Cripps, G.C., 2006. Hydrocarbons in the Antarctic Marine Environment :
845 Monitoring and Background MONITORING AND BACKGROUND 37–41.
846 doi:10.1080/03067319408026204
- 847 Veinott, G., Perron-Cashman, S., Robin Anderson, M., 2001. Baseline Metal
848 Concentrations in Coastal Labrador Sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 187–192.
849 doi:10.1016/S0025-326X(00)00141-7
- 850 Vincent, C., Heinrich, H., 2002. Guidance on typology, reference conditions and
851 classification systems for transitional and coastal waters, in: *Water Directors.* pp.
852 1–121.
- 853 Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of
854 tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a
855 tropical bay. *Mar. Chem.* 121, 67–79. doi:10.1016/j.marchem.2010.03.005
- 856 Wagener, A.D.L.R., Carreira, R.S., Hamacher, C., Scofield, A.D.L., Farias, C.O.,
857 Cordeiro, L.G.M.S., Luz, L.G., Baêta, A.P., Kalas, F. a, 2011. Hydrocarbon
858 composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in
859 northeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1877–82.
860 doi:10.1016/j.marpolbul.2011.06.006
- 861 Wagener, A.D.L.R., Meniconi, M.D.F.G., Hamacher, C., Farias, C.O., da Silva, G.C.,
862 Gabardo, I.T., Scofield, A.D.L., 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically
863 contaminated bay: the challenge of source assignment. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 284–
864 94. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.11.018
- 865 Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *J. Chromatogr. A* 843,
866 369–411. doi:10.1016/S0021-9673(99)00120-X
- 867 Webster, L., Fryer, R.J., Dalgarno, E.J., Megginson, C., Moffat, C.F., Box, P.O., Road,
868 V., Ab, U.K., 2001. The polycyclic aromatic hydrocarbon and geochemical
869 biomarker composition of sediments from voes and coastal areas in the Shetland
870 and Orkney Islands 591–601. doi:10.1039/b106408h
- 871 Weng, N., Wang, W.-X., 2014. Variations of trace metals in two estuarine environments
872 with contrasting pollution histories. *Sci. Total Environ.* 485-486, 604–14.
873 doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.110
- 874 Yu, S., Wu, Q., Li, Q., Gao, J., Lin, Q., Ma, J., Xu, Q., Wu, S., 2014. Anthropogenic
875 land uses elevate metal levels in stream water in an urbanizing watershed. *Sci.*
876 *Total Environ.* 488-489, 61–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.061
- 877 Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D., Sylvestre, S.,
878 2002. PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as
879 indicators of PAH source and composition 33, 489–515.
- 880 Zhou, G., Sun, B., Zeng, D., Wei, H., Liu, Z., Zhang, B., 2014. Vertical distribution of
881 trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its
882 implication on geochemical background and anthropogenic effects. *J.*
883 *Geochemical Explor.* 139, 53–67. doi:10.1016/j.gexplo.2013.03.007
- 884

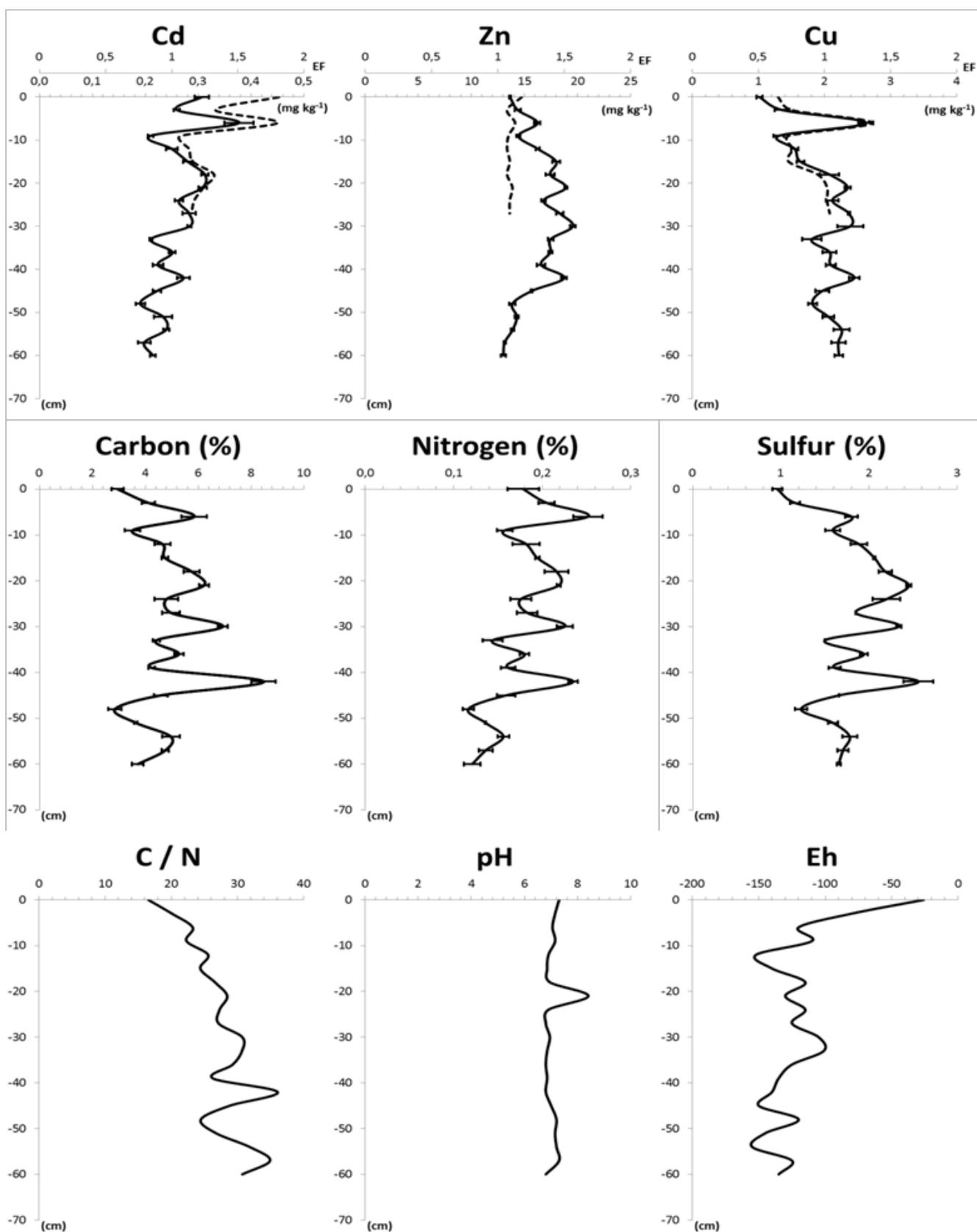


885

886 Figure 1 – Location of sampling points in Camamu Bay, Bahia, Brazil. Sediment core
 887 was collected at station 36.

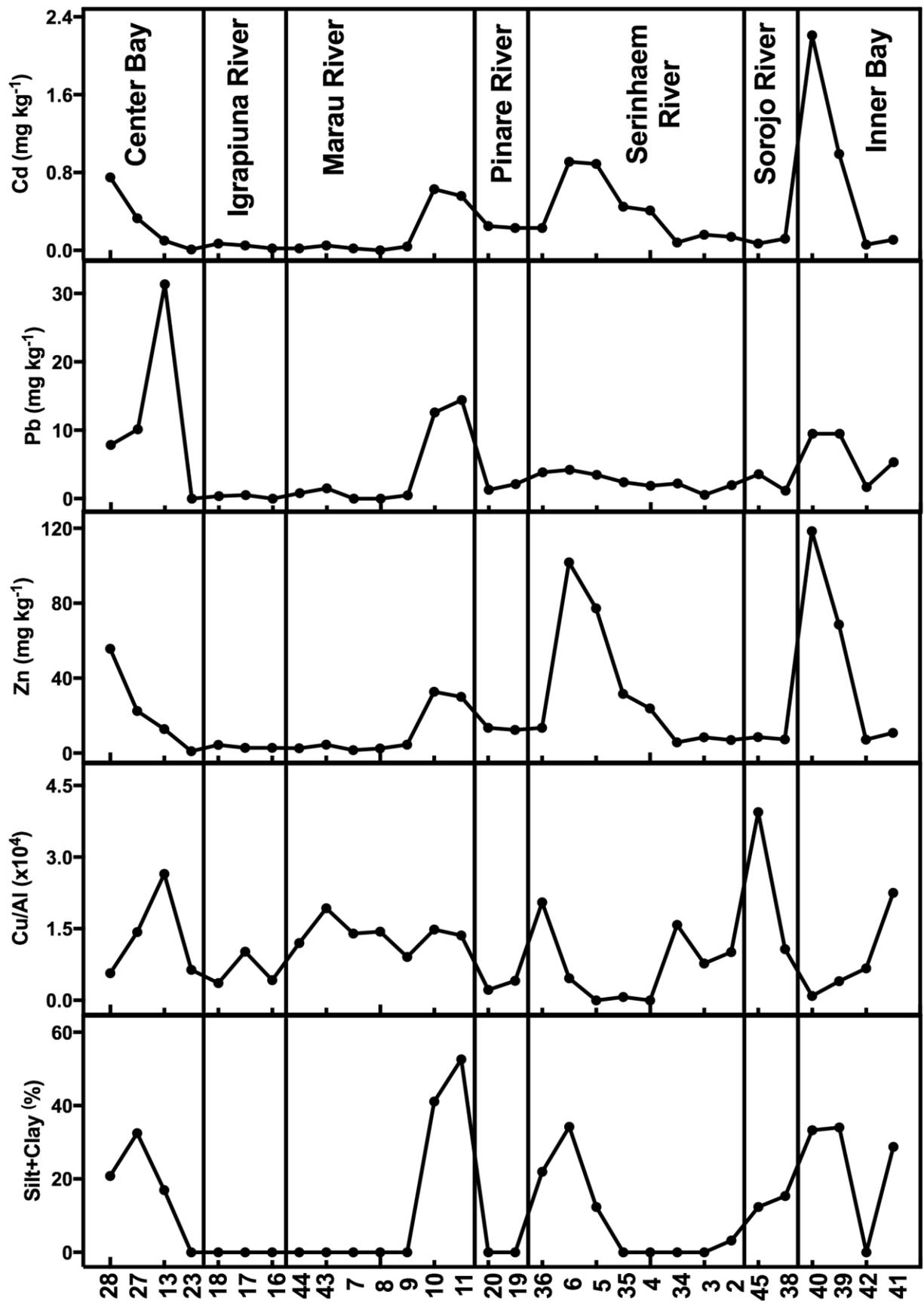
888

889



890

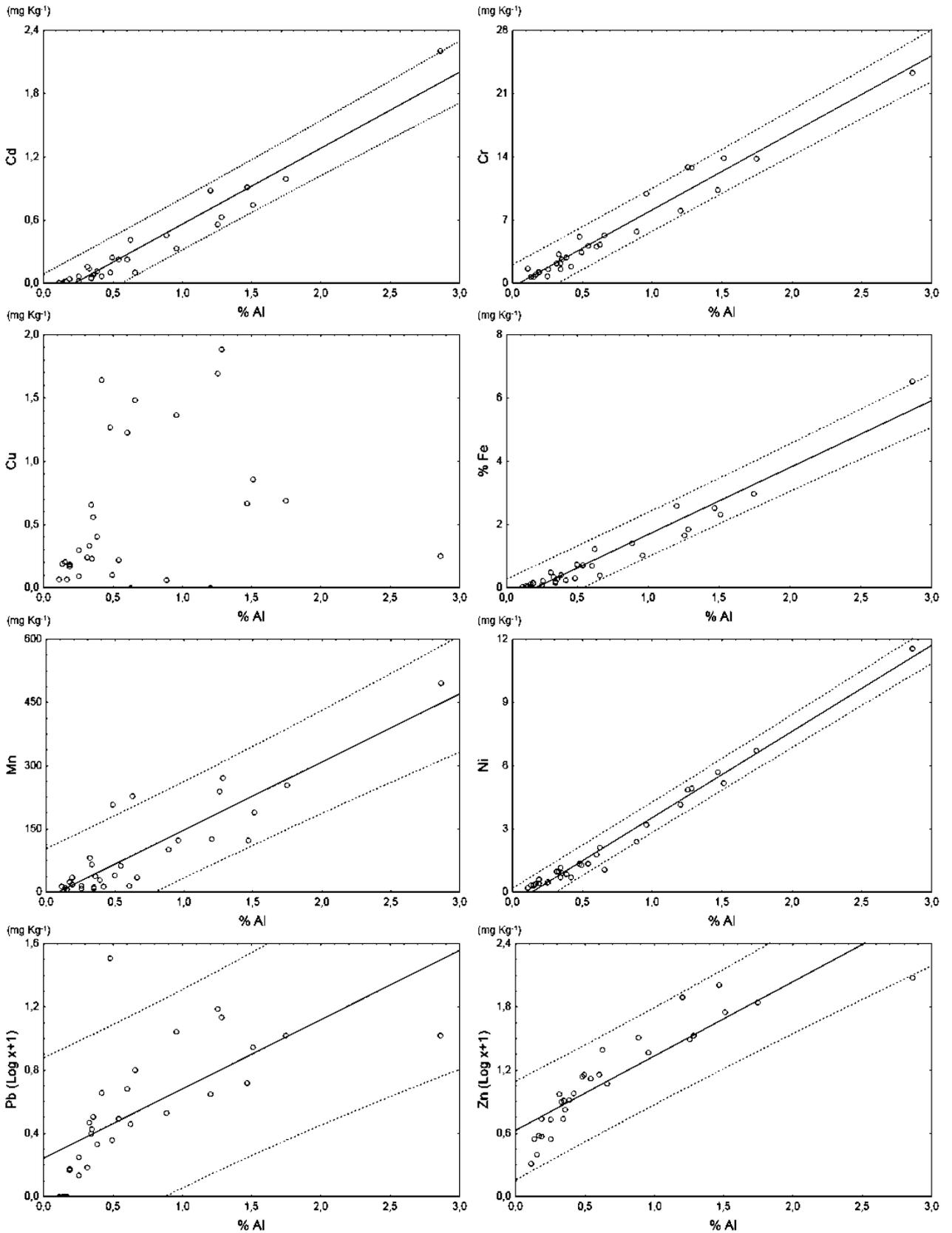
891 Figure 2 – Concentrations of metals (mg kg⁻¹), C_{org} (%), N(%), S(%), pH and Eh in
 892 sediment profile (Station 36, Figure 1). For metals, continuous line represents
 893 concentrations, while dashed line represents enrichment factor.



894
895
896

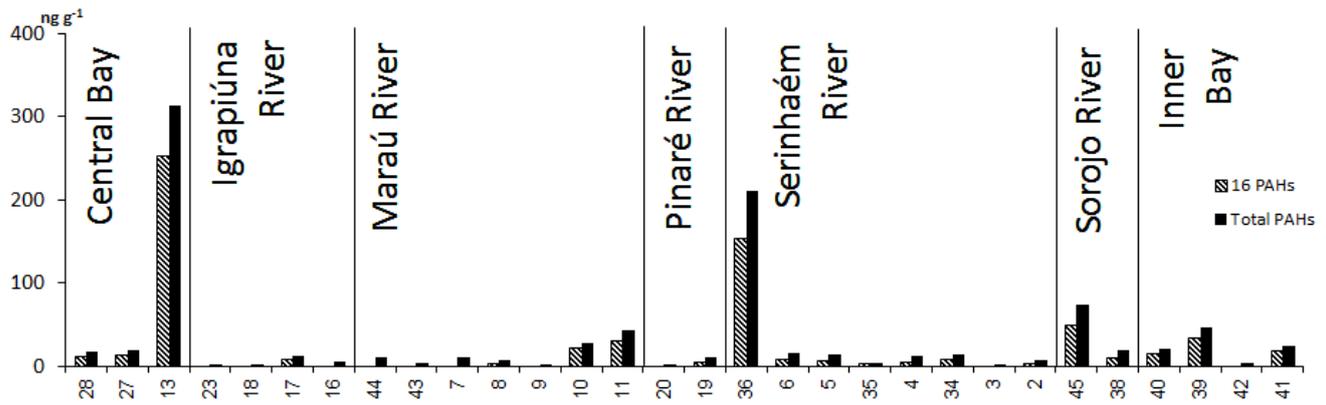
Figure 3 – Concentrations of trace elements, ratio of Cu/Al and contents of fine sediments (silt+clay) along Camamu Bay, Bahia, Brazil.

897



898

899 Figure 4 – Metal-Al plots overlaid with linear regression, where the continuous line is
 900 the best fit, dotted line is 95% prediction interval bound and points represent stations.



901

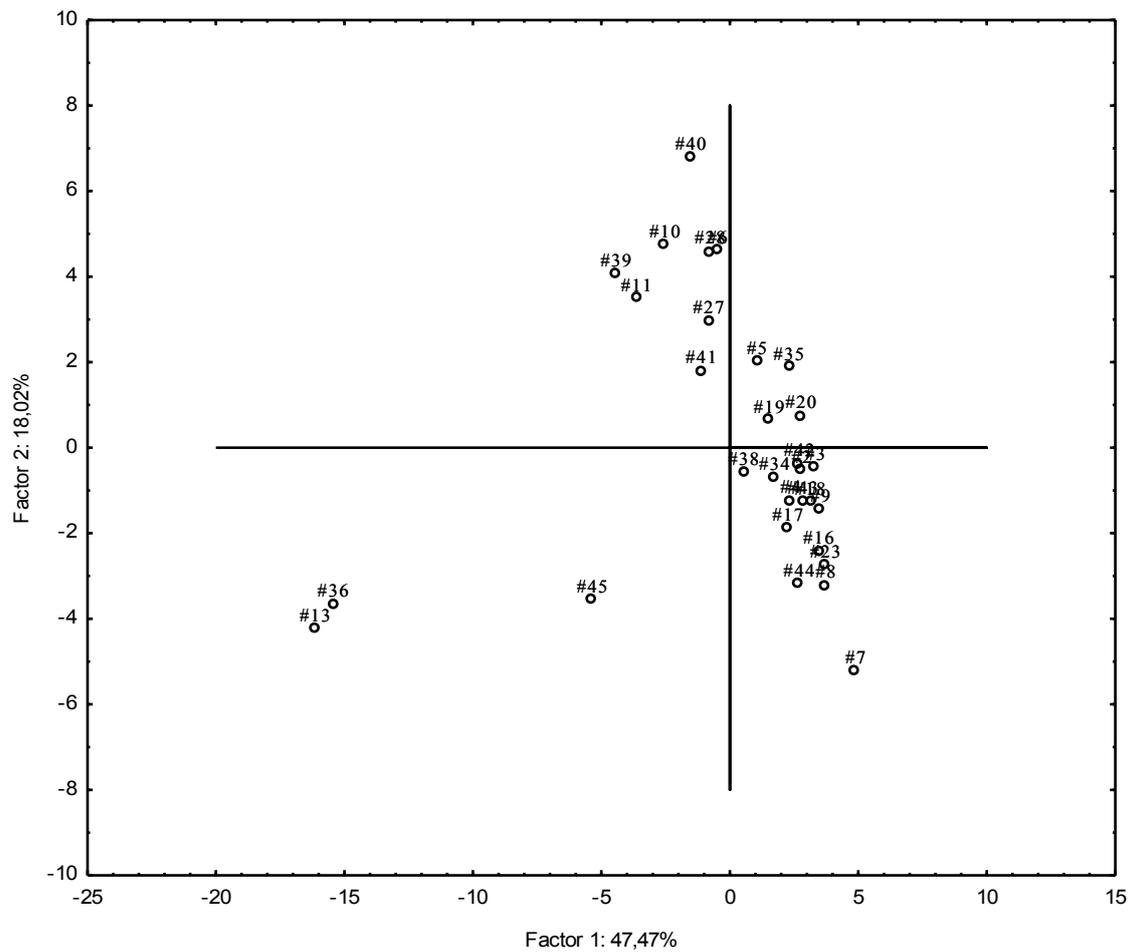
902 Figure 5 – Concentrations (ng g^{-1}) of total PAHs and 16 USEPA PAHs in the CB.

903

904

905

906



907

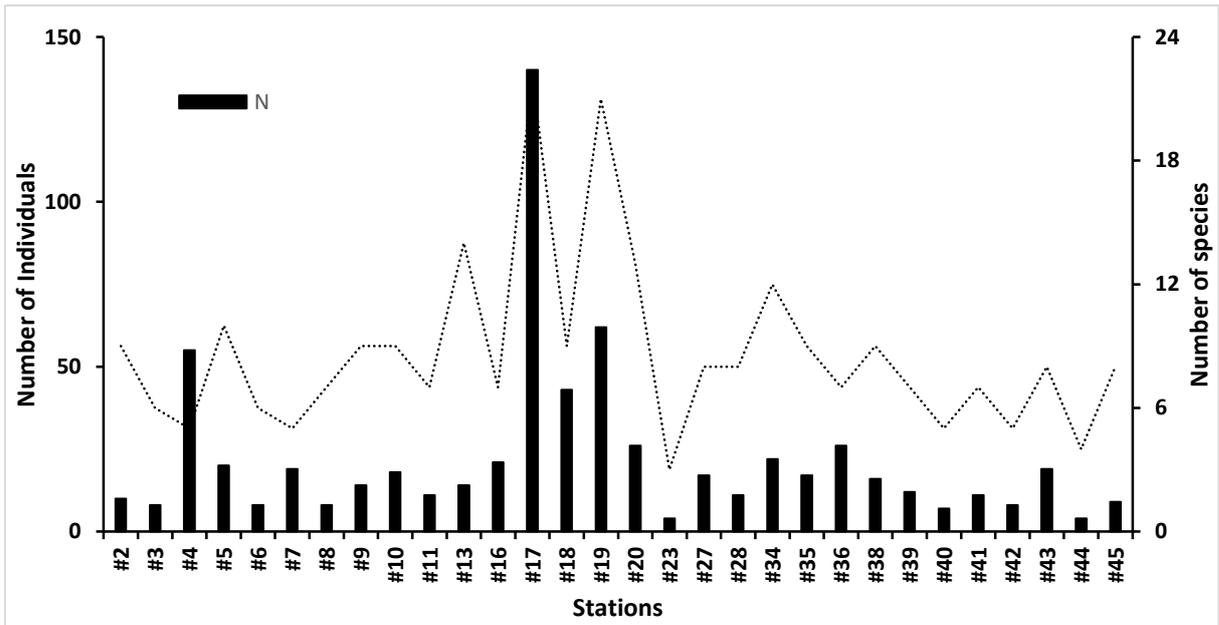
908 Figure 6 – Principal Components Analysis results for the chemistry of superficial
909 sediment.

910

911

912

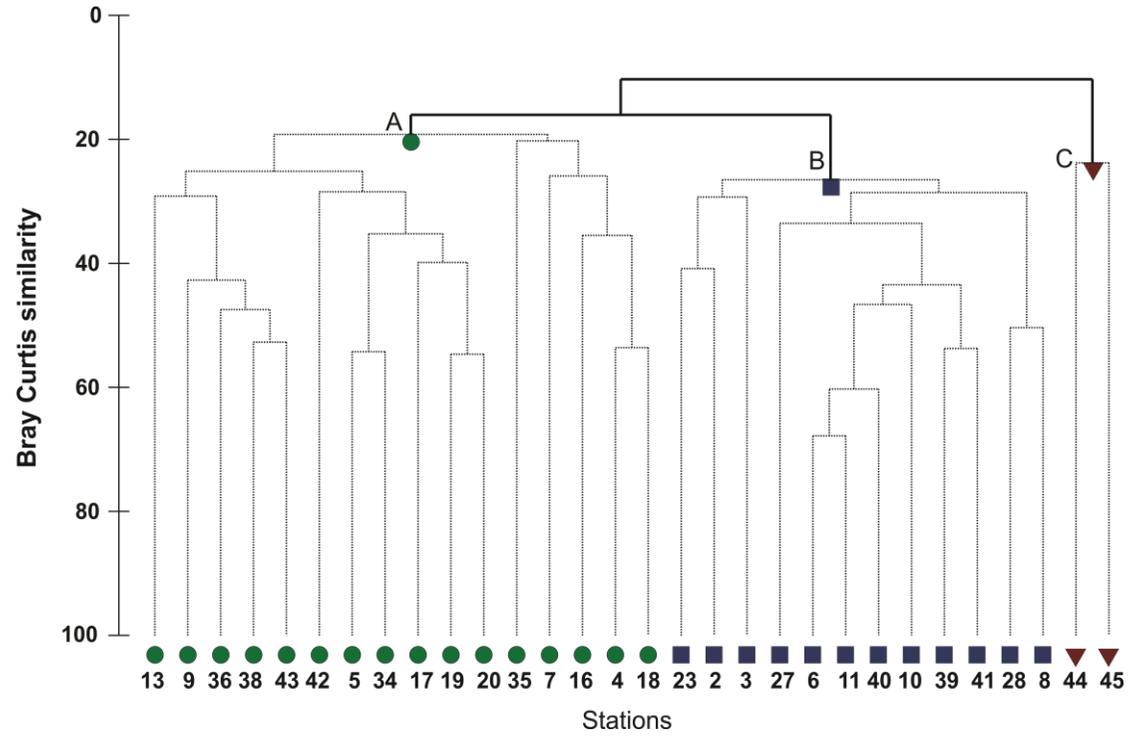
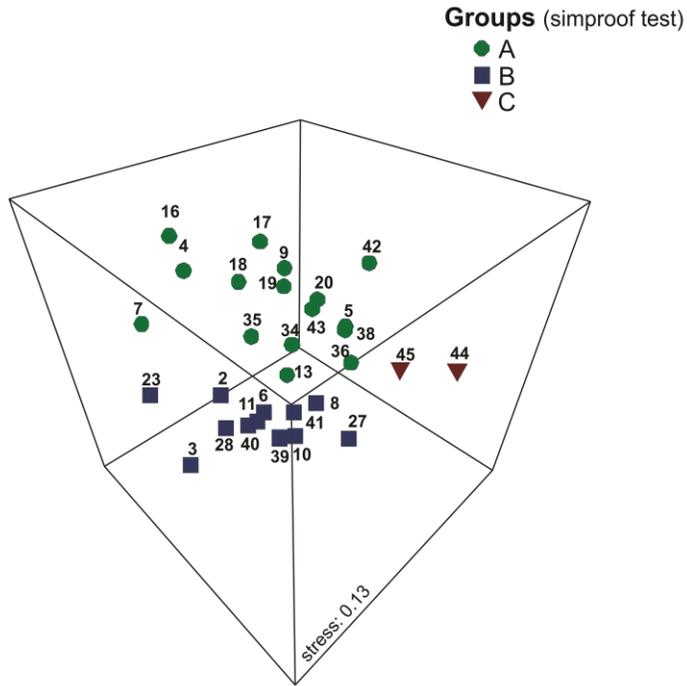
913



914

915 Figure 7. Number of individuals (bars) and number of species (line) for stations
 916 sampled at Camamu Bay, Bahia.

917



918

919 Figure 8. nMDs (left) and cluster analyses (right) for benthic assemblages from Camamu Bay, Bahia (see text for details).

920

921

Table 1 – Regressions analysis between metals and Al showing the N (number of cases), R² (r-squared from linear regression), SD (standard error from the regression model).

Element	N	R²	SD	Regression Equations	Range of concentration
Cd	29	0.92	0.03	Cd = -0.10 + 0.61(Al%)	BD-0.99
Cr	30	0.96	0.31	Cr = -0.39 + 8.53(Al%)	0.69-23.4
Fe	29	0.92	0.07	Fe% = -0.27 + 1.79(Al%)	472-29741
Mn	28	0.88	11.0	Mn = -25.6 + 164.68(Al%)	7.77-497
Ni	30	0.98	0.09	Ni = -0.54 + 4.09(Al%)	0.21-11.6
Pb	29	0.63	0.06	Log Pb = 0.19 + 0.46(Al%)	BD-14.4
Zn	29	0.87	0.05	Log Zn = 0.52 + 0.91(Al%)	1.05-102

BD=Below Detection.

Table 2 – Background values or range concentrations (mg kg⁻¹) for sediments in well-preserved or pristine areas around the world.

Ref	Place	Country	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
This work ¹	Camamu Bay	Brazil	0,01-2.21	0.69-23.4	0.06-1.89	7.77-497	0.21-11.6	0.36-31.4	1.05-118
This work ²	Camamu Bay	Brazil	0.03-0.23	0.31-4.01	0.20-2.12	5.8-42.3	0.43-3.28	0.61-4.88	2.21-15.8
“Natural concentrations” ³	Camamu Bay	Brazil	0.01-2.21	0.69-23.4	-	7.77-497	0.21-11.6	0-14.4	1.05-101
Hatje et al., 2008 ¹	Camamu Bay	Brazil	0.24-10.9	BD-30	BD-2.5	1.5-508	BD-11.2	BD-23.4	Bd-77.5
Oliveira, 2000 ¹	Camamu Bay	Brazil	<1	9-79	6-54	17-671	-	19-588	14-260
Caccia et al., 2003 ¹	Florida Bay	USA	-	2.96-18	0.4-2.03	11.6-62.6	0.28-3.16	0.39-5.34	0.06-3.99
CRA, 2004 ²	Todos os Santos Bay	Brazil	0.02-0.04	33.7-51.1	10.8-22	239-449	-	10.4	55.1-86.1
Abdullah et al., 2014 ¹	Var River	France	-	-	4.9–23.4	-	-	9.5–18.0	21.7–74.2
de Paula et al., 2015 ¹	Parnaíba Delta	Brazil	-	1.5–38	1.5–48	145-1356	-	1.3–28	2.6–31
Carral, 1995 ¹	Galicia estuary	Spain	-	32	28	275	32	53	122
Rodríguez et al., 2006 ¹	Basque coast		0.45	71	64	447	57	66	248
Sabadini-Santos et al., 2009 ^{1,2}	São Francisco estuary	Brazil	-	10-82	1-26	187-257	2-27	4-16	1-57
De Paula and Mozeto, 2001 ^{1,2}	Capivari river	Brazil	-	5-23	4-29	54-342	-	13-53	21-142
Hernández-Crespo and	Lake Albufera	Spain	0.38	-	28.8	346	25.9	25.5	88.6

Martín, 2015 ²									
Jeong et al., 2006 ¹	Inner Masan Bay	Korea	-	35-41	13-27	650-849	15-18	24-27	83-97
Ho et al., 2013 ¹	Cam River	Vietnam		56-110	38-123	533-1012	31-48	56-132	107-272
Apeti and Hartwell, 2015 ¹	Kachemak Bay	USA	0-0,22	59.3-109	20.1-69.4	467-1080	32-56.5	8.3-15.2	74-158
Cobelo-García and Prego, 2003 ^{2*}	Ferrol Ria	Galicia	-	41-92	7-65	-	11-42	17-180	38-250
Sari and Cagatay, 2001 ¹	Gulf of Saros	Turkey	-	-	6-44	-	14-147	2-80	23-154
Birch et al., 2015 ²	NSW estuaries	Australia	-	-	12-26	-	-	9-23	35-107

¹Data from superficial sediment; ²Data from sediment cores; ³Concentration estimated by regression analysis; *Fine sediment (<0,63µm); BD = below detection.

Table 3 – Enrichment factors for the sediment core using Al as the normalizer element.

Depth	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Ni	Zn
0 - 3	1.81	1.27	0.65	1.58	0.79	1.13	0.64	1.18
3 - 6	1.33	1.23	0.75	1.32	0.43	1.11	0.63	1.07
6 - 9	1.80	1.45	1.36	1.68	0.53	1.28	0.91	1.13
9 - 12	1.07	1.10	0.73	1.13	0.47	1.02	0.71	1.08
12 - 15	1.13	1.12	0.76	1.11	0.49	1.06	0.77	1.07
15 - 18	1.16	1.10	0.73	1.09	0.49	1.04	0.77	1.09
18 - 21	1.32	1.14	0.95	1.22	0.49	1.06	0.85	1.07
21 - 24	1.24	1.12	1.02	1.16	0.56	1.12	0.98	1.11
24 - 27	1.17	1.09	1.02	1.16	0.76	1.10	0.96	1.09
27 - 30	1.15	1.06	1.04	1.13	0.95	1.04	0.95	1.09

Table S1 – Concentrations of metals in superficial sediments of Camamu Bay, Bahia.

Stations	Cd mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Fe %	Al %	Mn mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
2	0.14 ± 0.01	3.25 ± 0.07	0.33 ± 0.04	0.35 ± 0.01	0.33 ± 0.01	66.3 ± 1.31	1.00 ± 0.02	1.96 ± 0.04	6.95 ± 0.57
3	0.16 ± 0.02	2.22 ± 0.06	0.24 ± 0.02	0.50 ± 0.02	0.31 ± 0.01	82.3 ± 1.19	1.00 ± 0.04	0.54 ± 0.05	8.39 ± 0.28
4	0.41 ± 0.02	4.29 ± 0.17	BD	1.24 ± 0.07	0.62 ± 0.02	229 ± 14.15	2.13 ± 0.10	1.88 ± 0.09	23.8 ± 1.12
5	0.89 ± 0.01	8.04 ± 0.10	BD	2.59 ± 0.05	1.20 ± 0.01	126 ± 1.75	4.16 ± 0.11	3.46 ± 0.28	77.3 ± 2.00
6	0.91 ± 0.08	10.3 ± 0.61	0.67 ± 0.03	2.53 ± 0.13	1.47 ± 0.07	123 ± 4.95	5.70 ± 0.20	4.22 ± 0.09	102 ± 3.41
7	0.02 ± 0.001	0.74 ± 0.03	0.21 ± 0.01	0.07 ± 0.002	0.15 ± 0.01	7.77 ± 0.20	0.34 ± 0.01	BD	1.54 ± 0.12
8	BD	0.69 ± 0.02	0.19 ± 0.02	0.07 ± 0.002	0.13 ± 0.004	10.5 ± 0.51	0.34 ± 0.02	BD	2.53 ± 0.06
9	0.04 ± 0.002	1.28 ± 0.06	0.17 ± 0.008	0.15 ± 0.01	0.19 ± 0.01	19.1 ± 0.54	0.61 ± 0.06	0.47 ± 0.13	4.54 ± 0.20
10	0.63 ± 0.02	12.8 ± 0.39	1.89 ± 0.02	1.84 ± 0.02	1.28 ± 0.02	271 ± 0.97	4.92 ± 0.09	12.6 ± 0.09	32.7 ± 0.28
11	0.56 ± 0.01	12.9 ± 0.34	1.70 ± 0.01	1.66 ± 0.05	1.25 ± 0.05	239 ± 2.07	4.89 ± 0.10	14.4 ± 0.30	30.0 ± 0.20
13	0.10 ± 0.0001	5.18 ± 0.03	1.27 ± 0.03	0.31 ± 0.002	0.48 ± 0.01	209 ± 1.03	1.35 ± 0.05	31.4 ± 0.10	12.78 ± 0.17
16	0.02 ± 0.0004	1.01 ± 0.06	0.07 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.17 ± 0.02	24.6 ± 0.89	0.40 ± 0.001	BD	2.82 ± 0.19
17	0.05 ± 0.01	1.26 ± 0.02	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.001	0.19 ± 0.01	36.1 ± 0.49	0.44 ± 0.004	0.50 ± 0.04	2.77 ± 0.06
18	0.07 ± 0.004	1.58 ± 0.06	0.09 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.25 ± 0.01	9.32 ± 0.58	0.49 ± 0.02	0.36 ± 0.03	4.39 ± 0.20
19	0.23 ± 0.02	4.15 ± 0.22	0.22 ± 0.01	0.73 ± 0.04	0.54 ± 0.03	63.6 ± 4.06	1.35 ± 0.04	2.11 ± 0.22	12.4 ± 0.87
20	0.25 ± 0.01	3.42 ± 0.14	0.11 ± 0.003	0.75 ± 0.04	0.49 ± 0.02	39.8 ± 1.37	1.30 ± 0.06	1.29 ± 0.12	13.5 ± 0.59
23	0.01 ± 0.001	1.65 ± 0.12	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.003	0.11 ± 0.002	13.7 ± 0.14	0.21 ± 0.02	BD	1.05 ± 0.02
27	0.33 ± 0.01	9.94 ± 0.19	1.37 ± 0.05	1.04 ± 0.03	0.96 ± 0.03	123 ± 0.91	3.21 ± 0.08	10.1 ± 0.09	22.5 ± 0.22
28	0.75 ± 0.02	13.9 ± 0.27	0.86 ± 0.04	2.32 ± 0.04	1.51 ± 0.03	190 ± 1.77	5.19 ± 0.10	7.84 ± 0.32	55.7 ± 0.61
34	0.08 ± 0.001	2.65 ± 0.03	0.56 ± 0.03	0.28 ± 0.003	0.35 ± 0.01	38.3 ± 1.63	0.93 ± 0.01	2.20 ± 0.02	5.76 ± 0.10
35	0.45 ± 0.03	5.74 ± 0.21	0.06 ± 0.01	1.43 ± 0.08	0.88 ± 0.04	102 ± 3.96	2.40 ± 0.01	2.39 ± 0.19	31.7 ± 1.19
36	0.23 ± 0.02	4.07 ± 0.16	1.23 ± 0.12	0.70 ± 0.01	0.60 ± 0.01	15.5 ± 0.11	1.78 ± 0.06	3.84 ± 0.08	13.5 ± 0.04
38	0.12 ± 0.01	2.86 ± 0.30	0.41 ± 0.03	0.41 ± 0.02	0.38 ± 0.04	29.9 ± 3.12	0.87 ± 0.04	1.16 ± 0.07	7.35 ± 0.36
39	0.99 ± 0.04	13.8 ± 0.71	0.69 ± 0.03	2.97 ± 0.13	1.74 ± 0.04	254 ± 3.02	6.73 ± 0.12	9.48 ± 0.03	68.7 ± 0.37
40	2.21 ± 0.11	23.4 ± 1.00	0.25 ± 0.05	6.55 ± 0.55	2.86 ± 0.19	497 ± 13.5	11.57 ± 0.39	9.48 ± 0.21	118 ± 3.28
41	0.11 ± 0.01	5.33 ± 0.07	1.48 ± 0.04	0.39 ± 0.002	0.66 ± 0.001	35.3 ± 0.28	1.07 ± 0.11	5.32 ± 0.13	10.8 ± 0.21
42	0.06 ± 0.001	2.26 ± 0.12	0.23 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.34 ± 0.01	13.1 ± 0.12	1.18 ± 0.04	1.69 ± 0.18	7.24 ± 0.15
43	0.005 ± 0.01	1.55 ± 0.17	0.66 ± 0.07	0.17 ± 0.01	0.34 ± 0.02	8.95 ± 0.79	0.71 ± 0.08	1.50 ± 0.09	4.53 ± 0.31
44	0.02 ± 0.002	0.83 ± 0.03	0.30 ± 0.03	0.10 ± 0.003	0.25 ± 0.01	15.8 ± 0.17	0.45 ± 0.02	0.79 ± 0.05	2.56 ± 0.12
45	0.07 ± 0.01	1.90 ± 0.03	1.64 ± 0.06	0.25 ± 0.008	0.42 ± 0.02	13.8 ± 0.29	0.72 ± 0.04	3.57 ± 0.16	8.61 ± 0.64

BD = Below Detection (Quantification limits Cd=0.002 mg kg⁻¹, Cr=0.003 mg kg⁻¹, Cu=0.005 mg kg⁻¹, Fe= 0.03 mg kg⁻¹, Al=0.1 mg kg⁻¹, Mn=0.001 mg kg⁻¹, Ni=0.036 mg kg⁻¹, Pb=0.127 mg kg⁻¹, Zn=0.040 mg kg⁻¹)

Table S4 – Concentrations (ng g⁻¹) and sum of PAHs in CB sediments.

Sample	NAF	2ME_NAF	1ME_NAF	C2_NAF	C3_NAF	C4_NAF	ACENAFT	ACE	FLUOR	C1_FLUOR	C2_FLUOR	C3_FLUO	DBT	C1_DBT	C2_DBT
	Y							R							
2	0.42	BD	BD	1.19	0.67	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.27
3	BD	BD	BD	0.69	0.48	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
4	1.95	0.82	0.39	1.81	1.12	0.40	BD	BD	BD	1.03	BD	BD	BD	BD	0.59
5	0.86	0.56	BD	1.44	0.70	BD	0.28	BD	BD	0.34	0.72	BD	BD	0.26	0.47
6	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.26	BD	BD	BD	0.34	BD	BD	BD	BD
7	1.46	1.92	1.66	4.06	1.62	0.38	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	-0.03	BD
8	1.47	0.76	0.31	1.13	0.92	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
9	0.43	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
10	BD	BD	BD	0.49	0.41	BD	0.39	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.26
11	0.74	0.37	BD	0.99	0.67	0.51	0.36	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
13	BD	0.45	0.36	1.58	0.66	BD	1.98	0.40	0.69	BD	BD	BD	0.42	0.31	BD
16	0.63	0.40	BD	0.68	0.63	BD	BD	BD	BD	0.30	BD	BD	BD	BD	0.43
17	0.29	0.47	BD	1.15	0.62	BD	0.34	BD	BD	BD	0.56	BD	BD	BD	BD
18	BD	BD	BD	0.48	0.37	BD	BD	BD	BD	BD	0.74	BD	BD	BD	BD
19	BD	BD	BD	0.41	BD	0.60	BD	BD	BD	BD	0.29	BD	BD	BD	0.29
20	0.28	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
23	BD	BD	BD	0.72	0.45	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
27	0.88	BD	BD	0.41	0.26	0.41	0.29	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
28	0.38	BD	BD	0.26	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
34	BD	0.26	0.35	1.30	0.38	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
35	BD	BD	BD	BD	0.47	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
36	0.26	BD	0.18	1.01	BD	0.35	1.29	BD	0.38	0.64	0.97	1.89	0.61	0.61	0.86
38	0.40	BD	BD	0.93	0.69	0.35	0.33	BD	BD	BD	0.61	BD	BD	BD	0.53
39	1.19	BD	BD	0.87	0.41	0.52	0.58	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.37
40	BD	BD	BD	0.97	0.27	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
41	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
42	0.60	BD	BD	0.65	0.32	BD	BD	BD	BD	0.43	BD	BD	BD	BD	BD
43	0.54	BD	BD	1.45	0.60	BD	BD	BD	BD	BD	1.00	BD	BD	BD	BD
44	1.23	0.68	0.31	1.86	1.25	0.62	BD	BD	BD	0.52	BD	BD	BD	0.36	0.65
45	0.74	0.30	BD	1.79	1.15	0.87	0.75	BD	BD	0.76	3.95	BD	BD	0.34	1.01

BD = Below Detection (<0.26)

Table S4 (continuation) – Concentrations (ng g⁻¹) and sum of PAHs in CB sediments.

Sample	FEN	C1_FEN	C2_FEN	C3_FEN	C4_FEN	ANT	FLUOR		C1_PIR	C2_PIR	Bz(a)A		C1_CRI	C2_CRI	Bz(b)FL	Bz(k)FL
							AN	PIR			NT	CRIS				
2	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.37	BD	0.37	BD	1.97	BD	BD	BD	0.35	0.28
3	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
4	0.36	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	3.71	BD	BD	BD	BD	BD
5	0.51	BD	0.96	BD	BD	BD	0.92	0.52	0.48	BD	1.59	BD	BD	BD	0.62	0.32
6	BD	BD	0.44	0.34	BD	BD	1.33	1.08	0.60	BD	0.82	0.82	0.32	BD	1.27	0.60
7	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
8	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.35	BD	1.64	BD	BD	BD	BD	BD
9	BD	BD	0.63	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
10	0.37	BD	BD	0.45	BD	0.42	2.32	1.74	1.06	BD	1.64	1.29	0.61	0.35	3.64	1.59
11	0.93	0.68	BD	0.84	BD	1.05	4.64	3.86	2.94	BD	4.90	2.16	1.17	BD	3.88	1.91
13	9.73	3.70	2.76	1.69	BD	6.06	36.2	31.1	10.9	4.67	25.3	22.3	5.34	1.73	34.6	13.0
16	BD	BD	0.84	BD	BD	BD	BD	BD	0.29	BD	0.79	BD	BD	BD	BD	BD
17	0.47	0.39	0.49	BD	BD	BD	1.21	0.91	0.47	BD	0.64	0.37	BD	BD	0.98	0.55
18	BD	0.58	0.54	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
19	BD	0.34	0.94	BD	BD	BD	0.92	0.74	1.08	BD	0.36	0.34	BD	BD	0.75	0.46
20	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.26	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.37	BD
23	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
27	0.27	0.61	0.78	0.47	BD	0.43	1.68	1.34	1.14	BD	1.11	1.09	0.51	BD	1.89	0.77
28	0.31	0.45	BD	BD	BD	BD	1.48	0.96	0.88	0.51	1.33	1.08	0.65	BD	2.01	0.85
34	0.26	0.33	0.57	BD	BD	BD	2.05	1.11	0.61	BD	0.61	0.66	BD	BD	1.22	0.67
35	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.27	BD	0.35	BD	0.96	BD	BD	BD	0.37	BD
36	10.3	5.05	4.58	2.03	1.12	2.37	27.8	21.8	10.2	3.72	15.9	13.3	5.94	2.41	19.6	9.19
38	0.28	BD	0.67	0.64	BD	BD	1.64	1.06	1.31	BD	0.67	0.95	0.29	BD	2.15	0.85
39	0.95	1.06	1.26	0.73	BD	0.97	5.04	4.15	2.58	BD	3.05	2.68	1.06	0.41	3.60	1.89
40	0.62	0.41	0.54	0.40	BD	0.55	2.62	1.87	1.37	BD	1.53	1.37	0.38	BD	1.88	0.99
41	BD	0.38	0.80	BD	BD	BD	2.38	1.55	0.94	0.57	1.99	1.61	0.60	BD	3.04	1.14
42	0.43	0.56	BD	BD	BD	BD	0.30	BD	0.28	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
43	BD	0.45	0.41	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD
44	0.43	0.91	BD	0.34	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.77	BD	BD	BD	BD	BD
45	0.75	0.44	BD	2.70	BD	1.03	6.38	5.72	4.41	BD	6.53	3.27	1.79	1.03	6.05	3.30

BD = Below Detection (<0.26)

Table S4 (continuation) – Concentrations (ng g⁻¹) and sum of PAHs in CB sediments.

Sample	Bz(e)PIR	Bz(a)PIR	Perylene	Indeno(123-cd)PIR	DBz(ah)ANT	Bz(ghi)PERIL	16 PHA	Total PHA
2	BD	BD	BD	BD	BD	0.42	4	6.31
3	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	1.17
4	1.64	BD	BD	BD	BD	BD	6	13.0
5	BD	0.59	0.58	0.59	BD	0.61	7	13.9
6	BD	1.04	5.20	1.02	BD	0.93		16.4
7	BD	BD	BD	BD	BD	BD	1	11.1
8	BD	BD	BD	BD	BD	BD	3	6.56
9	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0	1.06
10	1.28	3.16	0.62	2.90	0.82	2.34	23	28.1
11	2.03	2.91	0.46	2.13	0.66	1.71	32	42.5
13	17.7	28.7	5.33	21.4	3.99	18.7	254	313
16	BD	BD	BD	BD	BD	BD	1	4.99
17	BD	0.84	BD	0.95	BD	0.85	8	12.6
18	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	2.71
19	BD	0.46	BD	0.60	BD	0.73	5	10.1
20	BD	BD	0.49	0.27	BD	0.28	1	1.95
23	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	2.28
27	0.42	1.66	0.55	1.09	0.56	0.96	14	19.6
28	0.91	1.75	0.60	1.30	0.38	1.19	13	17.3
34	BD	0.94	BD	0.94	BD	0.95	9	13.2
35	BD	0.29	BD	0.51	BD	0.50	3	3.71
36	9.58	14.30	4.41	9.47	1.65	6.53	154	210
38	BD	1.08	0.56	0.93	BD	0.66	11	18.6
39	1.50	4.40	0.92	2.89	0.86	2.01	34	46.0
40	0.34	1.95	0.26	0.93	BD	0.79	15	20.1
41	1.54	2.85	0.69	2.02	0.50	1.72	19	24.3
42	BD	BD	0.51	BD	BD	BD	1	4.08
43	BD	BD	BD	BD	BD	BD	1	4.46
44	BD	BD	BD	BD	BD	BD	2	9.94
45	2.58	5.69	1.94	4.61	1.20	3.14	49	74.2

BD = Below Detection (<0.26)

Table S5 – Correlations for the first two PCs of the principal component analysis.

Variables	Fator 1	Fator 2	Variables	Fator 1	Fator 2	Variables	Fator 1	Fator 2
pH	0,22	-0,06	C2_Naf	-0,07	-0,55	ANT	-0,93	-0,20
Eh	0,26	-0,46	C3_NO	0,15	-0,57	FLUORAN	-0,98	0,00
C (%)	-0,55	0,65	C4_NO	-0,20	-0,14	PIR	-0,98	-0,06
N (%)	-0,50	0,70	ACEN0TY	-0,92	-0,31	C1_PIR	-0,97	-0,06
C/N	-0,45	0,41	ACE	-0,61	-0,26	C2_PIR	-0,86	-0,31
Cd	-0,21	0,84	FLUOR	-0,76	-0,32	Bz(a)ANT	-0,90	-0,12
Cr	-0,41	0,88	C1_FLUOR	-0,22	-0,32	CRIS	-0,99	-0,07
Cu	-0,67	0,23	C2_FLUOR	-0,27	-0,29	C1_CRIS	-0,97	-0,20
Fe	-0,32	0,85	C3_FLUOR	-0,58	-0,22	C2_CRIS	-0,90	-0,37
Al	-0,41	0,85	DBT	-0,80	-0,32	Bz(b)FLUOR	-0,98	0,02
Mn	-0,31	0,75	C1_DBT	-0,58	-0,03	Bz(k)FLUOR	-0,99	-0,10
Ni	-0,34	0,88	C2_DBT	-0,37	-0,36	Bz(e)PIR	-0,94	-0,19
Pb	-0,72	0,57	C3_DBT	-0,32	-0,27	Bz(a)PIR	-0,98	0,03
Zn	-0,35	0,84	FEN	-0,92	-0,27	Perileno	-0,81	-0,04
silt+clay	-0,65	0,59	C1_FEN	-0,87	-0,26	Indeno(123-cd)PIR	-0,97	-0,03
Naf	0,20	-0,24	C2_FEN	-0,79	-0,17	DBz(ah)ANT	-0,93	-0,18
2ME_Naf	0,20	-0,46	C3_FEN	-0,85	-0,23	Bz(ghi)PERIL	-0,96	-0,04
1ME_Naf	0,20	-0,36	C4_FEN	-0,58	-0,22			