Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Metais e Não-Metais em Sedimentos de um Manguezal Não-Poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP)

Décio Luis Semensatto-Jr., Geórgia Christina Labuto Araújo, Rogério Hideki Ferreira

Funio, Joana Santa-Cruz, Dimas Dias-Brito

Pesquisas em Geociências, 34 (2): 25-31, jan./abr., 2008.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19469>

Publicado por

Instituto de Geociências

Portal de Periódicos **UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - jan./abr., 2008.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Metais e Não-Metais em Sedimentos de um Manguezal Não-Poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP)

DÉCIO LUIS SEMENSATTO-JR.¹, GEÓRGIA CHRISTINA LABUTO ARAÚJO², ROGÉRIO
HIDEKI FERREIRA FUNO^{1,3}, JOANA SANTA-CRUZ^{1,4}, DIMAS DIAS-BRITO¹

1.Laboratório de Análises Micropaleontológicas, Microbióticas e de Ambientes, Instituto de Geociências e Ciências Exatas,
Universidade Estadual Paulista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. semensattojr@gmail.com

2.Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Universidade de São Paulo. CEP 03828-000. São Paulo, SP.

3.IBAMA, Gerência Executiva I. CEP 65025-470. São Luís, MA.

4.Fundação de Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica de Santa Catarina. CEP 88030-000, Florianópolis, SC.

(Recebido em 03/07. Aceito para publicação em 03/08)

Abstract - This work aims to assess the spatial distribution and the seasonal behavior of metals, no-metals, physical and chemical variables and provide a pre-impact geochemical scenario from non-polluted mangrove sediments of a transect at the Cardoso Island (Cananéia, São Paulo State, Brazil) extending 340 m long landward. Triplicate samples from eight stations were collected in December 2001 and June 2002. Conductivity, pH, temperature, salinity and dissolved oxygen from the sediment interstitial water were checked in field using a Horiba U-10 probe. Metals and no-metals concentrations were obtained employing an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP OES) Vista-RL-Varian, radial vision. The sediments reflected two distinct intertidal segments: a "lower plain" (LP) and an "upper plain" (UP). The LP, which comprises the first 100 m landward from the bay, is a muddy environment with higher metal concentration and seasonally more stable than the UP. This latter, extending until the upper boundary of the intertidal zone, is a more oxygenated sandy flat with lower metal concentration. The distinct behavior of the geochemistry pattern observed along the transect in December and June is interpreted as associated with seasonal pluviometric fluctuations. The low metal concentrations denote low anthropogenic interference in the area, one of the most well preserved Brazilian coastal regions. It can be used as reference area to comparative studies involving similar ecosystems and, in the future, to check the environmental state of this mangrove flat.

Keywords - geochemistry, sediment, mangrove.

INTRODUÇÃO

Os metais distribuem-se amplamente nos sistemas aquáticos e úmidos. Estão em solução, compõem os minerais, ou ainda estão adsorvidos a partículas orgânicas e inorgânicas (e.g., ácidos húmicos, argilas e óxidos ou hidróxidos de Fe e Mn), podendo acumular-se diretamente nos sedimentos de fundo ou entrar na teia alimentar através de organismos filtradores e detritívoros (Evans *et al.*, 2003). A retenção de metais em zonas estuarinas é processo bem conhecido, o que é determinado pelas condições anaeróbicas geralmente encontradas em seus sedimentos (Förstner, 1983; Sharma *et al.*, 1999; Windom *et al.* 1999; Zwolsman & van Eck, 1999; Li *et al.* 2001; Kamau, 2002, Kehrig *et al.*, 2003), aliadas a outros condicionantes (e.g. granulometria predominantemente fina, pH ácido etc.). Sedimentos de manguezais são tipicamente redutores e agem como "sumidouros" ou "aprisionadores" de metais (Tam & Wong, 1996; Ong Che, 1999; Tam &

Wong, 2000; Saifullah *et al.*, 2002). Muitos estudos indicam que sedimentos finos ricos em matéria orgânica, acumulados sob condições redutoras e anóxicas, podem reduzir os efeitos deletérios potenciais dos metais aos seres vivos, uma vez que dificultam a sua remobilização e disponibilidade (Ong Che, 1999; Saifullah *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2002a, b; Kehrig *et al.*, 2003).

Além da concentração de metais nos sedimentos ser afetada por fatores físicos e químicos, também a cobertura vegetal pode ter um papel importante neste sentido. Ong Che (1999) e Tam & Wong (2000) relatam casos em que a concentração é maior em bancos de lama ou áreas com cobertura vegetal menos desenvolvida. Em locais com vegetação mais desenvolvida, as concentrações podem diminuir devido à absorção pelas plantas e à maior oxigenação dos sedimentos pela ação das raízes, que disponibilizam os metais à biota (Ong Che, 1999).

Izquierdo *et al.* (1997) e Perin *et al.* (1997) afirmam que a determinação da concentração total

dos metais no sedimento não é suficiente para a avaliação da poluição, porque, neste caso, o valor total engloba tanto a fração biodisponível como a fração não biodisponível. Estas frações possuem mobilidade e comportamento químico diferentes e sua determinação demanda distintas metodologias de preparação de amostras para análise.

A falta de dados relativos às concentrações naturais dos metais em sedimentos de manguezais (concentrações de *background*) é um problema observado em todo o mundo (Tam & Wong, 2000). Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a distribuição espacial e o comportamento sazonal de metais e não metais e variáveis físicas e químicas em sedimentos de um manguezal não poluído e oferecer um registro pré-impacto do cenário geoquímico. A área de estudo refere-se a uma transversal na Ilha do Cardoso, em Cananéia (SP), Brasil (Fig. 1). Tal transversal estende-se por 340 m, partindo da margem da Baía de Trapandé (franja do manguezal) até o limite superior da zona de entre-marés, marcada por um desnível de aproximadamente 1,2 m.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a análise dos metais e não-metais, foram coletadas oito amostras em dezembro de 2001 e oito amostras em junho de 2002, nas mesmas estações e referentes aos 3 cm superficiais do sedimento (Fig. 1, IC1 a IC8). As coletas foram realizadas durante o período de baixa-mar, por meio de raspagem da camada superficial do sedimento (cerca de 100 mL de amostra por estação) com auxílio de uma pá plástica, e acondicionadas em frascos de polietileno de boca larga. Em laboratório, logo após a coleta, as amostras foram secas em estufa a 50°C até atingir peso constante, e deste modo preservadas em frascos de polietileno vedados até o momento da análise. Em cada estação, foram obtidos valores de salinidade, oxigênio dissolvido, condutividade, pH e temperatura a partir da água intersticial dos sedimentos e empregando-se sonda multiparamétrica Horiba U-10. No momento da coleta, fez-se no sedimento aberturas com cerca de 5 cm de profundidade e 10 cm de largura e a água intersticial que percolou para o interior de tais aberturas foi analisada.

Para cada amostra, triplicatas de 100 mg de sedimento foram secas em estufa a 60°C. A extração

dos elementos foi realizada empregando-se 2 alíquotas de 2 ml de água régia ($\text{1HNO}_3\text{:3HCl}$) sob aquecimento em banho de areia até a evaporação da mistura extratora. Após a evaporação, os elementos extraídos foram recuperados em 5 ml de HCl e o volume das soluções, elevados para 10 ml com água destilada-desionizada. Tal método extrai a fração de metais associados à matéria orgânica, carbonatos e hidróxidos de Fe e Mn, considerada potencialmente biodisponível (Preda & Cox, 2002; Teódulo *et al.*, 2003). Esta fração também reflete a contribuição antropogênica, eventualmente repassada para o meio aquático por processos de desorção, solubilização e destruição de complexos (Jesus *et al.*, 2004). A seguir, as amostras foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica com plasma induzido (ICP OES) de visão radial, marca Varian, com nebulizador V-Groove. Os elementos determinados foram: Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, V e Zn. Elementos com concentrações abaixo do limite de quantificação do equipamento não foram considerados em análises posteriores.

No Brasil não há legislação federal específica tratando dos limites máximos da concentração de metais admitidos para sedimentos estuarinos. Assim, para efeito de análise, utilizaram-se os limites que servem como referência para a CETESB (CETESB, 2001), estabelecidos na legislação ambiental canadense (Environmental Canada). O limite de referência considerado para avaliação da concentração dos metais nos sedimentos é o Nível de Efeito Provável (NEP), acima do qual as concentrações são altas o suficiente para causar efeitos deletérios sobre os organismos. No presente caso, a legislação brasileira define o NEP apenas para Cd, Cr, Cu e Zn (CETESB, 2001). O Fator de Poluição (FP) – razão que expressa quantas vezes uma concentração está acima do limite legal – é obtido dividindo-se a concentração máxima do metal encontrada na área de estudo pelo respectivo NEP.

O comportamento conjunto das variáveis foi avaliado em uma análise de componentes principais (ACP), a partir de dados previamente centrados e reduzidos. As variáveis utilizadas para a ACP foram Cd, Co, Cr, Cu, Fe, S, oxigênio dissolvido, pH e salinidade. Assim, pôde-se avaliar o sedimento com variáveis que refletiram tanto uma variação espacial (alguns elementos químicos e a concentração de oxigênio dissolvido), como uma variação sazonal

(pH, oxigênio dissolvido e temperatura). Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o software XL-Stat 5.2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De um modo geral, os elementos estão altamente correlacionados entre si e apresentam concentração significativamente maior nas estações IC1, IC2, IC3 e IC4, o que deve estar relacionado à predominância da fração silte-argila nestas amostras (Tab. 1). O FP revela que a concentração de Cr, Cu e Zn está abaixo dos limites estabelecidos pela CETESB, exceto Cd. Neste caso, entretanto, este metal não deve ter sua concentração relacionada à introdução antrópica, já que na região não há

nenhum tipo de atividade conhecida que libere esse metal na água ou no sedimento. Além disso, Funo *et al.* (2005) e Coelho-Jr. (2003) não encontraram efeitos deletérios sobre a microfauna de foraminíferos e sobre o mangue, respectivamente, o que reforça a hipótese de que este metal deve estar presente no sedimento principalmente em sua forma não tóxica. Apenas Ni apresentou concentração abaixo do limite de quantificação para todas as amostras e, portanto, não foi considerado em análises posteriores.

Comparado a outros ambientes estuarinos do Brasil e do mundo, nota-se que a transversal sob análise apresenta concentrações relativamente baixas de metais pesados, exceto para Cd, o que sugere baixo nível de interferência antrópica (Tab. 2). Em consonância com os dados ora apresentados,

Tabela 1 - Concentração de metais e não-metais nos sedimentos superficiais nos períodos de dezembro de 2001 e junho de 2002, na Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). LQ: limite de quantificação. NEP: Nível de Efeito Provável; FP: Fator de Poluição.

Estação	Coleta	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	S	V	Zn
		%	ppm	‰	ppm	ppm	ppm	ppm	%	‰	‰	ppm	ppm	%	ppm	ppm
IC1	Dez/2001	1,54 ± 0,04	19 ± 1	2,8 ± 0,1	27 ± 5	32 ± 9	78 ± 14	11 ± 1	2,20 ± 0,08	4,0 ± 0,1	7,8 ± 0,3	243 ± 9	371 ± 28	1,20 ± 0,04	48 ± 4	35,9 ± 0,5
	Jun/2002	1,47 ± 0,04	19,4 ± 0,6	3,4 ± 0,2	22,5 ± 0,6	30 ± 8	70 ± 4	27 ± 3	2,5 ± 0,1	4,4 ± 0,2	8,4 ± 0,5	282 ± 22	483 ± 28	1,6 ± 0,1	55 ± 13	50 ± 3
IC2	Dez/2001	1,62 ± 0,08	16,8 ± 0,3	3,06 ± 0,08	19 ± 3	34,9 ± 0,1	82 ± 9	14,2 ± 0,5	2,26 ± 0,06	3,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	238 ± 10	384 ± 28	1,74 ± 0,04	57 ± 3	34,4 ± 1,3
	Jun/2002	1,5 ± 0,1	17,5 ± 0,5	3,52 ± 0,09	14 ± 2	24 ± 3	25,2 ± 0,2	< LQ	2,6 ± 0,1	3,8 ± 0,1	7,8 ± 0,2	320 ± 13	437 ± 7	2,37 ± 0,08	53 ± 4	50 ± 4
IC3	Dez/2001	1,5 ± 0,1	15,8 ± 0,6	3,1 ± 0,2	25 ± 3	16 ± 1	88 ± 35	15 ± 4	2,13 ± 0,07	3,6 ± 0,1	7,7 ± 0,3	176 ± 8	390 ± 28	1,7 ± 0,1	53 ± 8	34,9 ± 0,1
	Jun/2002	1,3 ± 0,1	15,0 ± 0,4	2,61 ± 0,05	14 ± 1	30 ± 20	50 ± 4	6,3 ± 0,9	1,97 ± 0,01	3,00 ± 0,04	5,94 ± 0,08	154 ± 5	263 ± 11	1,71 ± 0,02	57 ± 5	39 ± 4
IC4	Dez/2001	1,28 ± 0,06	13,5 ± 0,6	7,0 ± 0,3	18 ± 2	13 ± 3	73 ± 31	2 ± 2	2,03 ± 0,07	3,4 ± 0,1	7,6 ± 0,2	155 ± 7	383 ± 20	2,21 ± 0,08	52 ± 7	25,7 ± 0,1
	Jun/2002	1,40 ± 0,01	15,1 ± 0,5	3,39 ± 0,07	19 ± 7	11 ± 4	63 ± 8	8 ± 2	2,15 ± 0,07	3,6 ± 0,2	7,3 ± 0,2	104 ± 7	294 ± 8	1,83 ± 0,04	49 ± 12	40,0 ± 0,9
IC5	Dez/2001	0,23 ± 0,01	6,0 ± 0,9	1,20 ± 0,09	12 ± 5	36 ± 4	< LQ	13,4 ± 0,8	0,29 ± 0,02	0,62 ± 0,01	1,26 ± 0,08	31 ± 3	90 ± 17	0,34 ± 0,01	7 ± 7	13 ± 1
	Jun/2002	0,23 ± 0,01	3,2 ± 0,4	1,07 ± 0,06	18 ± 8	25 ± 20	33 ± 3	< LQ	0,32 ± 0,03	0,64 ± 0,04	1,5 ± 0,1	28 ± 1	55 ± 15	0,42 ± 0,03	15 ± 13	10,7 ± 0,7
IC6	Dez/2001	0,16 ± 0,01	5,8 ± 0,2	0,66 ± 0,02	< LQ	26,6 ± 0,4	< LQ	12,7 ± 0,3	0,15 ± 0,01	0,48 ± 0,04	0,84 ± 0,01	17 ± 1	49 ± 7	0,18 ± 0,01	7,2 ± 0,1	9 ± 2
	Jun/2002	0,20 ± 0,02	2,9 ± 0,6	1,10 ± 0,07	9,2 ± 0,6	14 ± 2	27 ± 8	< LQ	0,21 ± 0,01	0,64 ± 0,02	1,36 ± 0,09	10 ± 1	24 ± 16	0,26 ± 0,01	3 ± 5	6 ± 2
IC7	Dez/2001	0,37 ± 0,02	7,9 ± 0,5	2,2 ± 0,1	< LQ	47 ± 3	25 ± 5	18 ± 6	0,43 ± 0,02	1,02 ± 0,04	2,9 ± 0,1	31 ± 2	133 ± 12	0,74 ± 0,04	6 ± 3	16 ± 1
	Jun/2002	0,24 ± 0,00	4,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2	8 ± 1	15 ± 6	33 ± 10	5 ± 3	0,33 ± 0,01	0,56 ± 0,04	1,6 ± 0,2	20 ± 3	50 ± 31	0,54 ± 0,05	18 ± 3	5 ± 1
IC8	Dez/2001	0,11 ± 0,00	5,6 ± 0,5	0,54 ± 0,03	< LQ	43 ± 12	< LQ	10 ± 6	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,43 ± 0,04	16 ± 1	55 ± 8	0,23 ± 0,02	2,1 ± 0,9	11 ± 1
	Jun/2002	0,21 ± 0,00	3,4 ± 0,2	1,29 ± 0,04	30,9 ± 0,9	4 ± 2	33 ± 20	1 ± 1	0,50 ± 0,04	0,35 ± 0,01	1,4 ± 0,1	11 ± 1	47 ± 3	0,66 ± 0,06	16 ± 6	6 ± 3
Dez/2001	Mínimo	0,11 ± 0,00	5,6 ± 0,5	0,54 ± 0,03	< LQ	13 ± 3	< LQ	2 ± 2	0,15 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,43 ± 0,04	16 ± 1	49 ± 7	0,18 ± 0,01	2,1 ± 0,9	9 ± 2
	Máximo	1,62 ± 0,08	19 ± 1	7,1 ± 0,3	27 ± 5	47 ± 3	88 ± 35	18 ± 6	2,26 ± 0,06	4,0 ± 0,1	7,8 ± 0,3	243 ± 9	390 ± 28	2,21 ± 0,08	57 ± 3	35,9 ± 0,5
Jun/2002	Mínimo	0,20 ± 0,02	3,2 ± 0,5	1,07 ± 0,06	8 ± 1	4 ± 2	25,2 ± 0,2	< LQ	0,21 ± 0,01	0,35 ± 0,01	1,36 ± 0,09	11 ± 1	24 ± 16	0,26 ± 0,01	3 ± 5	5 ± 1
	Máximo	1,5 ± 0,1	19,4 ± 0,6	3,52 ± 0,09	30,9 ± 0,9	30 ± 20	70 ± 4	27 ± 3	2,6 ± 0,1	4,4 ± 0,2	8,4 ± 0,5	320 ± 13	483 ± 28	2,37 ± 0,08	57 ± 5	50 ± 3
Geral	Mínimo	0,11 ± 0,00	3,2 ± 0,5	0,54 ± 0,03	< LQ	4 ± 2	< LQ	< LQ	0,15 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,43 ± 0,04	11 ± 1	24 ± 16	0,26 ± 0,01	2,1 ± 0,9	5 ± 1
	Máximo	1,62 ± 0,08	19,4 ± 0,6	7,1 ± 0,3	30,9 ± 0,9	47 ± 3	88 ± 35	27 ± 3	2,26 ± 0,06	4,4 ± 0,2	8,4 ± 0,5	320 ± 13	483 ± 28	2,37 ± 0,08	57 ± 3	50 ± 3
NPE		-	-	-	3,5	-	90	108	-	-	-	-	-	-	-	271
FP	Mínimo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0
	Máximo	-	-	-	8,8	-	0,9	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,2

Tabela 2 - Comparação da concentração de metais no sedimento da Ilha do Cardoso (SP) e outras regiões estuarinas no Brasil e no exterior. LQ: limite de quantificação.

Localidade	Al		Ba		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Mn		V		Zn	
	%		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		%		ppm		ppm		ppm	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
BRASIL																				
Ilha do Cardoso - Cananéia (SP)	0,11	1,62	3,2	19,4	< LQ	30,9	4,4	47,3	< LQ	88,0	< LQ	27,2	0,15	2,26	11,2	320	2,1	57,3	5	50,4
Estuário de Santos - Cubatão (SP) ¹	1,34	4,08	.	.	<0,2	1,6	.	.	.	.	13	109	.	.	.	.	.	.	53	476
Estuário de Santos (SP) ²	.	.	.	.	<0,05	1,7	.	.	6,2	70	4,4	100	.	.	29	1561	.	.	15,5	957
Estuário de São Vicente (SP) ²	.	.	.	.	<0,05	1	.	.	1,7	40	0,68	23	.	.	7,9	458	.	.	7,4	65
Baía de Santos (SP) ³	.	.	.	.	<0,05	0,59	.	.	1,5	26	0,41	19	.	.	7,8	435	.	.	5,2	42
Porto de Niterói (RJ) ³	.	.	.	.	.	.	.	.	75	230	35	1450	.	.	.	.	.	.	115	850
Enseada Jurujuba (RJ) ⁴	.	.	.	.	.	.	.	.	10	223	5	213	0,1	2,13	10	414	.	.	15	337
Delta do Rio São Francisco (SE) ⁵	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,2	23,2	.	.	.	.	.	.	0,7	49,8
EXTERIOR																				
Porto de Rodas (Grécia) ⁶	.	.	.	.	0,03	0,1	.	.	19,4	118	38,3	101	1,42	9,38	138	208	.	.	59	242
Porto de Mitilíni (Grécia) ⁷	1,86	5,26	.	.	0,05	0,5	.	.	44,6	154	9,39	67,6	0,77	2,81	201	360	.	.	38,8	230
Laguna Veneza (Itália) ⁸	.	.	.	.	0,5	70,2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	113	8295
Enseada de San Simón (Espanha) ⁹	3,40	8,00	193	490	1	1,4	1	15	2	61	2	58	0,33	3,6	39	270	5	98	22	161
Estuário Tees (Inglaterra) ¹⁰	.	.	.	.	2,6	9,8	16	56	36	577	25	262	.	.	.	.	.	.	65	777
Estuário do Rio Pearl (China) ¹¹	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	18,5	50,2	.	.	.	.	.	.	57,4	187
Laguna Madre (EUA) ¹²	0,50	4,14	155	757	<1,2	2,7	.	.	<1,5	35,4	<0,60	18,5	0,07	1,7	9,7	150	<0,6	52,5	4,11	69,8
Laguna Indian River (EUA) ¹³	0,15	5,66	.	.	<0,01	0,75	0,6	6,3	5,1	104	0,6	206	0,14	4,26	30	446	0,8	75	2,6	277
Laguna La Paz (México) ¹⁴	.	.	.	.	1,96	5,73	.	.	.	.	2,5	30,4	.	.	.	.	.	.	2,7	125
Enseada de Port-Reitz (Quênia) ¹⁵	.	.	.	.	nd	9,3	.	.	.	.	2,3	156	0,0	0,0	.	.	.	.	8,8	340
Manguezais de Hong Kong (China) ¹⁶	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1,1	41,2	.	.	34	223	.	.	16,6	147
Baía de Moreton (Austrália) pré-industrial ¹⁷	0,53	1,47	.	.	<0,4	0,6	<1,2	5	7	72	1	12	0,11	11,72	<0,1	103	6	171	23	56
Baía de Moreton (Austrália) recente ¹⁷	0,10	1,47	.	.	<0,4	0,4	<1,2	11	2	24	<0,5	13	0,22	3,27	4	397	2	65	15	118

Matos (2002); ²CETESB (2001); ³Vilela et al. (2004); ⁴Baptista-Neto et al. (2000); ⁵Semensatto-Jr. (2006); ⁶Angelidis & Aloupi (1995); ⁷Aloupi & Angelidis (2001); ⁸Bellucci et al. (2002); ⁹Evans et al. (2003); Jones & Turki (1997); ¹¹Li et al. (2001); ¹²Sharma et al. (1999); ¹³Trocine & Trefry (1996); ¹⁴Shumilin et al. (2001); ¹⁵Kamau (2002); ¹⁶Tam & Wong (1995); ¹⁷Preda & Cox (2002).

Machado et al. (2002) reporta que o Cd foi o metal encontrado com a maior concentração média em ostras de mangue (*Crassostrea brasiliiana*) coletadas no estuário de Cananéia, embora a concentração estivesse abaixo do limite máximo permitido pela Portaria ANVISA 685/1998, referente aos níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos; além de Cd, os autores também analisaram Cu, Hg, Pb e Zn. Em uma classificação em ordem decrescente de concentração para os dados da tabela 2, a concentração de Cd na Ilha do Cardoso só é menor que na Laguna Venezia, Itália. Contudo, nossos dados não permitem inferir seguramente se a alta concentração de Cd nas estações analisadas é natural ou devida a atividades antrópicas. Em relação aos outros metais pesados comumente associados à poluição (Cr, Cu e Zn), as concentrações na Ilha do Cardoso estão entre as menores apresentadas na tabela 2.

Do ponto de vista espacial, temperatura e pH não variaram significativamente ao longo da transversal (Tab. 3). Por outro lado, salinidade, condutividade e oxigênio dissolvido se distribuíram em

gradiente ao longo do perfil, sendo que os valores de salinidade variaram de mixohalinos a doce e os de oxigênio estiveram em níveis anóxicos a sub-óxicos. Do ponto de vista sazonal, as maiores concentrações de oxigênio em dezembro devem estar relacionadas à maior pluviosidade registrada nessa época.

A ACP ilustrada na figura 2 mostra claramente a divisão das estações em dois grupos sazonais. Além disso, a distribuição dos pontos reflete dois domínios: “planície inferior” (PI) e “planície superior” (PS). Tal divisão é coincidente com aquela observada com os estudos da microfauna de foraminíferos (Funio *et al.*, 2005) e da vegetação de mangue (Coelho-Jr., 2003). A PI, que se estende por 100 m a partir da franja do manguezal, caracteriza-se pela predominância de argila e silte; nela, os metais que representam as variáveis de maior peso no agrupamento das amostras, apresentam maior concentração. Tal fato deve estar relacionado ao alto teor de matéria orgânica (Coelho-Jr., 2003) e à alta proporção de argila/silte, às quais os metais frequentemente estão associados ou adsorvidos (Ong

Figura 2 - Análise de Componentes Principais (ACP) com base em variáveis selecionadas.

Tabela 3 - Variáveis medidas *in situ* na água intersticial dos sedimentos no período de dezembro de 2001 e junho de 2002 na Ilha do Cardoso, Cananéia (SP).

Estação	Campanha	Salinidade	pH	O ₂	Condutividade	Temperatura
		‰		mg l ⁻¹	mS m ⁻¹	°C
IC1	Dez/2001	28,2	6,9	1,6	43,4	27
	Jun/2002	27,1	6,8	0,1	41,9	23
IC2	Dez/2001	31,8	6,8	1,6	48,6	28
	Jun/2002	22,4	7,2	0,1	35,3	22
IC3	Dez/2001	26,6	6,8	1,6	41,7	27
	Jun/2002	26,4	7,2	0,1	40,0	23
IC4	Dez/2001	27,4	7,2	1,5	42,0	28
	Jun/2002	25,6	6,8	0,0	39,9	23
IC5	Dez/2001	21,0	7,4	1,7	33,3	26
	Jun/2002	23,0	7,1	0,3	36,0	22
IC6	Dez/2001	24,9	7,2	1,7	39,0	26
	Jun/2002	27,0	6,9	0,4	42,0	22
IC7	Dez/2001	18,1	7,1	1,7	29,0	26
	Jun/2002	17,0	7,1	0,2	28,0	21
IC8	Dez/2001	2,6	7,0	1,9	5,1	26
	Jun/2002	0,1	6,8	0,2	16,0	22

Che, 1999; Saifullah *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2002a, b; Preda & Cox, 2002; Kehrig *et al.*, 2003). Este segmento parece ser mais estável do ponto de vista sazonal, visto que a posição de suas estações no gráfico da ACP variou menos que as do segmento superior. A PS, que se estende dos 100 m até o limite superior da zona entre-marés, é dominada por sedimentos arenosos, um pouco mais aerados, e possui uma baixa concentração de metais.

Para dezembro, a distinção entre as duas planícies foi mais clara, em que a salinidade e a concentração de elementos químicos, notadamente Cr, Co, Fe e S, foram as variáveis que exerceram maior influência para o agrupamento das amostras. Em junho, a concentração de metais tendeu a aumentar em todas as estações; Cd, Fe e Cu, aliados à salinidade, passaram a exercer maior influência na distribuição das estações no gráfico da ACP. Embora as duas planícies tenham sido bem divididas em junho, a menor variação dos valores salinidade, pH e concentração do Cr entre as estações nesse período denotam uma menor heterogeneidade ao longo da transversal, comparada à registrada no mês de dezembro. A maior pluviosidade e o maior escoamento superficial neste último mês são considerados aqui os fatores desencadeantes da maior diferenciação das planícies nesta época.

CONCLUSÕES

Os elementos abióticos levantados ao longo da transversal refletem dois domínios distintos, denominados “planície inferior” e “planície superior”. Estes dois segmentos apresentam comportamentos sazonais diferentes entre si, condicionados por conjugações distintas entre as variáveis levantadas. A planície inferior, lamosa, possui maior concentração de metais que a planície superior, que é arenosa.

Os resultados obtidos representam um registro pré-impacto do cenário geoquímico em manguezal da Ilha do Cardoso, no extremo sul do litoral paulista, uma das áreas mais bem preservadas da faixa costeira do país. As concentrações de metais denotam baixa interferência antrópica e constituem uma referência para estudos comparativos envolvendo ecossistemas similares ou para o diagnóstico da própria área caso ela seja, no futuro, alvo de algum acidente ou poluição.

Agradecimentos - Ao Dr. Clemente Coelho-Jr. (BIOMA/USP), pelo constante incentivo e apoio na realização deste trabalho. Agradecemos também à Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira (Embrapa - Pecuária Sudeste) e ao Prof. Dr. Antonio Camargo e Carlos Sanches (IB/UNESP). Este trabalho foi desenvolvido com auxílio financeiro do Programa de Formação de Recursos

REFERÊNCIAS

- Aloupi, M. & Angelidis, M.O. 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the Island of Lesvos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, **113**: 211-219.
- Angelidis, M.O. & Aloupi, M. 1995. Metals in sediments of Rhodes Harbour, Greece. **Marine Pollution Bulletin**, **31**(4-12): 273-276.
- Baptista-Neto, J.A.; Smith, B.J. & McAllister, J.J. 2000. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, **109**: 1-9.
- Bellucci, L.G.; Frignani, M.; Paolucci, D. & Ravanelli, M. 2002. Distribution of heavy metal in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. **The Science of the Total Environment**, **295**: 35-49.
- Coelho-Jr. C. 2003. **Ecologia de manguezais: zonação e dinâmica da cobertura vegetal em gradientes ambientais**. São Paulo. 166 p. Tese de Doutorado em Oceanografia Biológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- CETESB. 2001. **Sistema estuarino de Santos e São Vicente**. São Paulo, 141 p.
- Evans, G.; Howarth, R.J. & Nombela, M.A. 2003. Metals in sediments of the Ensenada de San Simón (inner Ría de Vigo), Galicia, NW Spain. **Applied Geochemistry**, **18**: 973-996.
- Förstner, U. 1983. Assessment of Metal Pollution in Rivers and Estuaries. In: Thornton, I. (ed.) **Applied Environmental Geochemistry**. London, Academic Press. p. 305-423.
- Funo, R.H.F.; Semensatto-Jr., D. L. & Dias-Brito, D. 2005. Sucessão de associações de foraminíferos em perfil num manguezal ao norte da Ilha do Cardoso, Cananéia-SP, Brasil. In: CONGRESSO DA ABEQUA (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO), 10., 2005, Guarapari, ES. **Boletim de Resumos**, São Paulo, Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, p. 166.
- Izquierdo, C.; Usero, J. & Gracia, I. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern atlantic coast of Spain. **Marine Pollution Bulletin**, **34**(2): 123-128.
- Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F. & Zandonade, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Química Nova**, **27**(3): 378-386.
- Jones, B. & Turki, A. 1997. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from Tees Estuary, North-East England. **Marine Pollution Bulletin**, **34**(10): 768-779.
- Kamau, J.N. 2002. Heavy metal distribution and enrichment at Port-Reitz Creek, Mombassa. **Western Indian Ocean Journal of Marine Science**, **1**(1): 65-70.
- Kehrig, H.A.; Pinto, F.N.; Moreira, I. & Malm, O. 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. **Organic Chemistry**, **34**: 661-669.
- Li, X.; Shen, Z.; Wai, O.W.H. & Li, Y.S. 2001. Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the Pearl River Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, **42**(3): 215-223.
- Machado, I.C.; Maio, F.D.; Kira, C.S. & Carvalho, M.F.H. 2002. Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliana* do estuário de Cananéia-SP, Brasil. **Revista do Instituto Adolpho Lutz**, **61**(1): 13-18.
- Machado, W.; Silva-Filho, E.V.; Oliveira, R.R. & Lacerda, L.D. 2002a. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, **44**: 1277-1280.
- Machado, W.; Moscatelli, M.; Resende, L.G. & Lacerda, L.D. 2002b. Mercury, zinc, copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. **Environmental Pollution**, **120**: 455-461.
- Matos, R.H.R. 2002. **Abundância e ecologia alimentar de Ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos - Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento**. Rio Claro, 87 p. Tese de Doutorado em Zoologia, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista.
- Ong Che, R.G. 1999. Concentration of 7 heavy metals in sediments and mangrove root samples from Mai Po, Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, **39**(1-12): 269-279.
- Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Wagener, A.R.; Hamacher, C. & Scotto, S. 1997. A five-year study on the heavy-metal pollution of the Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation by means of geochemical speciation. **Water Research**, **31**(12): 3017-3028.
- Preda, M. & Cox, M.E. 2002. Trace metal occurrence and distribution in sediments and mangroves, Pumicestone region, southeast Queensland, Austrália. **Environmental International**, **28**: 433-449.
- Saifullah, S.M.; Khan, S.H. & Ismail, S. 2002. Distribution of nickel in a polluted mangrove habitat of the Indus Delta. **Marine Pollution Bulletin**, **44**: 570-576.
- Semensatto-Jr., D.L. 2006. **O sistema estuarino do delta do Rio São Francisco-SE: análise ambiental com base no estudo de foraminíferos e tecamebas**. Rio Claro, 205 p. Tese de Doutorado em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista.
- Sharma, V.R.; Rhudy, K.B.; Koenig, R. & Vazquez, G.F. 1999. Metals in sediments of the upper Laguna Madre. **Marine Pollution Bulletin**, **38**(12): 1221-1226.
- Shumilin, E.; Páez-Osuna, F.; Green-Ruiz, C.; Sapozhnikov, D.; Rodríguez-Meza, G. & Godínez-Orta, L. 2001. Arsenic, antimony, selenium and other trace elements in sediments of the La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, **42**(3): 174-178.
- Tam, N.F.Y. & Wong, Y.S. 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, **31**(4-12): 254-261.
- Tam, N.F.Y. & Wong, Y.S. 1996. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. **Environmental Pollution**, **94**(3): 283-291.
- Tam, N.F.Y. & Wong, Y.S. 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**, **110**: 195-205.
- Teódulo, M.J.R.; Lima, E.S.; Neumann, V.H.M.L.; Leite, P.R.B. & Santos, M.R.L. 2003. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**, **13**: 23-34.
- Trocine, R.P. & Trefry, J.H. 1996. Metal concentrations in sediment, water and clams from the Indian River Lagoon, Florida. **Marine Pollution Bulletin**, **32**(10): 754-759.
- Vilela, C.G.; Batista, D.S.; Baptista-Neto, J.A.; Caprez, M. & McAllister, J.J. 2004. Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niterói Harbor (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, **76**(1): 161-171.
- Windom, H.L.; Niencheski, L.F. & Smith-Jr., R.G. 1999. Biogeochemistry of nutrient and trace metals in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, **48**: 113-123.
- Zwolsman, J.J.G. & van Eck, G.T. 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. **Marine Geochemistry**, **66**: 91-111.