

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE
ECOSSISTEMAS**

**RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS
OS SANTOS**

LUCAS DE SOUZA ALVES

CRUZ DAS ALMAS - BAHIA

SETEMBRO - 2021

RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

LUCAS DE SOUZA ALVES

Engenheiro Agrônomo

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Bahia, 2019

Dissertação submetida ao Colegiado do Curso do Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE ANTONIO GONZAGA SANTOS

COORIENTADORA: PROF. DR^a MARCELA REBOUÇAS BOMFIM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
MESTRADO EM SOLOS E QUALIDADE DE ECOSSISTEMAS
CRUZ DAS ALMAS - BAHIA - 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

A474r

Alves, Lucas de Souza.

Risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos: distribuição espacial e disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos / Lucas de Souza Alves._ Cruz das Almas, BA, 2021.

55f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas, Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Antonio Gonzaga Santos.

Coorientadora: Prof. Dra. Marcela Rebouças Bomfim.

1.Manguezais – Metais – Elementos traços. 2.Manguezais – Degradação ambiental. 3.Solos – Análise. I.Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas.

CDD: 502.7

Ficha elaborada pela Biblioteca Universitária de Cruz das Almas - UFRB. Responsável pela Elaboração –Antonio Marcos Sarmiento das Chagas (Bibliotecário - CRB5 / 1615). Os dados para Catalogação foram enviados pelo usuário via formulário eletrônico.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

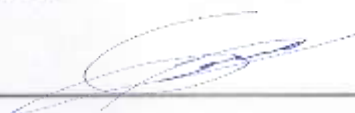
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE ECOSISTEMAS

COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE LUCAS DE SOUZA ALVES



Prof. Dr. Jorge Antonio Gonzaga Santos
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB
(Orientador)



Prof. Dr. Thomas Vicent Gloaguen
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia _ UFRB
(Orientador)



Drª. Sarah Adriana Rocha Soares
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Dissertação homologada pelo Colegiado do Curso de Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas em _____, conferindo o Grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas em _____

Aos meus Avós Manoel (In Memoriam) e Tereza, minha mãe Delza e ao meu pai José Nilton pelo apoio, confiança e amor que sempre me dedicaram.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo amor, apoio e compreensão em todo o momento nesta fase da minha vida.

Ao Prof. Dr. Jorge Antonio Gonzaga Santos e a Prof. Dra. Marcela Rebouças Bomfim, por toda dedicação, amizade, confiança e orientação durante a graduação, e também no desenvolvimento desta dissertação.

A pós-doutoranda Marys pela amizade, dedicação e orientação durante as atividades laboratoriais que foram essenciais para que eu chegasse até esse momento.

A toda equipe do laboratório de metais traços, pela ajuda nas coletas das amostras, análises de laboratório e nos momentos de diversão que estivemos juntos.

À Universidade Federal do Recôncavo da Bahia e a todos os professores do programa de Solos e Qualidade de Ecossistemas pelos ensinamentos que foram cruciais para que chegasse até aqui.

Aos amigos, Andressa, Raísa, Welder, Paula, Silmara, Claudinéia e Belle pelo apoio, carinho e amizade.

Aos meus familiares em especial tia Carminha, tia Raimunda, Lane, Rose, Lita, Leide, Mariane, Isabelle, Marilene, muito obrigado por fazerem parte da minha vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através do projeto “Desenvolvimento do Índice de Qualidade das Florestas de manguezais na Baía de Todos Santos” nº 441389/2017-1.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu mais sincero muito obrigado!

SUMÁRIO

ABSTRACT	9
INTRODUÇÃO GERAL	10
REFERÊNCIAS	13
CAPÍTULO ÚNICO ¹	16
INTRODUÇÃO	19
MATERIAIS E MÉTODOS	21
ÁREA DE ESTUDO	21
AMOSTRAGEM E BENEFICIAMENTO DE AMOSTRAS	23
PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	23
FRACIONAMENTO QUÍMICO DOS EPTS	23
ÍNDICE DO POTENCIAL RISCO ECOLÓGICO	24
ANÁLISE ESTATÍSTICA	25
RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS DE MANGUEZAIS	26
DISTRIBUIÇÃO DOS EPTS NOS SOLOS DE MANGUEZAIS	28
FRACIONAMENTO QUÍMICOS DOS EPTS DOS MANGUEZAIS DA BTS	32
ÍNDICES GEOQUÍMICOS E POTENCIAL DE RISCO ECOLÓGICO	41
CONCLUSÕES	47

RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Autor: Lucas de Souza Alves

Orientador: Jorge Antonio Gonzaga Santos

Coorientador: Marcela Rebouças Bomfim

RESUMO: A Baía de Todos os Santos (BTS) concentra florestas de manguezais, que recebem o aporte de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) advindos de atividades antrópicas, que afeta negativamente esses ecossistemas. Por isso, esse estudo objetivou avaliar as concentrações dos EPTs (As, Cd, Zn, Cr, Cu, Pb e Ni), a disponibilidade a disponibilidade poluentes inorgânicos nos solos dos manguezais de Penha (PNA), Pitinga (PTG), Rio São Paulo (RSP) e Ilha de Maré (ILM). As amostras foram coletadas nas camadas superficiais (0-5 cm) e subsuperficiais (10-20 cm) nos bosques de franja (BF) e bacia (BB). Os solos coletados foram caracterizados para pH e Eh, concentração pseudototal de metais e fracionamento químico. De posse dos resultados, os solos independentemente do bosque, local e profundidade foram considerados anóxicos ($Eh < 100\text{mV}$), e o pH reduz cerca de 0,02 unidades a cada mV de Eh. As concentrações pseudototais de Cr, Ni e Zn foram abaixo do TEL. Em contrapartida o Cd está acima dos limites orientadores do TEL nos manguezais de PNA (2,44 - 3,27 mg kg^{-1}) e PTG (1,22 - 1,86 mg kg^{-1}), Cu e Pb no PNA (39,37 - 41,45 mg kg^{-1} e 47,94 - 58,27 mg kg^{-1} respectivamente) e As (7,02 mg kg^{-1}) em ILM. Os fatores de contaminação foram altos para Pb e Zn (ILM) e Pb (PNA). ILM apresentou contaminação global alta no BF (10-20 cm), enquanto as demais áreas apresentaram contaminação considerável. Os manguezais de ILM, PNA e PTG estão sendo impactadas de forma expressiva pelas atividades humanas.

Palavras-chave: Poluente Inorgânicos, metais tóxicos, biodisponibilidade.

ECOLOGICAL RISK OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN MANGROVE SOILS IN TODOS OS SANTOS BAY

Author: Lucas de Souza Alves

Adviser: Jorge Antonio Gonzaga Santos

Co-Advisor: Marcela Rebouças Bomfim

ABSTRACT: The Todos os Santos Bay (BTS) concentrates mangrove forests, which receive the input of potentially toxic elements (EPTs) from human activities, which negatively affect these ecosystems. Therefore, this study aimed to evaluate the concentrations of EPTs (As, Cd, Zn, Cr, Cu, Pb and Ni), the availability and availability of inorganic pollutants in the soils of the mangroves of Penha (PNA), Pitinga (PTG), Rio São Paulo (RSP) and Ilha de Maré (ILM). Samples were collected in the surface (0-5 cm) and subsurface (10-20 cm) layers in the fringe (BF) and basin (BB) forests. The collected soils were characterized for pH and Eh, pseudototal concentration of metals and chemical fractionation. Based on the results, the soils, regardless of the forest, location and depth, were considered anoxic ($Eh < 100\text{mV}$), and the pH reduced by about 0.02 units for each mV of Eh. The pseudototal concentrations of Cr, Ni and Zn were below the TEL. On the other hand, Cd is above the TEL guideline limits in PNA mangroves (2.44 - 3.27 mg kg⁻¹) and PTG (1.22 - 1.86 mg kg⁻¹), Cu and Pb in PNA (39.37 - 41.45 mg kg⁻¹ and 47.94 - 58.27 mg kg⁻¹ respectively) and As (7.02 mg kg⁻¹) in ILM. Contamination factors were high for Pb and Zn (ILM) and Pb (PNA). ILM showed high global contamination in the BF (10-20 cm), while the other areas showed considerable contamination. The ILM, PNA and PTG mangroves are being significantly impacted by human activities.

Key-words: Inorganic Pollutant, toxic metals, bioavailability.

INTRODUÇÃO GERAL

Os manguezais são ecossistemas situados nas zonas costeiras, em regiões tropicais e subtropicais, e funcionam como principal barreira de proteção contra inundações e erosão (MENÉNDEZ et al., 2020). Os manguezais são ricos em matéria orgânica, resultante do acúmulo e sequestro de carbono tanto pela biomassa quanto pelo solo. Apresentam uma elevada capacidade produtiva e é o habitat de inúmeras espécies que geram fonte de renda e subsistência para às comunidades que vivem no seu entorno (FAO, 2004; SPALDING et al., 2010).

As florestas de mangue são influenciadas por fatores topográficos, geológicos, oceanográficos que condicionam a duração e frequência das marés, e como resultado, esses condicionantes afetam o teor de sais, o potencial de oxirredução e a disponibilidade de nutrientes no solo, mantendo um aporte nutricional para o desenvolvimento das espécies ali presentes (REEF; FELLER; LOVELOCK, 2010).

As atividades antrópicas para gerar bens e serviços têm afetado significativamente os ecossistemas de manguezais. Os resíduos gerados pelas atividades industriais, agrícolas, petrolíferas, minerárias e os resíduos domésticos estão entre os que mais adicionam poluentes e contaminantes aos ambientes costeiros (SUNDARAMANICKAM et al., 2016).

A construção de portos pode causar mudanças drásticas na dinâmica espacial dos manguezais, seja pelo desmatamento direto das florestas, salinização e sedimentação (PELAGE et al., 2019), além de ser uma porta de entrada para os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) pelo transporte de materiais de origem química. Os pólos petrolíferos e petroquímicos podem incorporar poluentes nas zonas costeiras, tendo em vista que o petróleo bruto contém EPTs e outros compostos com potencial poluidor como os hidrocarbonetos (ONYENA, et al., 2020).

Por apresentar riscos à saúde humana e aos organismos, ss EPTs estão entre os principais poluentes associados aos manguezais. O arsênio tem sido associado à efeitos cancerígenos e sistêmicos em humanos (KAUR; SHARMA; KAUR, 2019). O chumbo está associado com disfunções no sistema nervoso tanto em crianças quanto em adultos, alterando assim as funções cognitivas das pessoas afetadas pela exposição (WANI; ARA; AHMAD 2015) e o cádmio ao

câncer de pulmão, faringe e rins (GENCHI et al., 2020). O cromo pode causar estresse oxidativo, danos celulares, cromossômicos e no DNA e mutagênese (DESMARIAS; COSTA, 2019), e o excesso de cobre causar reações adversas, desde tonturas, disfunção hepática, até alterações neurológicas (TAYLOR et al., 2020).

Tendo em vista toda a problemática sobre os EPTs nos ambientes, o conhecimento da sua toxicidade e disponibilidade são essenciais para obter informações sobre o comportamento desses elementos no meio. O Fracionamento químico trata-se de uma análise química que determina as formas físico-químicas individuais do elemento em cada fração em que o EPT está ligado, que somadas formam sua concentração total em uma dada amostra ambiental (SARKAR et al., 2014). Esse método tem sido utilizado como uma importante ferramenta em estudos de monitoramento ambiental, toxicidade e mobilidade dos EPTs em solos e sedimentos de manguezal (HU et al., 2021).

O método de fracionamento químico BCR tem ganhado destaque, por otimizar e reduzir o número de etapas de extração dos EPTs nas frações aos quais estão ligadas, principalmente para análise desses contaminantes em solos e sedimentos de manguezal (ELTURK et al., 2018; HU et al., 2021; THANH-NHO et al., 2019). O resultado do fracionamento químico tem sido utilizado na avaliação do grau de poluição ou contaminação causados pelos EPTs e para cálculos de índices geoquímicos (fatores de contaminação e os índices de poluição, geo-acumulação, potencial risco ecológico em matrizes como sedimentos, água, solos) que permitem avaliar seus possíveis efeitos na comunidade biótica (HAKANSON, 1980; SILVA et al., 2017; TIAN et al., 2017; YUAN et al., 2014).

Os EPTs são comumente encontrados em sedimentos e solos em baixas concentrações, ou em níveis tóxicos devido atividades antrópicas. Neste caso, apresentam grande capacidade de degradação de ecossistema como o de mangue (BRITO et al., 2020).

A avaliação de matrizes ambientais utilizando o fracionamento químico é uma forma de prever o risco potencial dos contaminantes, e a partir daí, desenvolver estratégias de avaliação de ecossistemas como o de manguezais, e de criação de planos de gestão integradas das zonas costeiras, para prevenir

impactos negativos e para mitigar os efeitos presentes nas florestas de manguezais decorrentes de atividades antropogênicas.

Esse estudo tem como objetivo determinar a distribuição espacial, disponibilidade e o risco ecológico de EPTs (As, Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, Ni) presentes bosques de franja e de bacia dos manguezais da bacia do Rio Subaé (Penha e Pitinga) e na bacia do Rio São Paulo (Rio São Paulo e Ilha de Maré) situados no entorno da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

REFERÊNCIAS

- ALMAHASHEER, H. High levels of heavy metals in Western Arabian Gulf mangrove soils. **Molecular biology reports**, v. 46, n. 2, p. 1585-1592, 2019.
- BRITO, G. B. et al. Evaluation of the bioavailability of potentially toxic metals in surface sediments collected from a tropical river near an urban area. **Marine pollution bulletin**, v. 156, p. 111215, 2020.
- CARVALHO, R. A. A.; MARTINS, P. C. Caracterização da atividade de carcinicultura no vale do rio Açu, Rio Grande do Norte, Brasil. **Holos**, v. 2, p. 96-107, 2017.
- DESMARIAS, T. L.; COSTA, M. Mechanisms of chromium-induced toxicity. **Current opinion in toxicology**, v. 14, p. 1-7, 2019.
- ELTURK, M. et al. Evaluation of heavy metals and environmental risk assessment in the Mangrove Forest of Kuala Selangor estuary, Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 1–9, 1 nov. 2018.
- FAO Status and trends in mangrove area extent worldwide, Forest Resources Assessment Working Paper, 2004, vol. 063 pg. 287.
- GENCHI, G. et al. The effects of cadmium toxicity. **International journal of environmental research and public health**, v. 17, n. 11, p. 3782, 2020.
- HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.
- HU, B. et al. Study of soil physicochemical properties and heavy metals of a mangrove restoration wetland. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, p. 125965, 2021.
- JIANG, R. et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment in the Maowei sea mangrove, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, p. 111816, 2020.
- KAUR, R.; SHARMA, S.; KAUR, H. Heavy metals toxicity and the environment. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, SP1, p. 247-249, 2019.

- MENÉNDEZ, P. et al. The global flood protection benefits of mangroves. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.
- ONYENA, A. P.; SAM, K. A review of the threat of oil exploitation to mangrove ecosystem: Insights from Niger Delta, Nigeria. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. 961, 2020.
- PELAGE, L. et al. Coastal land use in Northeast Brazil: mangrove coverage evolution over three decades. **Tropical Conservation Science**, v. 12, 2019.
- REEF, R.; FELLER, I. C.; LOVELOCK, C. E. Nutrition of mangroves. **Tree physiology**, v. 30, n. 9, p. 1148-1160, 2010.
- SARKAR, S. K. et al. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments. **Environmental Risk Assessment of Soil Contamination**, 2014.
- SILVA, G. S. DA et al. Persistence and mobility of metals in an estuarine environment 25 years after closure of a lead smelter, Bahia State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p. 12, 2017.
- SILVA-JÚNIOR, J. J. et al. A carcinicultura nos manguezais do nordeste brasileiro: problemáticas socioambientais nas comunidades tradicionais. **Revista Movimentos Sociais e Dinâmicas Espaciais**, Recife, Volume 9, (70-84), 2020.
- SPALDING, M. **World atlas of mangroves**. Routledge, 2010.
- SUNDARAMANICKAM, A. et al. Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 186-195, 2016.
- TAYLOR, A. A. et al. Critical review of exposure and effects: Implications for setting regulatory health criteria for ingested copper. **Environmental management**, v. 65, n. 1, p. 131-159, 2020.
- THANH-NHO, N. et al. Bioaccumulation of some trace elements in tropical mangrove plants and snails (Can Gio, Vietnam). **Environmental Pollution**, v. 248, p. 635–645, 2019.

TIAN, K. et al. Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China.

Ecological Indicators, v. 72, p. 510–520, 1 jan. 2017.

YUAN, G. L. et al. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 136, p. 40–47, 1 jan. 2014.

WANI, A. L.; ARA A.; USMANI, J. A. Lead toxicity: a review. **Interdisciplinary toxicology**, v. 8, n. 2, p. 55, 2015.

CAPÍTULO ÚNICO¹

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAIA DE TODOS OS SANTOS

¹Artigo a ser ajustado para submissão ao Comitê Editorial do periódico científico Chemosphere.

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

RESUMO

O presente estudo objetivou determinar a distribuição espacial, disponibilidade e risco ecológico de EPTs em solos de manguezais situados no entorno da BTS. Para tanto, foram amostrados solos de mangue nos bosques de franja e de bacia dos manguezais ILM, PTG, PNA, RSP, nas profundidades de 0-5 cm e 10-20 cm. As amostras foram caracterizadas para pH, Eh e fracionamento químico de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e As. Os solos dos bosques são anóxicos de reação moderadamente ácida (RSP, PNA, PTG) a levemente alcalina (ILM). As concentrações máximas e mínimas dos EPTs para o BF foram: As (<LD - 7,02 mg kg⁻¹), Cd (<LD - 2,82 mg kg⁻¹), Cr (8,17 - 33,31 mg kg⁻¹), Cu (14,33 - 41,45 mg kg⁻¹), Ni (2,39 - 15,90 mg kg⁻¹), Pb (3,90 - 53,95 mg kg⁻¹), Zn (12,38 - 82,40 mg kg⁻¹) e para o BB: As (<LD - 2,49 mg kg⁻¹), Cd (<LD - 3,27 mg kg⁻¹), Cr (14,52 - 28,39 mg kg⁻¹), Cu (23,25 - 32,96 mg kg⁻¹), Ni (5,49 - 14,23 mg kg⁻¹), Pb (6,03 - 58,27 mg kg⁻¹), Zn (20,02 - 77,46 mg kg⁻¹). As concentrações pseudototais de EPTs diferiram espacialmente entre bosques nos manguezais de ILM (As, Cr, Cu, Pb e Zn), PNA (Cd, Cu, Pb e Zn) PTG (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e RSP (Zn), e foram diferentes com a profundidade amostrada para de ILM (As, Pb e Zn), PNA (Cd e Pb), PTG (Ni). Com relação ao fracionamento químico, os EPTS As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr e Zn foram encontrados nas frações F1, F2 e F3 que são mais disponíveis para a biota dos manguezais. Os fatores de contaminação (FC) foram muito altos em ILM para Pb (BF) e Zn (BB), moderado em RSP para Pb (BF e BB) e Zn (BB), muito alto em PNA para Pb (BF e BB), e muito alto em PTG para Pb (BF) e alto para Zn (BF). Os organismos que vivem nos primeiros 0-5 cm dos manguezais no BF da PNA e o BB de ILM são os menos favoráveis para os organismos, enquanto os manguezais do RSP (BF e BB) e PTG (BB) são os que apresentam condições mais favoráveis nessa profundidade. Já para a profundidade de 10-20 cm dos BFs e BBs do RSP e da PNA são os manguezais mais e menos qualidade ecológica, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Toxicidade, mangues, ecossistemas costeiros.

SPATIAL DISTRIBUTION AND ECOLOGICAL RISK OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN MANGROVE SOILS IN TODOS OS SANTOS BAY

ABSTRACT: The present study aimed to determine the spatial distribution, availability and ecological risk of EPTs in mangrove soils located around the BTS. For that, mangrove soils were sampled in the fringe and basin forests of the ILM, PTG, PNA, RSP mangroves, at depths of 0-5 cm and 10-20 cm. The samples were characterized for pH and Eh, pseudototal concentration and chemical fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and As. Forest soils are anoxic with moderately acidic reaction (RSP, PNA, PTG) to slightly alkaline (ILM). The maximum and minimum concentrations of EPTs for BF were: As (<LD - 7.02 mg kg⁻¹), Cd (<LD - 2.82 mg kg⁻¹), Cr (8.17 - 33.31 mg kg⁻¹), Cu (14.33 - 41.45 mg kg⁻¹), Ni (2.39 - 15.90 mg kg⁻¹), Pb (3.90 - 53.95 mg kg⁻¹), Zn (12.38 - 82.40 mg kg⁻¹) and for BB: As (<LD - 2.49 mg kg⁻¹), Cd (<LD - 3.27 mg kg⁻¹), Cr (14 .52 - 28.39 mg kg⁻¹), Cu (23.25 - 32.96 mg kg⁻¹), Ni (5.49 - 14.23 mg kg⁻¹), Pb (6.03 - 58, 27 mg kg⁻¹), Zn (20.02 - 77.46 mg kg⁻¹). Pseudototal concentrations of EPTs differed spatially between forests in ILM (As, Cr, Cu, Pb and Zn), PNA (Cd, Cu, Pb and Zn) PTG (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) mangroves and RSP (Zn). The concentration of EPTs were different with the depth sampled for ILM (As, Pb and Zn), PNA (Cd and Pb) PTG (Ni). Regarding chemical fractionation, EPTS As, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr and Zn were found in fractions F1, F2 and F3 that are more available to the mangrove biota. Contamination factors (FC) were very high in ILM for Pb (BF) and Zn (BB), moderate in RSP for Pb (BF and BB) and Zn (BB), very high in PNA for Pb (BF and BB) , and very high in PTG for Pb (BF) and high for Zn (BF). The organisms that live in the first 0-5 cm of the mangroves in the BF of the PNA and the BB of ILM are the least favorable for the organisms, while the mangroves of the RSP (BF and BB) and PTG (BB) are the ones with the most favorable conditions. favorable at this depth. As for the depth of 10-20 cm of the BFs and BBs of the RSP and the PNA, the mangroves have more and less ecological quality, respectively.

KEY-WORDS: Toxicity, mangroves, coastal ecosystems.

INTRODUÇÃO

Manguezais estão entre os ecossistemas mais produtivos e biologicamente importantes do mundo, fornecendo serviços ecossistêmicos (KUMARI; SINGH; PATHAK, 2020). A característica eurialina da sua vegetação típica tem grande importância na manutenção de espécies, dada a sua capacidade de oferecer abrigo, refúgio e alimento tanto para organismos marinhos como para comunidades ribeirinhas (SINGH, 2020; USMAN; ALKREDA; AL-WABEL, 2013). Este ecótono forma uma barreira física entre os ambientes aquáticos e outros ecossistemas que atua como amortecedor de ondas de tempestades, e desempenhar papel importante no sequestro de carbono e na proteção costeira (ALJAHDALI; ALHASSAN, 2020; MARTÍNEZ-COLÓN et al., 2021).

Apesar da sua importância ambiental, econômica e social, este ecossistema está sob grave ameaça global (HAI et al., 2020). De acordo com o Relatório de Avaliação de Recursos Florestais Globais da FAO, as áreas de manguezais no mundo reduziram em 1,04 milhões de ha entre 1990 e 2020, estando a América do Sul com a segunda maior taxa anual de perda líquida (2,8 mil ha entre 1990-2020).

Os EPTs têm sido identificados com frequência nos manguezais da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, segunda maior baía do Brasil. Ao longo das décadas foram instaladas no entorno da BTS, portos, indústrias químicas e petroquímicas (Júnior et al., 2020), agrícolas (Abubakar; Zulkifli; Ismail, 2018) e minerárias (BOMFIM et al., 2015), que contribuem fortemente para a economia, entretanto, propiciando o acúmulo e exposição a poluentes orgânicos e inorgânicos nos manguezais, resultando na sua degradação (MAURYA; KUMARI, 2021; MILAZZO; VAN GESTEL; CRUZ, 2020). O descarte de resíduos destas atividades enriquece estes ecossistemas com elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como o arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), categorizados como metais da classe B, oligoelementos não essenciais (RZYMSKI et al., 2015). O desmatamento, principalmente para uso da área na construção civil (Medeiros et al., 2020), descarga de resíduos urbanos e

industriais (Costa-Boddeker et al., 2020; Ha et al., 2018) são adicionais contribuidores para a a redução da qualidade dos manguezais

A toxicidade, persistência e não degradabilidade pelos microrganismos favorecem a bioacumulação dos EPTs em tecidos vivos cujo o acúmulo mesmo em pequenas concentrações pode causar sérios danos à saúde dos animais e organismos que habitam ou dependem dos manguezais (BASTAKOTI et al., 2018; CHAI et al., 2019; COSTA et al., 2020; SHI et al., 2019). A presença destes contaminantes tem sido reconhecida como a principal fonte de redução a qualidade do meio aquático (ALSAMADANY et al., 2020).

Alterações significativas, principalmente às relacionadas ao aumento de EPTs derivados de ações antropogênicas nos manguezais da BTS tem sido relatadas na literatura (ANDRADE et al., 2017; BOMFIM et al., 2015; HATJE; ANDRADE, 2009; QUEIROZ; CELINO, 2008), Neste estudo é hipotetizado: i) A concentração pseudototal de EPTs difere espacialmente dentro de um manguezal e entre os manguezais da BTS; ii) O grau de disponibilidade dos EPTs é muda em função das diferenças edáficas entre os bosques amostrados; iii – A concentração e disponibilidade de EPTs muda com a profundidade amostrada. Este estudo objetivou determinar potencial risco ecológico dos manguezais da Bacia do Subaé e da Bacia do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

Dados da distribuição de atividades industriais, figura 1, revisão de literatura e viagens prévias à campo, foram utilizados como base para seleção de quatro áreas de manguezais para este estudo, sendo duas na Bacia do Rio São Paulo (Foz do Rio São Paulo e Ilha de Maré) e duas na Bacia do Subaé (Penha e Pitinga), Figura 2.

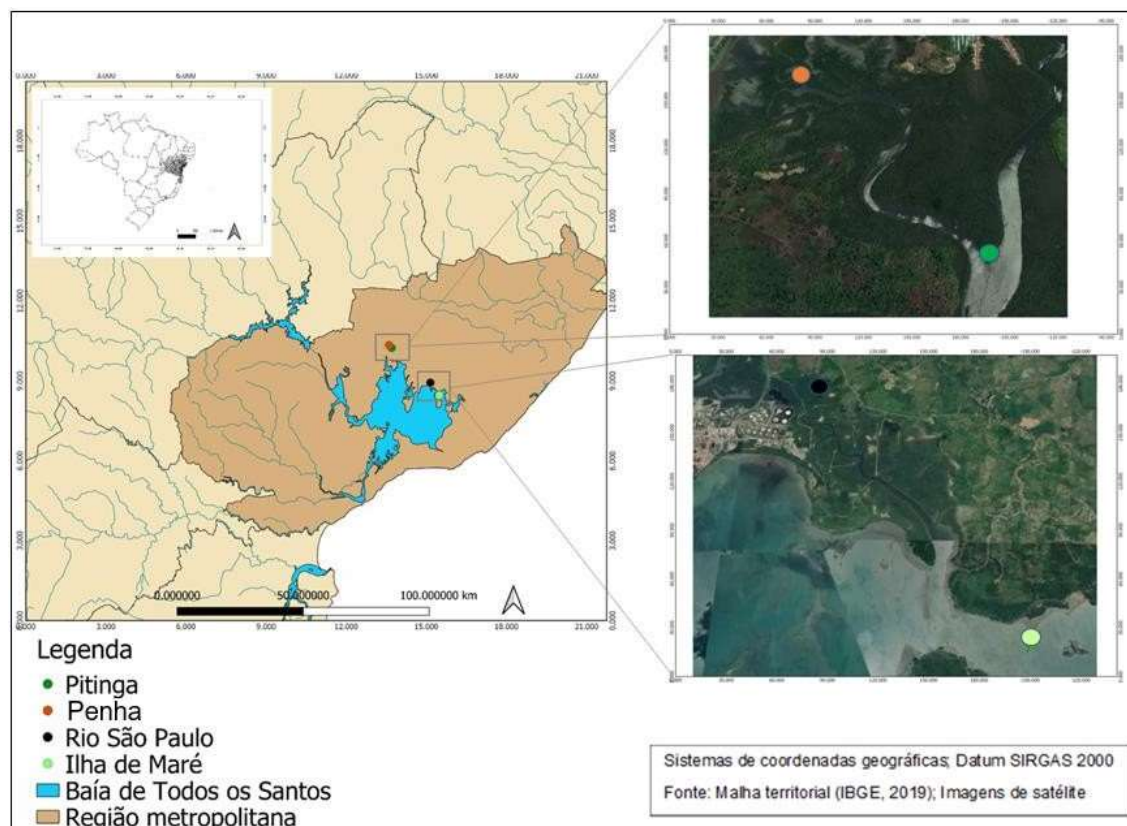


Figura 2. Localização das áreas de amostragem dos solos dos manguezais de Ilha de Maré, Penha, Pitinga e Rio São Paulo na Baía de Todos os Santos

Os manguezais da bacia do Rio São Paulo foram escolhidos por ter no seu entorno diversas indústrias químicas, petroquímicas e siderúrgicas, que lançam os resíduos poluentes no ambiente aquático (RAMOS JUNIOR; CRUZ, 2012). Os manguezais da Bacia do Rio Subaé foram escolhidos devido a existência de grande passivo ambiental, oriundo do processamento de galena pela minero metalúrgica Plumbum, no município de Santo Amaro, Bahia, que tem contaminado solos, plantas, corpos d'água, manguezais, organismos e seres humanos, (DI GIULIO et al., 2012). Mesmo após décadas da desativação da indústria de processamento, a solubilização de EPTs como Cd e Pb ainda

ocorre, principalmente nas áreas próximas a fábrica em Santo Amaro, (LIMA; BERNARDEZ, 2017).

AMOSTRAGEM E BENEFICIAMENTO DE AMOSTRAS

Cada área de manguezal selecionado foi subdividido em duas zonas de amostragem: bosque de Franja (BF), área da floresta de manguezal que se desenvolvem mais próximo da linha da água; e o bosque de Bacia (BB), área da floresta de manguezal subsequente ao BF. O modelo de amostragem foi adaptado ao modelo de Lugo & Snedaker (1974). As amostras de solos de cada área foram obtidas com auxílio de um tubo de PVC (75 mm de diâmetro e 30 cm de altura). Em cada área experimental foram coletadas três amostras simples. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos, acondicionadas em caixas térmicas e encaminhadas para o Laboratório de Metal Traço da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Após separados por nas profundidades 0-5 cm e 10-20 cm determinou-se os valores de pH e Eh das amostras (Hanna HI8424). Após esse procedimento, as amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

FRACIONAMENTO QUÍMICO DOS EPTS

A extração sequencial tem por finalidade determinar em que frações os elementos químicos estão disponíveis. Para o presente estudo foi utilizado o protocolo BCR, adaptado de PRADIT et al., (2019). Esse método determina as espécies dos elementos em quatro frações:

a) F1 (frações trocáveis e solúveis em ácido): 1 g de amostra de solo foi pesada em tubo de polietileno tipo falcon de 50 mL ao qual foi adicionado 40 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora orbital TE-145 durante 16 h à temperatura ambiente a uma velocidade de 60 rpm e em seguida centrifugadas em centrífuga Hettich rotina 420 R a 3000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi filtrado e armazenado em frasco de polietileno.

b) F2 (fração redutível – metais ligados a carbonatos e óxidos de Fe e Mn): 40 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ (ajustado para pH 1,5 pela adição de solução 1:1 de HNO₃) foi adicionado ao resíduo sólido da F1, agitado, centrifugado e filtrado como descrito para F1.

c) F3 (fração oxidável - metais ligados à matéria orgânica): 10 mL de H₂O₂ a 8,8 mol L⁻¹ foi adicionado ao resíduo da F2. A mistura foi digerida em temperatura ambiente por 1 h, com agitação ocasional e em seguida colocados em banho-maria e digeridos a 85 °C até a redução do volume para 3 mL. 10 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados a amostra em alíquotas de 1 em 1 mL e aquecidos até a evaporação quase que total dos reagentes. 50 mL de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ (ajustado para pH 2 com solução 1:1 de HNO₃) foi adicionado a amostra que foi agitada, centrifugada e filtrada como descrito para F1 e F2.

d) F4 (fração residual – metais ligados à minerais primários e secundários): o resíduo sólido da F3 foi seco em estufa à 65 °C e digeridos de acordo com o método 3050B da USEPA (US EPA, 1996).

O resíduo de todas as frações, exceto F4, após filtrados foram lavados por agitação com 20 mL de água destilada por 15 min, centrifugados e o sobrenadante descartado para evitar interferências de uma extração para a outra. A concentração dos EPTs nas frações foi determinada por Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). A concentração total dos EPTs foi considerada a soma das frações 1, 2, 3 e 4.

ÍNDICE DO POTENCIAL RISCO ECOLÓGICO

O Índice do Potencial Risco Ecológico (IPRE) proposto por (Hakanson, 1980) leva em consideração o nível tóxico, concentração total e sensibilidade ecológica dos EPTs (DOUAY et al., 2013). O IPRE foi calculado de acordo com as Equações 1, 2 e 3 e o Fator de Contaminação Global (FCG) de acordo com a equação 4:

$$FC = \frac{C_m}{C_n} \quad (1)$$

$$RE = Tr * FC \quad (2)$$

$$IPRE = \sum RE = \sum Tr * FC \quad (3)$$

$$FCG = \sum FC \quad (4)$$

Onde: FC é o fator de contaminação, uma medida do grau de poluição do EPT; Cm é a concentração de cada EPT na fração móvel (F1 + F2 + F3) e Cn na fração estável (F4); Tr é o fator tóxico biológico para metais individuais: As (10), Zn (1), Cr (2), Cu (5), Pb (5), Ni (5) e Cd (30); RE é o índice de risco ecológico potencial de um único elemento; IPRE é o somatório do risco ecológico potencial de todos os EPTs avaliados. O FCG é o somatório dos fatores de contaminação para os elementos As, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni e Cd.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram submetidos a Análise de variância a 5% de significância para comparar o efeito espacial entre bosques e profundidade, incluindo todas as variáveis estudadas para avaliar sua influência combinada na distribuição de EPTs. As médias das concentrações dos metais e As foram comparadas pelo teste de Duncan a 5% de significância, através do software SAS Edition.

Para avaliar os níveis de poluição e riscos ecológicos potenciais dos EPTs foram usados quatro parâmetros: FC (fator de contaminação), Fator de contaminação Global (FCG), RE (risco ecológico), IPRE (índice de risco ecológico potencial).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS SOLOS DE MANGUEZAIS

Os parâmetros físico-químicos avaliados nas amostras dos solos dos manguezais de Ilha de Maré (ILM), Rio São Paulo (RSP), Penha (PNA) e, Pitinga (PTG), nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm são apresentados na tabela 1. O pH dos solos de BF avaliados nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm foram mais ácidos no RSP (5,26 e 5,54) e tendendo a neutralidade na ILM (6,91 a 7,08) respectivamente. Os valores de pH dos BBs variaram de 5,22 (PTG) a 7,08 (ILM) na profundidade de 0-5 cm e de 6,01 (RSP) a 7,08 (ILM) na profundidade de 10-20 cm, Tabela 1.

O Eh de todos os bosques analisados encontram-se na faixa de solos anóxicos ($Eh < 100$ mV) (MARCHAND et al., 2011). Os resultados para Eh foram inversos daqueles obtidos para pH. No BF para ambas profundidades os valores mais baixo de Eh ocorreu em ILM (-16,37 mV e -16,83 mV, respectivamente) e os valores de Eh mais altos ocorreu no RSP (69,20 e 53,30 mV, respectivamente). Os valores negativos de Eh podem estar associados ao processo de oxidação parcial da matéria orgânica em ambiente anóxico, o que resulta na depleção de oxigênio (MARCHAND; FERNANDEZ; MORETON, 2016; OTERO et al., 2009). A influência da coluna d'água e a posição fisiográfica dos solos de manguezais pode, em alguns casos, favorecer a redução do Eh com a profundidade.

Uma regressão foi ajustada utilizando todos os dados de pH dos bosques nas diferentes profundidades e os seus respectivos valores de Eh foram utilizados para ajustar uma regressão, figura 3. Independente do bosque, local (BF ou BB) ou profundidade amostrada, o valor do pH das amostras reduz em cerca de 0.020 unidades a cada mV de Eh, figura 3. Coeficiente semelhante ao obtido neste estudo tem sido relatado por Chang, (2000) e Bomfim et al., (2015).

Tabela 1. Valores de pH e Eh dos bosques de franja (BF) e de bacia (BB) de Ilha de Maré (ILM), Rio São Paulo (RSP), Penha (PNA) e Pitinga (PTG) amostrados nas profundidades de 0-5 cm e 10-20 cm.

Área	Prof.(cm)	pH		Eh (mV)	
		BF	BB	BF	BB
ILM	0-5	6,91 aA	6,58 aA	-16,37 aB	4,39 aA
	10-20	7,07 aA	7,08 aA	-16,83 aB	-2,13 bA
RSP	0-5	5,26 aA	6,02 aA	69,20 aA	13,98 bB
	10-20	5,54 aB	6,01 aA	53,30 aA	31,67 aA
PNA	0-5	5,97 aA	5,84 aA	36,07 aA	31,43 aA
	10-20	6,42 aA	6,06 aA	29,49 aA	30,32 aA
PTG	0-5	6,35 aA	5,22 bA	36,65 aB	71,97 aA
	10-20	6,35 aA	6,27 aA	19,36 bA	11,19 bB

Para cada bosque e profundidade avaliada, letra maiúscula na linha compara o efeito espacial dos bosques; letras minúsculas na vertical compara o efeito da profundidade.

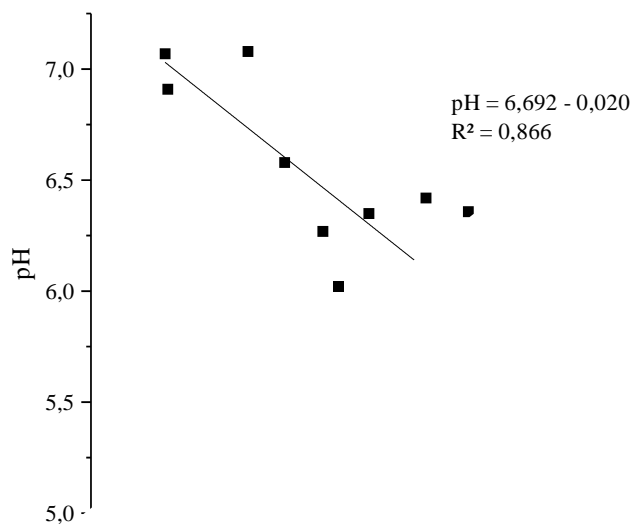


Figura 3. Relação entre pH e Eh obtida através dos dados coletados nos diferentes bosques e profundidades e localidades.

DISTRIBUIÇÃO DOS EPTS NOS SOLOS DE MANGUEZAIS

Os resultados da distribuição dos EPTs nos manguezais da Bacia do Rio São Paulo e da Bacia do Subaé são apresentados na tabela 2. Os valores de EPTs foram comparados com os valores de referência de sedimento da Canadian Council of Ministers of the Environment, (2001) que separam a concentração de EPTs presentes em sedimentos em três grupos. O *Threshold Effect Level* (TEL), ou nível limite de toxicidade dos EPTs em sedimentos é a concentração de contaminantes associados aos sedimentos abaixo desse valor limite de referência não causa efeito adverso à comunidade biológica; enquanto, as concentrações acima deste limite podem causar efeito adverso aos organismos aquáticos. O *Probable Effect Level* (PEL) representa a concentração de contaminantes no sedimento acima da qual existe probabilidade de causar efeitos adversos aos organismos aquáticos e seres humanos.

Tabela 2. Concentração de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) nos bosques de franja (BF) e bosque de bacia (BB) de Ilha de Maré (ILM), Rio São Paulo (RSP), Penha (PNA) e Pitinga (PTG) nas profundidades de 0-5 cm e 10-20 cm.

Área	Prof (cm)	Bosque	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
			-----mg kg ⁻¹ -----						
ILM	0-5	BF	1,71 aB	<LD	8,56 aB	14,40 Ab	2,85 aB	5,40 aB	13,73 aB
		BB	2,49 bA	<LD	15,22 aA	29,65 aA	5,49 aA	8,10 aA	20,91 aA
	10-20	BF	2,39 aB	<LD	8,17 aB	14,33 aB	2,39 aB	3,90 bB	12,38 aB
		BB	7,02 aA	<LD	14,52 aA	27,46 aA	6,05 aA	6,03 aA	20,02 bA
RSP	0-5	BF	<LD	0,03 aA	24,23 aA	29,27 aA	11,16 aA	18,13 aA	46,71 aA
		BB	<LD	<LD	20,51 aA	23,34 aA	8,61 aA	15,21 aA	42,12 aB
	10-20	BF	0,59 aA	0,090 aA	23,08 aA	26,88 aA	9,61 aA	20,27 aA	48,17 aA
		BB	<LD	<LD	20,92 aA	23,25 aA	7,89 aA	12,98 aA	41,62 aA
PNA	0-5	BF	1,64 aA	2,44 aA	33,17 aA	41,45 aA	15,90 aA	47,94 aA	82,40 aA
		BB	2,07 aA	2,58 bA	25,97 aA	30,64 aB	14,23 aA	34,85 bA	54,39 aB
	10-20	BF	2,34 aA	2,82 aB	33,31 aA	39,37 aA	15,11 aA	53,95 aA	79,68 aA
		BB	2,71 aA	3,27 aA	28,39 aA	32,96 aB	13,95 aA	58,27 aA	77,46 aA
PTG	0-5	BF	0,98 aB	1,22 aB	19,54 aB	18,47 aB	7,94 bB	29,19 aA	59,96 aB
		BB	1,75 aA	1,43 aA	23,96 aA	22,99 aA	10,88 aA	19,37 aB	69,20 aA
	10-20	BF	1,88 aA	1,38 aA	20,74 aA	18,02 aB	10,10 aA	25,74 aA	64,19 aA
		BB	1,77 aA	1,86 aA	23,49 aA	21,59 aA	10,96 aA	13,97 aB	68,16 aA
TEL			5,9	0,6	CCME (2001) 97,3	35,7	18,0	35,0	123
PEL			17	3,5	90,0	197	36,0	91,3	315

Letras minúsculas comparam as profundidades de um bosque, e as letras maiúsculas comparam os dois bosques em uma mesma profundidade. <LD – abaixo do limite de detecção.

De acordo com as Diretrizes do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME, 2001) entre os solos de manguezal amostrados observa-se que os teores de EPTs dos manguezais situados na Bacia do Rio Subaé, em especial em PNA encontra-se mais contaminados do que os manguezais do RSP e ILM. Os solos do manguezal de ILM, por ter influência marítima, é o que apresenta menores concentrações de EPTs, exceto para As.

Entre os EPTs mais referenciados (HATJE; BARROS, 2012; MOTTA et al., 2018; SILVA et al., 2017) nos manguezais da Bacia do Subaé, o Cd e Pb ganham destaque devido ao passivo ambiental da antiga minero metalúrgica de processamento de galena. O manguezal da PNA, por estar situado mais próximo da antiga fábrica de processamento de chumbo é o que apresenta o maior número de EPTs acima do TEL (Cd, Cu e Pb). Nos bosques e profundidades analisadas do manguezal de PNA, os teores de Cd foram entre 4 (2,58 mg kg⁻¹ a 0-5 cm do BB) e 5,5 vezes (3,27 mg kg⁻¹ de 10-20 cm do BB) maiores do que os valores do TEL. As concentrações de Cd do BF e BB a 0-5 cm foram semelhantes, porém a concentração do Cd do BB de 10-20 cm foi maior do que a do BF. No interior do manguezal de PNA, em especial no BB o Cd tende a acumular nas áreas que são menos inundadas que BF como é o caso desse bosque, além de formar complexos com cloretos que se ligam a esse metal nas camadas mais profundas do solo de mangue, facilitando o deslocamento do Cd para a camada mais subsuperficial (10-20 cm) (COSTA et al., 2020).

As concentrações de Cu (41,45 e 39,37 mg kg⁻¹) e de Pb (47,94 e 53,95 mg kg⁻¹) obtidos no BF da PNA nas profundidades de 0-5 cm e de 10-20 cm, respectivamente, estão acima do valor do TEL. Tanto Cu, nas duas profundidades amostradas, quanto o Pb na profundidade de 0-5 cm tendem apresentar maior de concentração desses elementos no BF do que no BB, Tabela 2. Por formar complexo com a MOS tanto o Cu quanto o Pb apresentam baixa mobilidade nos solos (MANCEAU; MATYNIA, 2010; SHAHID; PINELLI; DUMAT, 2012). A concentração de Pb no BB aumentou com a profundidade, tabela 2.

Entre os EPTs avaliados em PTG apenas o Cd apresentou concentrações acima do TEL (CCME, 2001), Tabela 2. As concentrações de Cd no BB (1,43 mg kg⁻¹) foi maior do que no BF (1,22 mg kg⁻¹) na profundidade de 0-5 cm. Não

houve diferença das concentrações entre os bosques na profundidade de 10-20 cm ou em profundidade para os dois bosques.

A concentração de Cu do BB nas profundidades de 0-5 e de 10-20 (22,99 mg kg⁻¹ e 21,59 mg kg⁻¹) foram 1,24 e 1,19 vezes maiores do que as concentrações obtidas no BF (18,47 mg kg⁻¹ e 18,02 mg kg⁻¹) nas respectivas profundidades. E o inverso foi observado para o Pb, onde o BF nas profundidades 0-5 cm e 10-20 cm apresentaram concentrações (29,19 mg kg⁻¹ e 25,72 mg kg⁻¹) 1,5 e 1,8 vezes maiores do que as concentrações ocorreram obtidas para o BB (19,37 mg kg⁻¹ e 13,97 mg kg⁻¹) nas respectivas profundidades. As concentrações de Cr, Ni e Zn no BB (23,96 mg kg⁻¹; 10,88 mg kg⁻¹ e 69,20 mg kg⁻¹) foram superiores ao do BF (19,54 mg kg⁻¹; 7,94 mg kg⁻¹ e 59,96 mg kg⁻¹). Observa-se os valores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn estão 36, 36, 40 e 17% abaixo dos seus respectivos valores do TEL, considerando os maiores valores observados para os solos deste manguezal. Esses resultados indicam a necessidade de se manter o monitoramento desses elementos.

Em termos da origem destes metais nos manguezais o Cr é muito utilizado nas atividades de galvanoplastia, têxtil e curtumes (SHANKER et al., 2005; YOSHINAGA et al., 2018), e o Ni nas na composição de ligas metálicas, equipamentos elétricos, baterias e catalisadores (BARCELOUX, 1999; CEMPEL; NIKEL, 2006) e atividades agrícolas, descarte de esgoto doméstico e industrial (SILVA, 2015).

Os dados obtidos neste estudo confirmam os resultados de Bomfim et al., (2015) nos manguezais da Bacia do Subaé e por Silva et al., (2017) em sedimentos continentais do rio Subaé a montante e a jusante da fundição de Pb e em sedimentos estuarinos de manguezal, demonstraram que a contaminação que ocorreu em Santo Amaro ainda afeta significativamente os manguezais e os solos da região, podendo esses achados estarem relacionados.

Os solos do manguezal de ILM foi entre os solos amostrados o que apresentou teores mais baixos de Cd (<LD) Cr, Ni, Pb e Zn, Tabela 2. Como os bosques de ILM estão sob influência marítima, os baixos teores dos EPTs obtidos pode ser atribuído a um efeito de diluição ou transporte dos contaminantes. O As no BB em 10-20 cm foi o único elemento que apresentou concentração superior ao TEL (CCME, 2001), (tabela 2). As atividades antrópicas responsáveis por incorporar o As no ambiente são, principalmente,

aquelas que utilizam esse semimetal para produzir pesticidas, rejeitos de mineração e atividades de refino de metais não ferrosos (PATAÇA; BORBOLETO; BUENO, 2005; CHEN et al., 2016). Parte destas atividades são recorrentes na BTS nas proximidades das áreas de estudo.

Estes resultados corroboram com os obtidos por Rocha et al., (2016) nos sedimentos dragados do Porto de Aratu, Baía de Todos os Santos, avaliados em ILM, onde a concentração de As variou entre 1,7 a 9,8 mg kg⁻¹. Um elemento que deve ser monitorado nestes manguezais é a concentração de Cu que tende acumular no BB que se encontra em torno de 23% inferior ao TEL.

Semelhante aos resultados obtidos para O manguezal do RSP, a semelhança do de ILM, apresentou concentrações baixas de As e Cd no RSP próximos do limite de detecção, tabela 2. Esses resultados são semelhantes ao de Santos et al., (2021) que avaliaram metais e As em solos de manguezais do RSP na profundidade de 0-15 cm, e afirmaram que Cd e As não contribuem para a poluição dos solos deste manguezal, tabela 2. Devido as concentrações de Cr e Cu se encontrem a no máximo 45 e 35% do TEL os teores destes EPTs precisam ser monitorados.

Os valores de Zn para ILM e RSP corroboram com os achados por Boaventura; Hadlich; Celino, (2011) (13,93 à 23,01 mg kg⁻¹) avaliando sedimentos de manguezais em Madre de Deus, BTS, Bahia, Brasil.

As concentrações de Cr, Cu, Ni e Pb foram similares espacialmente e entre profundidades, enquanto que para o Zn a maior concentração foi observada no BF (82,40 mg kg⁻¹) do que no BB (77,46 mg kg⁻¹), Tabela 2. Os resultados obtidos para estes EPTs foram inferiores ao TEL do CCME (2001), mas corroboram com os observados por Santos et al., (2018) para o Ni em manguezais da ILM (0,26 à 4,72 mg kg⁻¹), Essien et al., (2009) para Cu nos manguezais de PTG e RSP (19,9 à 7,4 mg kg⁻¹), Pereira et al., (2015) para Cr nos manguezais de ILM, RSP e PTG (5,30 à 25,4 mg kg⁻¹), Hatje e Barros (2012), para Pb nos manguezais de RSP e PTG (11,0 à 27,8 mg kg⁻¹).

FRACIONAMENTO QUÍMICOS DOS EPTs DOS MANGUEZAIS DA BTS

O risco dos EPTs nos solos é dependente não apenas da concentração total na amostra, mas das frações químicas em que estão ligados,, que nos últimos anos vêm sendo avaliados pelo fracionamento químico, que consiste no uso de diferentes extratores para determinar os EPTs nas frações mais e menos disponíveis (DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2010).

As concentrações dos EPTs contidos em cada fração química (F1, F2, F3 e F4) das amostras de solos estão descritas na tabela 3.

As concentrações de As independente do boque e da profundidade foram <LD para a F1 nos manguezais de ILM e RSP. Contudo, foram encontradas concentrações de As em PNA na F1 (BB 0,37 mg kg⁻¹ em 0-5 cm) e na F2 (2,34 mg kg⁻¹ em BF e 2,71 mg kg⁻¹ em BB na profundidade de 10-20 cm), o que é preocupante para os organismos dessa área, tabela 3. Em PTG, esse metalóide se expressou nas frações F2 (0,34 mg kg⁻¹ em BF e 0,86 mg kg⁻¹ e BB na profundidade de 0-5 cm; 0,52 mg kg⁻¹ em BF e 0,47 mg kg⁻¹ e BB na profundidade de 10-20 cm) e na F4 (0,64 mg kg⁻¹ em BF e 0,88 mg kg⁻¹ e BB na profundidade de 0-5 cm; 1,36 mg kg⁻¹ em BF e 1,30 mg kg⁻¹ e BB na profundidade de 10-20 cm), tabela 3.

Tabela 3. Concentrações dos EPTs em solos de manguezais de ILM, RSP, PNA e PTG nas quatro frações (F1, F2, F3, F4), nos BFs e BBs nas profundidades de 0-5 cm e 10-20 cm.

Área	Prof.	F _{rac}	As (mg kg ⁻¹)		Cd (mg kg ⁻¹)		Cr (mg kg ⁻¹)		Cu (mg kg ⁻¹)		Ni (mg kg ⁻¹)		Pb (mg kg ⁻¹)		Zn (mg kg ⁻¹)	
			BF	BB	BF	BB	BF	BB	BF	BB	BF	BB	BF	BB	BF	BB
ILM	0-5	F1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,69	5,48	<LD	0,51	<LD	<LD	5,59	9,78
		F2	0,98	0,67	<LD	<LD	0,32	0,19	3,83	5,38	<LD	<LD	3,17	4,23	3,92	3,93
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	2,10	3,49	3,81	8,13	0,30	0,61	1,64	1,45	4,22	4,30
		F4	0,73	1,81	<LD	<LD	6,14	11,54	4,07	10,66	2,55	4,37	0,59	2,41	<LD	2,89
	10-20	F1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,02	5,71	<LD	1,29	<LD	<LD	5,24	9,32
		F2	0,57	1,88	<LD	<LD	0,27	0,14	3,51	5,12	<LD	<LD	2,20	3,28	3,92	3,92
		F3	<LD	0,93	<LD	<LD	1,50	3,50	3,96	8,51	<LD	0,42	1,25	0,41	3,21	4,68
		F4	1,82	4,21	<LD	<LD	6,39	10,88	3,84	8,13	2,39	4,34	0,45	2,33	<LD	2,09
RSP	0-5	F1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,36	0,53	4,45	4,06	0,58	1,25	<LD	<LD	12,98	16,41
		F2	<LD	<LD	<LD	<LD	1,46	0,90	8,56	6,72	0,54	0,19	13,08	9,98	10,73	8,34
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	0,26	0,83	0,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		F4	<LD	<LD	0,03	<LD	22,35	18,82	15,42	12,06	10,03	7,09	4,32	5,23	23,00	17,67
	10-20	F1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,41	0,54	4,29	3,88	0,87	1,59	<LD	<LD	15,71	16,71
		F2	<LD	<LD	<LD	<LD	1,50	1,02	8,29	7,19	0,47	0,27	15,91	7,78	10,97	7,62
		F3	0,60	<LD	<LD	<LD	0,14	<LD	0,78	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		F4	<LD	<LD	0,09	<LD	21,03	19,36	13,51	11,60	8,27	6,12	4,35	5,20	21,47	17,29

Continuação da tabela 3.

PNA	0-5	F1	<LD	0,37	1,66	1,83	0,54	0,45	<LD	<LD	1,83	3,44	2,39	1,36	46,16	36,90
		F2	1,65	1,70	0,78	0,74	4,21	2,61	13,86	11,67	2,39	1,98	41,71	17,74	29,57	17,49
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	7,66	1,50	9,35	1,38	2,64	<LD	0,15	<LD	6,67	<LD
		F4	<LD	<LD	<LD	<LD	20,76	21,40	18,23	17,58	9,03	8,81	3,68	15,75	<LD	<LD
	10-20	F1	<LD	<LD	1,74	2,24	0,54	0,51	<LD	<LD	1,94	1,74	2,68	3,16	41,38	46,37
		F2	2,34	2,71	1,07	1,02	4,41	2,75	12,05	13,53	2,38	2,17	47,03	49,60	34,32	31,09
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	5,57	1,53	6,75	1,48	0,92	<LD	<LD	<LD	3,97	<LD
		F4	<LD	<LD	<LD	<LD	22,80	23,60	20,56	17,95	9,87	10,04	4,24	5,51	<LD	<LD
PTG	0-5	F1	<LD	<LD	1,22	1,44	<LD	<LD	1,46	1,49	1,72	2,76	<LD	<LD	32,17	39,05
		F2	0,34	0,86	<LD	<LD	<LD	<LD	1,62	1,59	<LD	<LD	19,15	9,84	8,56	7,95
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	4,14	5,24	6,49	8,25	1,04	1,36	1,46	1,54	4,79	6,25
		F4	0,64	0,88	<LD	<LD	15,40	17,88	8,88	11,66	5,18	6,75	8,90	7,99	14,78	15,94
	10-20	F1	<LD	<LD	1,38	1,86	0,13	0,26	1,64	1,81	2,76	3,13	<LD	<LD	37,63	40,84
		F2	0,52	0,47	<LD	<LD	<LD	<LD	1,48	2,28	<LD	<LD	17,39	5,53	8,15	7,13
		F3	<LD	<LD	<LD	<LD	3,91	5,34	5,58	7,89	1,20	1,78	1,13	1,50	3,62	5,66
		F4	1,36	1,30	<LD	<LD	16,70	18,72	9,30	9,59	6,15	6,05	6,88	6,93	14,78	14,52

A porcentagem de As mais disponível do BF (Figura 3a) e BB (Figura 3b) manteve-se constante (PNA nos dois bosques e no BB de ILM) ou reduziu (BF de ILM e no PTG nos dois bosques). A presença do As nas frações mais solúveis (F1+F2) de ILM na profundidade de 0-5 cm foi 30% maior em BF (57%) em relação ao BB (27,2%), e não houve diferenças nestas frações na profundidade de 10-20 cm em BF (24%) e BB (27%). Nos bosques de PTG, o As encontra-se em maior proporção na F2 da camada mais superficial do BF (35%) e do BB (49%) do que na camada 10-20 cm (28% e BB 27%) dos respectivos bosques.

A porcentagem de As no RSP foi observada majoritariamente no BF, e não foi observada no BB. Mesmo apresentando concentrações menos disponíveis, é importante que seja compreendido que o ecossistema é um meio cm biótico e abiótico e que para cada parte do sistema, existem valores de referência distintos. Concentrações consideradas baixas para seus solos/sedimentos podem comprometer os organismos que ali habitam e conseqüentemente a saúde humana.

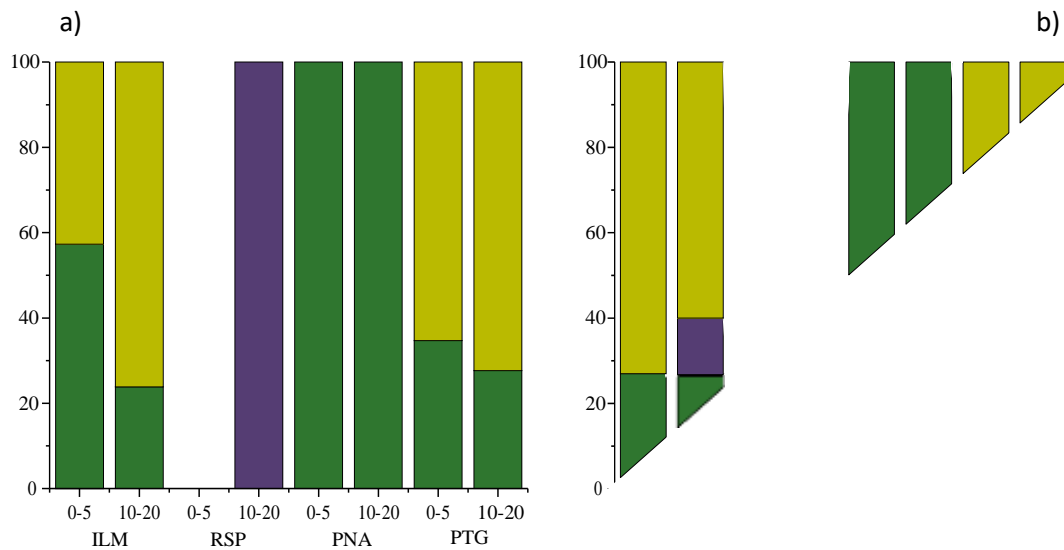


Figura 3. Distribuição de As no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm na Baía de Todos os Santos.

A disponibilidade do As no solo está associada a biogeoquímica do elemento a qual é regulada por fatores tais como tamanho da partícula, teor de

matéria orgânica dissolvida, mobilização de Fe e característica de ligação do solo entre outros (HETTIARACHCHI et al., 2017; HOSSAIN et al., 2012).

Concentrações de Cd acima do TEL ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$) só foram observadas nas frações mais biodisponíveis nos bosques da PNA ($1,66 - 2,24 \text{ mg kg}^{-1}$ na F1 e $0,74 - 1,07 \text{ mg kg}^{-1}$ na F2) e PTG ($1,22 - 1,86 \text{ mg kg}^{-1}$ na F1), nas duas profundidades (Figura 4a e 4b). A presença deste EPT na Bacia do Subaé e seus manguezais foram reportados por diversos autores (ANDRADE et al., 2017; BOMFIM et al., 2015; CARVALHO; TAVARES; LINS, 2018; CARVALHO; MARTINS, 2017; HATJE; ANDRADE, 2009; ROCHA et al., 2012) devido ao impacto da atividade de processamento de galena, onde seus resíduos ricos em Pb, Cd, As e Zn foram adicionados, distribuídos e lançados nas ruas, residências e rios.

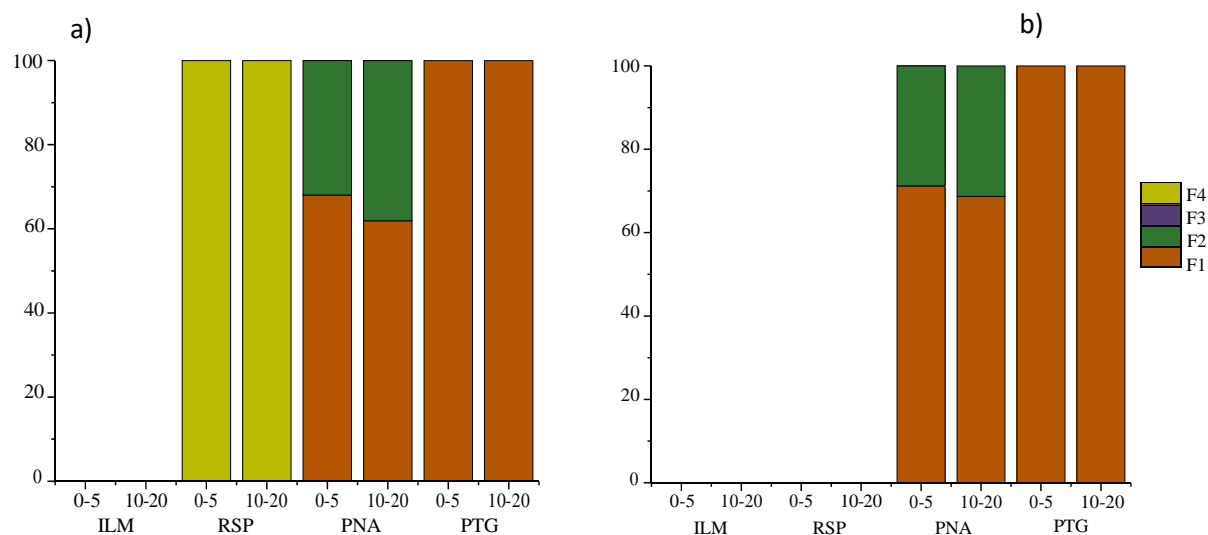


Figura 4. Distribuição de Cd no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

Nos bosques de ILM para as duas profundidades e no BB do RSP os valores Cd foram abaixo do limite de detecção do aparelho. No BF do RSP nas duas profundidades 100% do Cd se encontra na fração mais resistente, F4, figura 4.

Todo o Cd presente nos manguezais dos manguezais situados na bacia do Rio Subaé e nas profundidades estudadas, encontram-se nas frações mais disponíveis, F1 e F2. Estes resultados são importantes pois apesar dos valores

totais do Cd naqueles bosques estarem distantes do TEL toda a concentração do elemento encontra-se na forma prontamente disponível. O cádmio é um elemento tóxico que não possui função fisiológica para os organismos (ZHAI; NARBAD; CHEN, 2015) e sua disponibilidade pode causar riscos aos organismos e a população que comercializa e consome mariscos nesta região.

Mais de 63% do Cr analisado no BF e BB de ILM, RSP, PNA e PTG encontra-se na fração residual (F4), figuras 5a e 5b. Assim como observado nos manguezais deste estudo, cerca de 72 a 79% do Cr dos manguezais do Vietnã estavam na forma residual (THANH-NHO et al., 2019). As porcentagens de Cr nas frações F1 e F2 foram mais baixas nos dois bosques e profundidade de ILM e PTG, variando de 0,00 a 3,70% enquanto as porcentagens de Cr nos dois bosques de PNA foram as mais elevadas e variaram entre 11,5 a 15,0% do total seguido da porcentagem de Cr F1 e F2 no RSP.

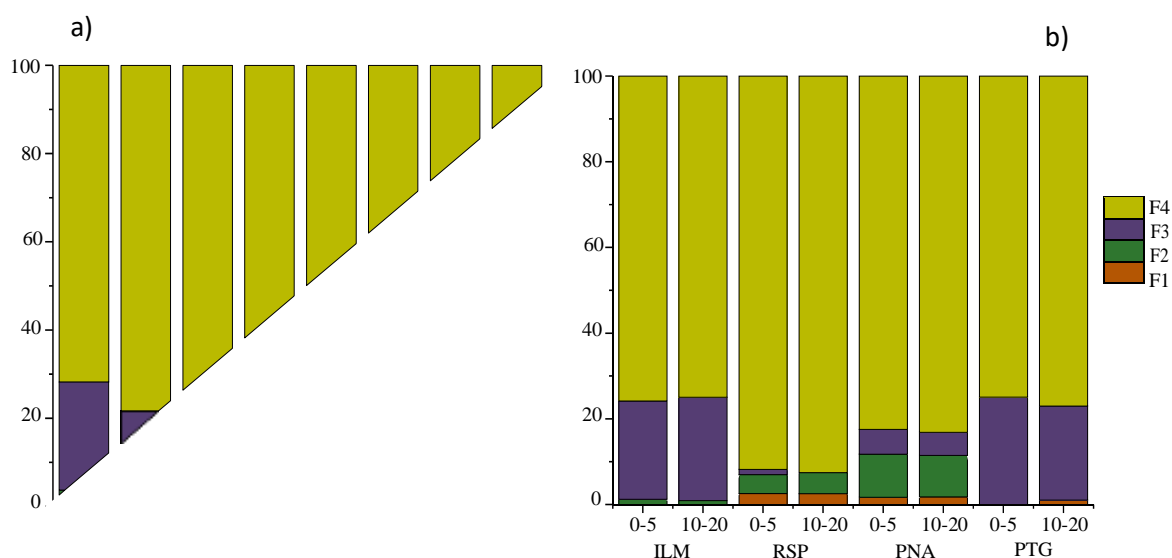


Figura 5. Distribuição de Cr no no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

A distribuição de Cu na fração mais biodisponível apresentou características distintas entre os bosques e profundidades dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PTG, figura 6a e 6b. As porcentagens de Cu biodisponíveis nos bosques aumentou na seguinte sequencia PTG (14 a 19%) < PNA (30 a 41%) < ILM (37 a 46%) < RSP (44 a 47%).

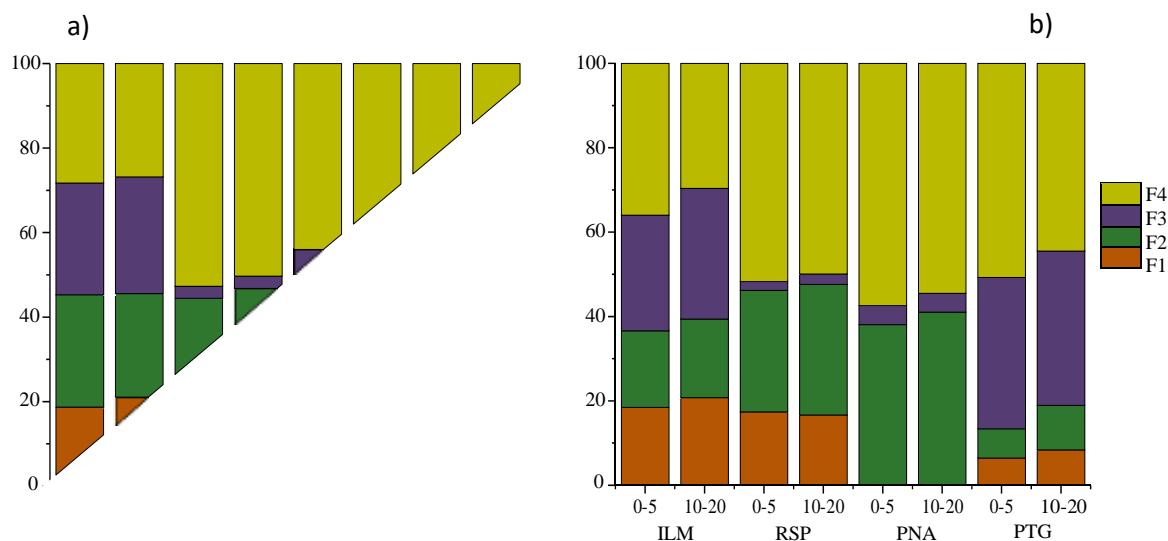


Figura 6. Distribuição de Cu no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

A presença de Cu em frações mais solúveis e móveis (F1 e F2), mesmo em baixas concentrações (tabela 3), são as que mais apresentam maiores riscos para os organismos vivos (ÁLVAREZ-VALERO et al., 2009). Como nos manguezais de ILM, PNA e PTG registram-se maiores percentuais de Cu associado a fração oxidável (F3), condições de forte oxidação ou condições anóxicas que resulte na transformação da matéria orgânica pode liberar o metal para o ambiente (MACFARLANE; BURCHETT, 2000; PRADIT et al., 2019).

O lançamento de efluentes domésticos é uma das atividades que adicionam Cu no sistema estuarino (LI et al., 2016), enquanto a matéria orgânica proveniente deste resíduo pode atuar como ligante do Cu (HATJE; BARROS, 2012), Figura 6.

A porcentagem do Ni nas frações mais biodisponíveis (F1+F2+F3) foram abaixo de 50% (Figuras 7a e 7b). Exceto para PNA 10-20 cm e PTG nas duas profundidades as maiores porcentagem das frações mais disponíveis foram observadas no BB. Em todos os manguezais o Ni está predominantemente associado à fração residual (F4) e menos disponível. Como o Ni é associado a diversos processos industriais, sendo um componente utilizado em produtos químicos, petroquímicos e confecção de ligas metálicas (RECK et al., 2008),

essas concentrações podem estar relacionadas com atividades de metalurgia, que existem próximas as esses manguezais.

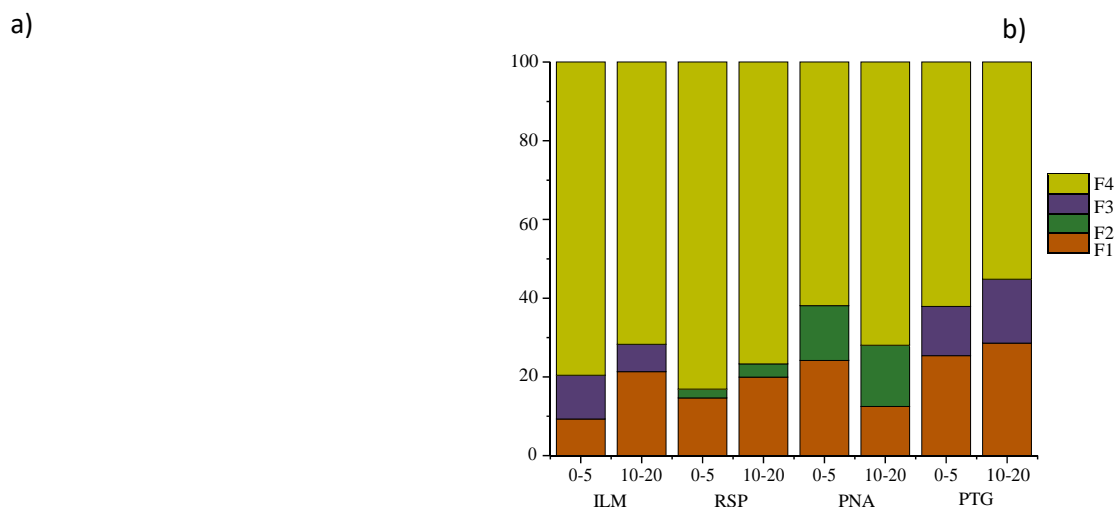


Figura 7. Distribuição de Ni no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

Em todos os manguezais, bosques e profundidades avaliadas o Pb está mais associado as frações mais móveis F1 e F2 e em ILM a F3 também aparece em proporção considerável. Nas duas profundidades do BF a fração biodisponível alcança 87% da concentração do elemento enquanto no BB a biodisponibilidade variou de 51% e 85% em 0-5 cm e 10-20 cm, Figuras 8a e 8b respectivamente. Este resultado é particularmente importante para o manguezal de PNA, o mais próximo da fábrica de beneficiamento do PB que apresenta as maiores concentrações da forma biodisponível do elemento que é pouco móvel no solo, o que reforça o achado de Carvalho; Tavares; Lins, (2018) que afirmam a comunidade até hoje é afetada pela contaminação por chumbo.

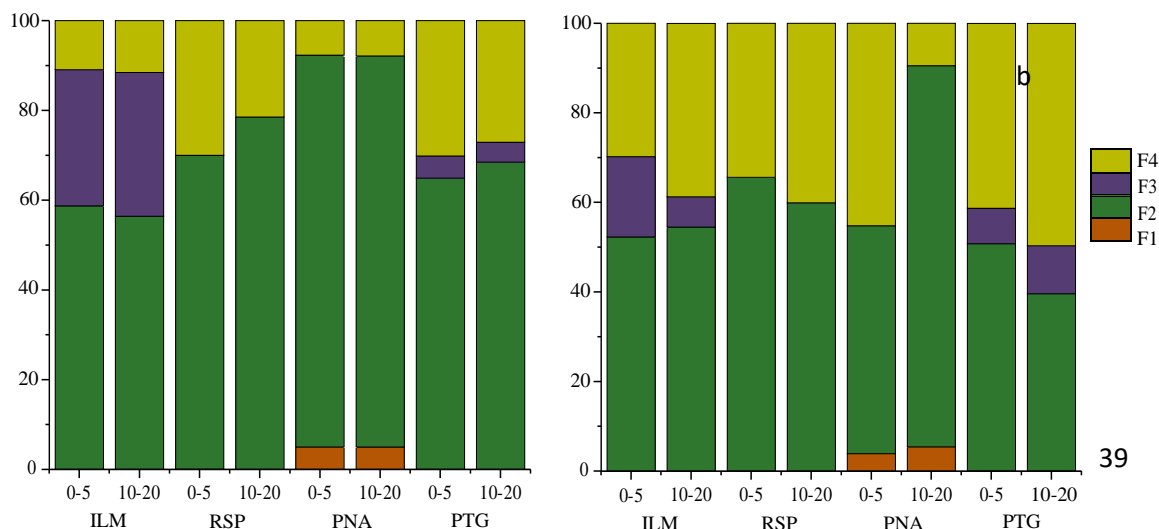


Figura 8. Distribuição de Pb no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

o que é um fator preocupante dado o seu caráter não essencial e tóxico mesmo em baixas concentrações (XIA et al., 2020). É possível que mudanças no estado de oxidação do ambiente possa aumentar a disponibilidade do elemento para as frações mais biodisponíveis e, assim causar problemas para as espécies ali presentes. Atividades associadas a baterias, solda, ligas, revestimento de cabos, pigmentos, inibidores de ferrugens, munições, esmaltes e estabilizadores plásticos são algumas fontes associadas ao Pb em ecossistemas costeiros (SARKAR et al., 2014b).

Com exceção do solo do RSP, o Zn presente nos diferentes manguezais concentram-se majoritariamente nas três frações mais solúveis do solo, Figuras 9a e 9b. Observa-se que os dois bosques próximos a fábrica que provocou a contaminação são os que apresentam os maiores percentuais de Zn nas frações trocáveis, associado ao carbonato e uma menor proporção do Zn associado a MOS. Para os manguezais da Bacia do Subaé a presença do Zn nas frações mais disponíveis está relacionado com o Zn associado a galena que era beneficiado pela fábrica (LIMA; BERNARDEZ, 2017). Para os manguezais situados na bacia do RSP, a presença do Zn é atribuído as atividades que circundam essa bacia, a exemplo da refinaria Landulfo Alves Mataripe, usinas de asfalto e o Pólo Petroquímico de Camaçari (MILAZZO et al., 2014). Embora o Zn seja um elemento essencial para os organismos vivos em especial os aquáticos, em concentrações acima de 123 mg kg^{-1} (TEL) ele tende a causar efeitos adversos aos os microrganismos de ambientes aquáticos, e, portanto, sua disponibilidade pode afetar esses seres microscópicos (SILVA et al., 2014).

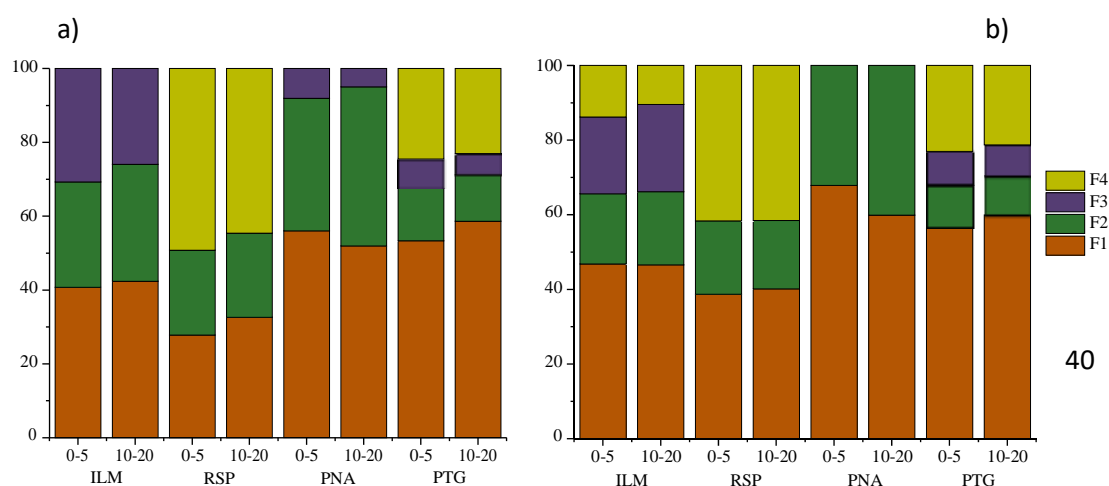


Figura 9. Distribuição de Zn no Bosque de Franja (a) e no Bosque de Bacia (b) nos solos dos manguezais de ILM, RSP, PNA e PGA, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, na Baía de Todos os Santos.

ÍNDICES GEOQUÍMICOS E POTENCIAL DE RISCO ECOLÓGICO

Diferentes indicadores têm sido utilizados para estimar a poluição e riscos de EPTs nos manguezais (LIU et al., 2021). O Índice de Potencial Risco Ecológico considera os efeitos sinérgicos, o nível tóxico, concentração e a sensibilidade ecológica de EPTs (DOUAY et al., 2013). A escala de classificação para o Fator de contaminação (FC), Potencial Risco Ecológico (RE) e o Índice Potencial Risco Ecológico (IPRE) podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4. Índices e fatores geoquímicos para a classificação dos níveis de contaminação e potenciais riscos ecológicos em solos e sedimentos de manguezais.

FC	RE	IPRE	Contaminação
< 1	RE < 40	IPRE < 150	Baixa
1 - 3	40 ≤ RE < 80	150 ≤ IPRE < 300	Moderada
3 - 6	80 ≤ RE < 160	300 ≤ IPRE < 600	Considerável
> 6	160 ≤ RE < 320	–	Alta
	RE ≥ 320	IPRE ≥ 600	Muito Alta

Fonte: Adaptado de Hakanson (1980).

O FC é uma medida do grau de contaminação de um EPT (CHAI et al., 2019). Nos manguezais de ILM o Pb (BF 0-5 cm e 10 -20 cm) e o Zn (BB 0-5 cm e 10 -20 cm) foram os elementos que apresentaram FC muito alto, Figura 10a. Os valores de FC para As na profundidade de 0-5 cm e o Cu nas duas profundidades apresentou valores moderados para o BF, Figura 10a. No BB, o FC do Cu foi moderado nas duas profundidades, enquanto o Pb foi moderado em 0-5 cm e 10-20 cm.

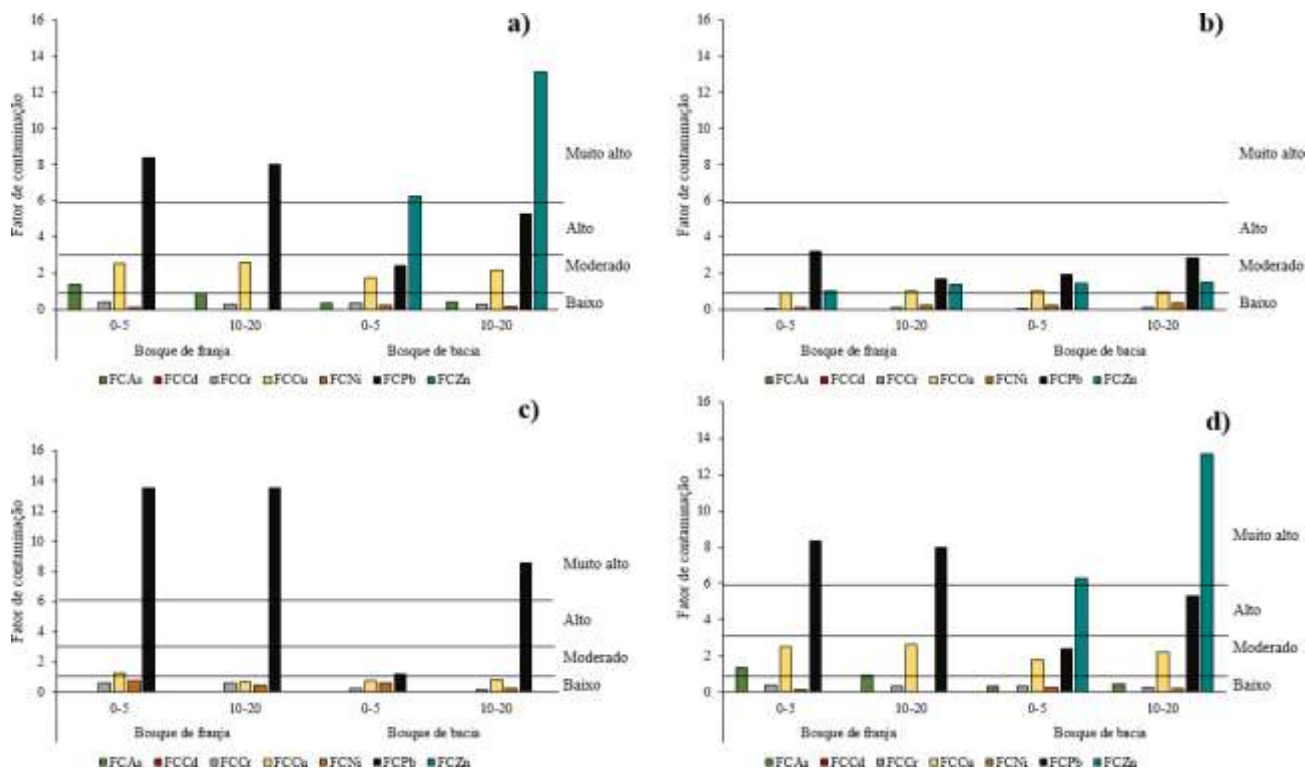


Figura 10. Distribuição do Fator de Contaminação dos bosques de franja e bacia nas profundidades 0-5 e 10-20 cm dos manguezais da a) Ilha de Maré (ILM), b) Rio São Paulo (RSP), c) Penha (PNA) e d) Pitinga (PTG).

No entorno de ILM ocorrem atividades petroquímicas, cimenteiras, cerâmicas, adubos e fertilizantes (BISPO, 2018; ROCHA et al., 2012), as quais podem estar associadas aos valores de FCs observados para As, Cu, Pb e Zn. Embora o Zn seja um elemento essencial, elevadas concentrações comprometem o funcionamento fisiológico dos organismos, sendo, portanto, um risco tanto aos organismos que ali habitam, quanto a população que consome dos alimentos obtido daquela localidade.

No BF do solo do RSP o FC foi moderado para Pb em ambas as profundidades (0-5 e 10-20 cm), Figura 10b. No BB do solo do manguezal do RSP os valores de FC para o Pb e Zn foram moderados para as duas profundidades, Figura 10b. A região do RSP abriga uma ampla quantidade de indústrias, a exemplo da Refinaria Landolfo Alves, fábricas de asfalto, além dos recorrentes vazamentos de óleo e descarte de resíduos industriais e domésticos (MILAZZO; VAN GESTEL; CRUZ, 2020; RAMOS JÚNIOR; CRUZ, 2012),

atividades que podem estar contribuindo com a presença de Pb e Zn numa forma mais disponível ao ambiente, comprometendo negativamente o desenvolvimento da biota local.

No manguezal da PNA, os valores de FC foram muito alto para Pb no BF (0-5 e 10-20 cm) e no BB (10-20 cm), figura 10c. O FC moderado foi observado no BF para o Cu (0-5 cm), enquanto que os demais FCs foram baixo para As, Cd, Cr, Ni e Zn independente da profundidade e do bosque, figura 10c.

Os bosques de PTG estão situados na bacia do Subaé, como os bosques de PNA, e apresentaram FC muito alto no BF para Pb nas duas profundidades e alto no BB para Zn nas duas profundidades. O Cu, Pb e no BF (0-5 cm) e o Pb (0-5 cm) e o Cu (10- 20 cm) no BB, figura 10d apresentaram FC moderado.

A fonte de Pb dos manguezais da PNA e PTG deve ser oriunda do passivo ambiental de uma antiga indústria de processamento de galena situada na cidade de Santo Amaro, Ba (ANDRADE et al., 2017; BOMFIM et al., 2015; ROCHA et al., 2012). Os resultados deste estudo demonstram que mesmo após décadas de fechamento da fábrica, a concentração de Pb disponível ainda se encontra em níveis danosos a comunidade biótica.

O fator de contaminação geral (FCG), foi alto para ILM no BB (10-20 cm), e considerável no BF para PTG e PNA nas duas profundidades, indicando que essas áreas estão sendo impactadas de forma mais expressiva pelas atividades humanas que os manguezais do RSP (figura 11).

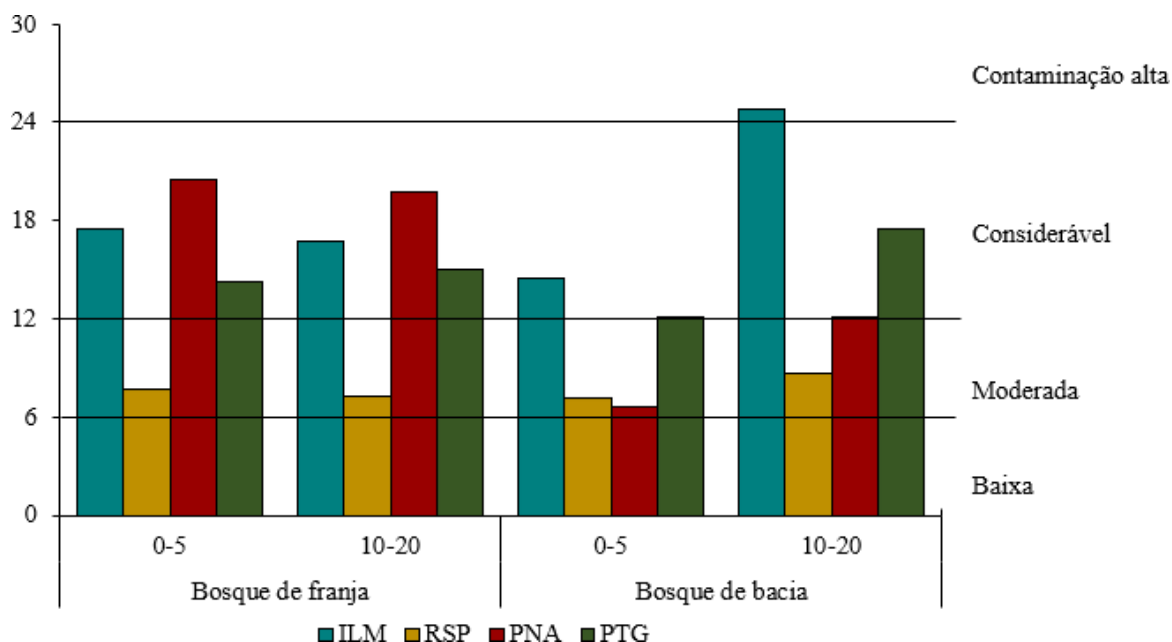


Figure 11. Distribuição do Fator de Contaminação Global (FCG) dos bosques de franja e bacia nas profundidades 0-5 e 10-20 cm.

No geral, a contaminação considerável está em maior parte presente nos BF, com exceção de PTG (10-20 cm). Já nos BBs a contaminação alta principalmente em ILM pode indicar a redistribuição dos contaminantes no interior do manguezal o que pode ser atribuído a dinâmica da água no meio, e as características físico-químicas dos solos do manguezal.

Avaliações periódicas e sistemáticas dos EPTs nos solos dos manguezais na BTS é de grande importância para manutenção da saúde dos organismos e todo o ecossistema devido as inúmeras fontes de contaminação de diferentes fontes antropogênica situadas no entorno dos manguezais.

O potencial de risco ecológico (RE) para os EPTs estudados estão apresentados na Tabela 4. Valores de RE < 40 como obtidos para As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn nos diferentes manguezais indicam que esses EPTS causam um baixo risco ecológico. Contudo, o Pb em ILM no BF na profundidade de 0-5 cm (41,82), e PNA em BF na profundidade de 0-5 cm (61,00) e em 10-20 cm (60,39) no BF e em BB (48,48) indicam a existência de risco ecológico moderado causado pelas concentrações deste metal o que pode resultar em risco ao ambiente e aos organismos que se encontram nos manguezais. Os valores

maiores obtidos nos solos da PNA são indicativos da transferência dos metais da área próxima a usina de processamento para aquele manguezal.

Tabela 5. Risco ecológico (RE) e Índice Potencial de Risco Ecológico (IPRE) nos manguezais de ILM, RSP, PNA, PTG nos bosques de franja (BF) e bacia (BB) nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm.

Área	Prof. (cm)	Bosque	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	IPRE
I M	0-5	BF	13,74	0,00	0,79	12,66	0,59	41,82	0,00	69,59
		BB	3,84	0,00	0,64	8,90	1,31	12,01	6,25	32,97
	10-20	BF	3,13	0,00	0,56	13,62	0,00	37,92	0,00	55,23
		BB	6,73	0,00	0,67	11,91	1,99	8,14	8,63	38,07
R SP	0-5	BF	0,00	0,00	0,17	4,49	0,56	15,99	1,03	22,23
		BB	0,00	0,00	0,18	4,75	1,08	9,78	1,43	17,22
	10-20	BF	0,00	0,00	0,19	4,95	0,81	18,44	1,24	25,64
		BB	0,00	0,00	0,16	5,10	1,50	7,99	1,44	16,19
PNA	0-5	BF	0,00	0,00	1,21	6,40	3,88	61,00	0,00	72,50
		BB	0,00	0,00	0,43	3,76	3,16	6,27	0,00	13,61
	10-20	BF	0,00	0,00	0,92	4,57	2,67	60,39	0,00	68,55
		BB	0,00	0,00	0,41	4,19	1,96	48,48	0,00	55,03
PTG	0-5	BF	6,22	0,00	0,54	5,44	2,67	11,65	3,19	29,73
		BB	10,25	0,00	0,56	4,86	3,05	7,14	3,37	29,24
	10-20	BF	3,98	0,00	0,48	4,69	3,26	14,01	3,36	29,78
		BB	3,6	0,00	0,63	6,27	4,14	5,1	3,73	23,48

O índice potencial de risco ecológico (IPRE) representa o risco ecológico geral dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e o As para os ambientes de manguezais. O valor de IPRE para todos bosques e profundidades dos manguezais estudados foi baixo de acordo com a classificação de Hakanson, (1980), tabela 5.

Em termos de valores numéricos de IPRE, a qualidade dos manguezais da BTS varia na seguinte ordem decrescente para o BF na profundidade de 0-5 cm: RSP (22,23) < PTG (29,73) < ILM (69,59) \cong PNA (72,50). Os valores de IRPE no BB na mesma profundidade foram bem menores do que o da BF e teve a seguinte sequencia decrescente: PNA (13,61) < RSP (17,22) < PTG (29,24) < ILM (32,97). Sequencias semelhantes foram obtidas para o IRPE para o BF de 10-20cm: RSP (25,64) < PTG (29,78) < ILM (55,23) < PNA (68,55); e o BB na mesma profundidade: RSP (16,19) < PTG (23,48) < ILM (38,07) < PNA (55,03).

Baseado nos resultados obtidos, os organismos que vivem nos primeiros 0-5 cm dos manguezais no BF da PNA e o BB de ILM são os menos favoráveis

para os organismos, enquanto os manguezais do RSP (BF e BB) e PTG (BB) são os que apresentam condições mais favoráveis nessa profundidade. Já para a profundidade de 10-20 cm dos BFs e BBs do RSP e da PNA são os manguezais mais e menos qualidade ecológica, respectivamente.

CONCLUSÕES

1. As concentrações pseudototais de EPTs diferiram espacialmente entre bosques nos manguezais de ILM (As, Cr, Cu, Pb e Zn), PNA (Cd, Cu, Pb e Zn) PTG (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e RSP (Zn).
2. A concentração de EPTs foram diferentes com a profundidade amostrada para de ILM (As, Pb e Zn), PNA (Cd e Pb) PTG (Ni).
3. Os BBs apresentaram maiores concentrações na profundidade de 10-20 cm para o As (nas quatro áreas avaliadas), Cd (PNA e PTG), Ni (PTG) e Pb (PNA).
4. Os EPTs As, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb e Zn foram encontrados nas frações mais solúveis (F1, F2 e F3), indicando que esses estão disponíveis para a biota dos manguezais.
5. De acordo com o IPRE, para a profundidade de 0-5 cm a qualidade dos manguezais seguiu a ordem decrescente RSP < PTG < ILM \cong PNA para o BF e PNA < RSP < PTG < ILM para o BB. Já na profundidade de 10-20 cm a qualidade dos manguezais seguiu a ordem decrescente de RSP < PTG < ILM < PNA para o BF e RSP < PTG < ILM < PNA para o BB.
6. Os primeiros 5 cm dos manguezais no BF da PNA e o BB de ILM são os menos favoráveis para a biota local, enquanto os manguezais do RSP (BF e BB) e PTG (BB) são os que apresentam melhores condições nessa profundidade.
7. A profundidade de 10-20 cm dos BFs e BBs do RSP foram os que apresentaram melhor qualidade ecológica
8. A profundidade de 10-20 cm dos BFs e BBs da PNA foram os que apresentaram pior qualidade ecológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUBAKAR, U. S.; ZULKIFLI, S. Z.; ISMAIL, A. Heavy metals bioavailability and pollution indices evaluation in the mangrove surface sediment of Sungai Puloh, Malaysia. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 6, p. 1–12, 2018.
- ALJAHDALI, M. O.; ALHASSAN, A. B. Ecological risk assessment of heavy metal contamination in mangrove habitats, using biochemical markers and pollution indices: A case study of *Avicennia marina* L. in the Rabigh lagoon, Red Sea. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 27, n. 4, p. 1174–1184, 2020.
- ALSAMADANY, H. et al. Spatial distribution and potential ecological risk assessment of some trace elements in sediments and grey mangrove (*Avicennia marina*) along the Arabian Gulf coast, Saudi Arabia. **Open Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 77–96, 2020.
- ÁLVAREZ-VALERO, A. M. et al. Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrera pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 102, n. 2, p. 87–94, 2009.
- ANDRADE, R. L. B. et al. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 1–2, p. 459–471, 2017.
- BARCELOUX, D. G. Donald G. Barceloux. **Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 239–258, 1999.
- BARROS, F. et al. Benthic habitats in Todos os Santos Bay. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 5, p. 551–565, 2012.
- BISPO, B. M. **O papel dos estudos oceanográficos na gestão de conflitos da zona costeira: o caso das comunidades da Ilha de Maré, Baía de Todos os Santos, Bahia**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, 2018.
- BOAVENTURA, S. F.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Índices de contaminação de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia.

Geociencias, v. 30, n. 4, p. 631–639, 2011.

BOMFIM, M. R. et al. Gênese, caracterização e classificação de solos de mangue na Bacia do Rio Subaé, Bahia, Brasil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 5, p. 1247–1260, 2015.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary tables. **Canadian Council of Ministers of the Environment**, p. 5, 2001.

CARVALHO, F. M.; TAVARES, T. M.; LINS, L. Soil contamination by a lead smelter in Brazil in the view of the local residents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 10, p. 1–15, 2018.

CARVALHO, R. A. A.; MARTINS, P. C. C. Caracterização Da Atividade De Carcinicultura No Vale Do Rio Açú, Rio Grande Do Norte, Brasil. **Holos**, v. 2, p. 96, 2017.

CEMPEL M.; NIKEL G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, p. 375–382, 2006.

CHAI, M. et al. Occurrence and contamination of heavy metals in urban mangroves: A case study in Shenzhen, China. **Chemosphere**, v. 219, p. 165–173, 2019.

CHEN, W. Q. et al. Anthropogenic arsenic cycles: A research framework and features. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 328–336, 2016.

CIRANO M; LESSA G. C. Oceanographic characteristic of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, p. 363–387, 2007.

COSTA-BÖDDEKER, S. et al. Science of the Total Environment Heavy metal pollution in a reforested mangrove ecosystem (Can Gio Biosphere Reserve , Southern Vietnam): Effects of natural and anthropo- genic stressors over a thirty-year history. v. 716, 2020.

COSTA, E. S. et al. Can severe drought periods increase metal concentrations in mangrove sediments? A case study in eastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 1–11, 2020.

DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 12, p. 2471–2477, 2010.

DI GIULIO, G. M. et al. Brazilian cases and the debate about risk communication and governance in areas contaminated by lead. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 17, n. 2, p. 337–349, 2012.

DOUAY, F. et al. Assessment of potential health risk for inhabitants living near a former lead smelter. Part 1: Metal concentrations in soils, agricultural crops, and homegrown vegetables. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 5, p. 3665–3680, 2013.

ELTURK, M. et al. Evaluation of heavy metals and environmental risk assessment in the Mangrove Forest of Kuala Selangor estuary, Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 1–9, 1 nov. 2018.

HA, A. H. et al. Study of Heavy Metals contamination in Mangrove Sediments of the Red Sea Coast of Yemen from Al-Salif to Bab-el-Mandeb Strait. **Journal of Ecology & Natural Resources**, v. 2, n. 1, 2018.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M.; OLIVEIRA, T. L. Distribuição de apicuns e de manguezais na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Proceedings of XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Natal, Brasil, p. 4607-4614, 2009.

HAI, N. T. et al. Hai et al. - 2016 - WiFi. **Annals of Forest Science**, v. 77, p. 18, 2020.

HAKANSON, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. DE. **Baía de todos os santos: aspectos oceanográficos**. [s.l: s.n.].

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 11, p. 2603–2614, 2012.

HATJE, V.; DE ANDRADE, J. B. **SciELO Books / SciELO Livros / SciELO Libros Baía de todos os santos**. [s.l: s.n.].

HETTIARACHCHI, S. R. et al. Factors influencing arsenic concentrations and species in mangrove surface sediments from south-east NSW, Australia. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 1, p. 209–219, 2017.

HOSSAIN, M. A. et al. Molecular Mechanism of Heavy Metal Toxicity and Tolerance in Plants: Central Role of Glutathione in Detoxification of Reactive Oxygen Species and Methylglyoxal and in Heavy Metal Chelation. **Journal of Botany**, v. 2012, n. Cd, p. 1–37, 2012.

HU, B. et al. Study of soil physicochemical properties and heavy metals of a mangrove restoration wetland. v. 291, 2021.

JUNIOR, G. S. M. et al. PHYTOSOCYOLOGIC CHARACTERIZATION AND ASSOCIATED SEDIMENT IN A MANGROVE AREA WITH IMPACTS OF OIL SPILL , TODOS OS SANTOS BAY , BAHIA , BRAZIL. **International Journal of Development Research**, v. 10, p. 36509–36517, 2020.

KUMARI, P.; SINGH, J. K.; PATHAK, B. **Potential contribution of multifunctional mangrove resources and its conservation**. [s.l.] INC, 2020.

LI, R. et al. Distribution and accumulation of mercury and copper in mangrove sediments in Shenzhen, the world's most rapid urbanized city. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 2, p. 1–11, 2016.

LIMA, L. R. P. DE A.; BERNARDEZ, L. A. Characterization of the soil contamination around the former primary lead smelter at Santo Amaro, Bahia, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 14, 2017.

LIU, J. et al. Quantifying and predicting ecological and human health risks for binary heavy metal pollution accidents at the watershed scale using Bayesian Networks. **Environmental Pollution**, v. 269, p. 116125, 15 jan. 2021.

LUGO, A. E.; SNEDAKER, S. C. The Ecology of Mangroves. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 5, n. 1, p. 39–64, 1974.

MACFARLANE, G. R.; BURCHETT, M. D. Cellular distribution of copper, lead and zinc in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. **Aquatic Botany**, v.

68, n. 1, p. 45–59, 1 set. 2000.

MANCEAU, A.; MATYNIA, A. The nature of Cu bonding to natural organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 9, p. 2556–2580, 2010.

MARCHAND, C.; FERNANDEZ, J. M.; MORETON, B. Trace metal geochemistry in mangrove sediments and their transfer to mangrove plants (New Caledonia). **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 216–227, 2016.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALLENBACH, M. Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving effluents from shrimp farms (Teremba Bay, New Caledonia). **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 3, p. 529–541, 2011.

MARTÍNEZ-COLÓN, M. et al. Bioaccumulation and biomagnification of potential toxic elements (PTEs): An *Avicennia germinans*–*Uca rapax* trophic transfer story from Jobos Bay, Puerto Rico. **Ecological Indicators**, v. 121, 2021.

MAURYA, P.; KUMARI, R. Toxic metals distribution , seasonal variations and environmental risk assessment in surficial sediment and mangrove plants (*A . marina*), Gulf of. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, n. October 2020, p. 125345, 2021.

MEDEIROS, A. S. et al. Anthropogenic interference in mangrove areas of the mundaú-manguaba estuarine lagoon complex (Celmm), alagoas (brazil) as a case study. **Ciencia Rural**, v. 50, n. 10, p. 1–10, 2020.

MILAZZO, A. D. D. et al. The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an estuarine zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 149, p. 143–150, 2014.

MILAZZO, A. D. D.; VAN GESTEL, C. A. M.; CRUZ, M. J. M. Spatio-temporal variation of metal concentrations in estuarine zones of the todos OS Santos Bay, Bahia, Brazil. **Geociencias**, v. 39, n. 1, p. 153–169, 2020.

MOTTA, P. N. S. D. et al. Hydrogeochemistry of the Subaé River Impacted by Lead Smelting Activities, Bahia State, Brazil: Geochemical Characterization and Fluxes of Metals. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 12, 2018.

OTERO, X. L. et al. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments

of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia - SP, Brazil). **Geoderma**, v. 148, n. 3–4, p. 318–335, 2009.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579–582, 2005.

PRADIT, S. et al. Chemical fractionation of trace elements in mangrove sediments from the Songkhla Lake, Thailand using BCR technique. **ScienceAsia**, v. 45, n. 5, p. 465–473, 2019.

QUEIROZ, A. F. DE S.; CELINO, J. J. **Avaliação de Ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: [s.n.].

RAMOS JUNIOR, A. B. DA S.; CRUZ, M. J. M. Variabilidade Espaço-temporal de parâmetros físico-químicos e metais pesados no Rio São Paulo, Município de Candeias, Bahia. **Geociências**, v. 31, n. 11, p. 622–637, 2012.

RECK, B. K. et al. Anthropogenic nickel cycle: Insights into use, trade, and recycling. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 9, p. 3394–3400, 2008.

ROCHA, G. O. et al. Contamination at Todos os Santos Bay. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 5, p. 583–610, 2012.

ROCHA, T. S. et al. Effects of dredging at Aratu port in All Saints Bay, Brazil: monitoring the metal content in water and sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 7, 2016.

RZYMSKI, P. et al. Impact of heavy metals on the female reproductive system. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 22, n. 2, p. 259–264, 2015.

SANTOS, M. V. S. et al. Evaluation of metal contamination in mangrove ecosystems near oil refining areas using chemometric tools and geochemical indexes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, n. February, 2021.

SARKAR, S. K. et al. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments. In: **Environmental Risk Assessment of Soil**

Contamination. [s.l.] IntechOpen, 2014a. p. 36.

SARKAR, S. K. et al. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments. **Environmental Risk Assessment of Soil Contamination**, 26 mar. 2014b.

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 1–12, 2012.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, n. 5, p. 739–753, 1 jul. 2005.

SILVA, G. S. DA et al. Persistence and mobility of metals in an estuarine environment 25 years after closure of a lead smelter, Bahia State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p. 12, 2017a.

SILVA, G. S. et al. Distribution and fractionation of metals in mangrove sediment from the Tibiri river estuary on Maranhão Island, Amazon region. **Revista Virtual de Quimica**, v. 6, n. 2, p. 323–336, 2014.

SILVA, G. S. et al. Persistence and mobility of metals in an estuarine environment 25 years after closure of a lead smelter, Bahia State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 16, p. 1–12, 2017b.

SILVA, W. DE M. **Metais pesados em solos de manguezais em estuários da bacia Paraíba, nordeste do Brasil.** [s.l: s.n.].

SINGH, J. K. Structural characteristics of mangrove forest in different coastal habitats of Gulf of Khambhat arid region of Gujarat, west coast of India. **Heliyon**, v. 6, n. 8, p. e04685, 2020.

THANH-NHO, N. et al. Bioaccumulation of some trace elements in tropical mangrove plants and snails (Can Gio, Vietnam). **Environmental Pollution**, v. 248, p. 635–645, 2019.

TIAN, K. et al. Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. **Ecological Indicators**, v. 72, p. 510–520, 1 jan. 2017.

US EPA. **Method 3050B: Acid Digestion of sediments, sludges, and soils.**

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

YOSHINAGA, M. et al. A comprehensive study including monitoring, assessment of health effects and development of a remediation method for chromium pollution. **Chemosphere**, v. 201, p. 667–675, 1 jun. 2018.

YUAN, G. L. et al. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 136, p. 40–47, 1 jan. 2014.

ZHAI, Q.; NARBAD, A.; CHEN, W. Dietary strategies for the treatment of cadmium and lead toxicity. **Nutrients**, v. 7, n. 1, p. 552–571, 2015.