

**SISTEMA ESTUARINO DE
SANTOS E SÃO VICENTE**

AGOSTO DE 2001

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO

DIRETORIA DE DESENVOLVIMENTO E TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA

DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENGENHARIA AMBIENTAL

PROCOP

PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO

PROGRAMA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA

SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS E SÃO VICENTE

**AGOSTO
2001**

SUMÁRIO

	página
1. Introdução	4
2. Objetivos	7
3. Metodologia	8
3.1. Área de estudo	8
3.1.1. Pontos de amostragem.....	8
3.1.2. Caracterização das fontes de poluição	10
3.2. Metodologia de amostragem e de análises químicas	12
3.2.1. Procedimentos de amostragem.....	12
3.2.1.1. Água.....	12
3.2.1.2. Sedimento	12
3.2.1.3. Organismos aquáticos	12
3.2.2. Análises químicas	15
3.2.2.1. Metais e Arsênio	16
3.2.2.2. Compostos voláteis.....	16
3.2.2.3. Compostos semivoláteis	16
3.2.2.4. Bifenilas policloradas – PCBs	17
3.2.2.5. Dioxinas e furanos	17
3.3. Metodologia utilizada na interpretação dos resultados	17
4. Resultados obtidos na avaliação da contaminação química do sistema estuarino de Santos e São Vicente	23
4.1. Fontes potenciais de poluição do sistema hídrico.....	29
4.2. Metais pesados e Arsênio	35
4.2.1. Arsênio	42
4.2.2. Cádmio	43
4.2.3. Chumbo	45
4.2.4. Cobre.....	49
4.2.5. Cromo.....	50
4.2.6. Manganês	53
4.2.7. Mercúrio.....	54
4.2.8. Níquel.....	57
4.2.9. Zinco	59
4.3. Solventes aromáticos	62
4.4. Solventes halogenados.....	64
4.5. Hidrocarbonetos aromáticos clorados.....	65
4.6. Pesticidas organoclorados.....	71
4.7. Bifenilas Policloradas - PCBs.....	78
4.8. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAHs.....	85
4.9. Compostos Fenólicos.....	100
4.10. Dioxinas e furanos	107
4.11. Outros poluentes	117
5. Considerações finais e recomendações	119
5.1. Quanto ao comportamento genérico de poluentes no ambiente aquático	119
5.2. Quanto a cada grupo de poluentes ou a poluentes específicos.....	120
5.3. Quanto aos compartimentos avaliados.....	129
6. Bibliografia Consultada.....	133
7. Equipe Técnica.....	138
8. Colaboradores.....	138
9. Índice de imagens	140
10. Ficha Técnica Bibliográfica	142

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras, de uma maneira geral, tendem a apresentar uma intensa ocupação humana, ocasionando forte pressão sobre os frágeis ecossistemas que aí se encontram. No Brasil, das 25 regiões metropolitanas, 14 encontram-se em estuários onde se localizam os principais pólos petroquímicos e sistemas portuários do país, responsáveis por uma significativa degradação destes ecossistemas (DIEGUES, 1987). Os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente, inseridos na Região Metropolitana da Baixada Santista, Estado de São Paulo, representam os mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros. A região abriga o maior porto da América Latina (o Porto de Santos) e o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão.

A proximidade da região metropolitana de São Paulo, a construção de uma desenvolvida infraestrutura de transporte rodoviário, ferroviário e portuário, e a disponibilidade local de água e energia elétrica levaram, a partir da década de 50, à implantação de diversas indústrias de base (siderurgia, petroquímica, fertilizantes) em meio a uma ampla rede de canais estuarinos e extensos manguezais, confinados entre o oceano e as escarpas da Serra do Mar (figura 1). Esta atividade industrial, de alto potencial poluidor, fez dos estuários de Santos e São Vicente grandes receptores de resíduos tóxicos e efluentes líquidos contaminados. Os poluentes industriais, juntamente com os resíduos e esgotos do Porto de Santos e das cidades da região, provocaram um grave quadro de degradação ambiental, com significativos reflexos na área social e de saúde pública. Este cenário foi agravado, ainda, pela disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios, além dos freqüentes acidentes com derramamentos de óleo e outras substâncias tóxicas nos cursos d'água. (CETESB, 1979; TOMMASI, 1979).

Em estudos realizados em 1974 (TOMMASI, 1979), 1976 (CETESB, 1979) e 1979 (CETESB, 1981), avaliando os impactos da poluição em águas, sedimentos e organismos aquáticos do estuário e baía de Santos e, posteriormente, em 1984, da contaminação e toxicidade nos rios Perequê, Cubatão, Mogi, Perdido e Piaçaguera em Cubatão (JOHNSCHER-FORNASARO & ZAGATTO, 1985; CETESB, 1989), foi constatado o comprometimento do ambiente aquático em todos os locais estudados. Foram apontadas como as causas de degradação destes sistemas, a poluição de origem doméstica e industrial, responsáveis pela contaminação química e microbiológica, e as alterações físicas dos habitats resultantes de processos de erosão, assoreamento, aterros de canais e manguezais e intervenções no sistema de drenagem.

Os manguezais da região, que representam cerca de 43% dos 231 km² de manguezais da costa paulista (HERZ, 1987), também foram significativamente alterados. Um levantamento do estado de conservação dos manguezais nesta região, baseado em fotografias aéreas do período compreendido entre 1958 e 1989, demonstrou que 44% (58 km²) dos manguezais originalmente existentes na Baixada Santista encontravam-se degradados e 16% (20 km²) haviam sido aterrados para ocupação urbana ou industrial, sendo que apenas 40% (53 km²) mantinham-se em bom estado de conservação, a maioria na região de Bertioga (SILVA *et al.*, 1991). A partir dos dados de estrutura dos bosques de mangue e do seu nível de contaminação por metais pesados (levantados no período entre 1982 e 1984, em 33 pontos da Baixada Santista), foram identificados locais com elevada contaminação por metais pesados e bosques de mangue bastante alterados pela poluição (RODRIGUES & ROQUETTI-HUMAYTÁ, 1988).

[Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo \(clique para visualizar\)](#)

O processo de degradação dos ecossistemas costeiros e os efeitos deletérios da poluição começaram a ser revertidos somente a partir de 1984, quando deu-se início a um intensivo programa de controle da poluição do ar, das águas e do solo, no pólo industrial de Cubatão, envolvendo investimentos da ordem de US\$ 800 milhões. Entre diversas ações realizadas pelo "Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão" levado a efeito pela CETESB, destacou-se a implantação de sistemas de tratamento de efluentes industriais em todas as fábricas da região, resultando na acentuada redução da carga de poluentes para o sistema hídrico (tabela 1). Observou-se, então, um gradativo processo de recuperação dos ecossistemas aquáticos e estuarinos, com o aumento da diversidade de aves e organismos aquáticos e a intensificação da pesca.

Tabela 1 – Redução do lançamento de poluentes industriais de Cubatão nos rios e estuários, em toneladas por ano.

POLUENTES	1984 (ton/ano)	1994 (ton/ano)	REDUÇÃO (%)
Carga orgânica	22.678	1.547	93
Metais pesados	1.467	44	97
Fluoreto	1.276	100	92
Fenóis	27	6	78
Resíduos sedimentáveis	216	22	90

Apesar do grande esforço para o controle da poluição e melhoria da qualidade ambiental, um levantamento da contaminação nos rios Cubatão, Perequê, Piaçaguera e Casqueiro, realizado em 1988, portanto após a implantação do programa de controle da poluição, concluiu que a região permanecia impactada por concentrações elevadas de metais pesados e compostos organoclorados na água, nos sedimentos e nos organismos aquáticos (peixes, siris e caranguejos) (CETESB, 1990; EYSINK *et al.*, 1991; VARGAS-BOLDRINI *et al.*, 1991). Este trabalho foi o último levantamento sistemático sobre a contaminação ambiental na região da Baixada Santista e, indicou, ainda, os riscos de acumulação dos contaminantes nos organismos que estariam retornando ao ambiente em recuperação, expondo a população ribeirinha ao consumo de pescados comprometidos pela poluição.

Durante a década de noventa, deu-se continuidade à implantação e aperfeiçoamento dos sistemas de controle da poluição das águas e do solo na região. Algumas indústrias implantaram sistemas para recirculação total dos efluentes líquidos ou aumentaram consideravelmente a reutilização de suas águas servidas. Em locais contaminados por hidrocarbonetos e resíduos de organoclorados, foram implantados sistemas de coleta e tratamento das águas subterrâneas com a finalidade de descontaminar o solo e, até mesmo, eliminar a contribuição de poluentes para o sistema hídrico. Assim como ocorreu a melhoria da qualidade de água com as ações de controle, observou-se uma recuperação substancial dos manguezais e o aumento da diversidade de aves aquáticas, entre as quais os guarás (*Eudocimus ruber*) que estão entre as espécies consideradas ameaçadas de extinção. Posteriormente, deu-se início a um projeto para verificar se os manguezais degradados seriam passíveis de serem recuperados. Um experimento de plantio utilizando propágulos e plântulas de mangue, realizado a partir de 1993, indicou uma alta taxa de sobrevivência (cerca de 80%) em área de Cubatão, fortemente degradada, e demonstrou a viabilidade da recuperação desse ecossistema na região (MENEZES *et al.*, 1994; EYSINK *et al.*, 1997, 1998a,b). O projeto de recuperação, com o envolvimento dos próprios pescadores ribeirinhos e seus filhos nas atividades de plantio, demonstrou que o quadro de degradação é passível de reversão (POFFO *et al.*, 1998).

Os rios e estuários da região são bastante usados para a pesca profissional e recreativa. SANTOS FILHO *et alli.* (1991) observaram que 46,13 % das famílias de seis bairros de Cubatão consumiam peixes e/ou outros organismos da região, sendo o maior valor observado na Vila dos Pescadores (61,7 % das famílias entrevistadas), a qual possuía na época cerca de 5.000 habitantes. Cerca de 42 % das famílias entrevistadas consideraram os produtos dos rios de Cubatão impróprios para o consumo e 54 % concordaram com a afirmação de que o consumo de peixes da região pode causar problemas à saúde. Os autores também colocam que “...o consumo de peixes e outros organismos dos rios de Cubatão varia na relação inversa ao consumo de outras proteínas de origem animal, o que sugere que os produtos dos rios representam fonte alternativa de proteína animal para as famílias de menor nível sócio-econômico”.

Segundo GUTBERLET (1996), a pescaria no rio Cubatão e nos manguezais era evitada pela população local pois a maioria dos peixes apresentavam a pele manchada, seriam cegos e teriam gosto intragável. Além da pesca, a coleta de siris, caranguejos e mexilhões nos manguezais da região também representam uma atividade econômica importante para a população de menor poder aquisitivo.

Com o prosseguimento das ações de controle da poluição na década de 90 era de se esperar uma redução na exposição da fauna local e conseqüentemente, de seus consumidores (especialmente pescadores locais) aos contaminantes. Levantamentos mais recentes (1997 e 1998), no entanto, apontam a persistência de problemas de acumulação de poluentes nos sedimentos dragados dos canais portuários e, portanto, potencialmente disponíveis à biota aquática, pondo em risco a saúde pública e o equilíbrio ecológico dos ecossistemas costeiros da região (PRÓSPERI, *et al.*, 1999).

A fim de avaliar a evolução do quadro de contaminação ambiental, ampliar a área de estudo e agregar poluentes até então não estudados de forma sistemática na região (por exemplo, PCBs, PAHs, dioxinas e furanos), a CETESB realizou o presente estudo. Na prática, o levantamento permitirá estabelecer novas metas de controle da poluição hídrica, definir medidas específicas de prevenção à contaminação de organismos consumidos pela população e subsidiar o gerenciamento dos conflitos ambientais entre a preservação do estuário e as atividades industriais, portuárias, turísticas e de pesca na principal região costeira do Estado.

O levantamento da contaminação ambiental do “Sistema Estuarino de Santos e São Vicente” teve início em fevereiro de 1999. O projeto abrangeu 26 pontos de amostragem, incluindo rios, estuários e o mar em toda a região de influência da poluição hídrica. Nesses pontos, foram realizadas coletas de amostras de água (22 amostras), sedimentos (63 amostras) e organismos aquáticos (161 amostras de peixes, crustáceos e moluscos).

Foram determinados cerca de 120 parâmetros envolvendo metais pesados e arsênio, pesticidas organoclorados, organoclorados aromáticos, organofosforados, herbicidas e outros pesticidas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), solventes aromáticos e halogenados, bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos. Também foram determinadas as características físico-químicas das águas e dos sedimentos, bem como foram realizados testes de toxicidade e mutagenicidade nas amostras coletadas, além da determinação de parâmetros microbiológicos, incluindo agentes patogênicos.

O estudo produziu mais de 30.000 dados de análises físicas, químicas e biológicas, que demandarão alguns meses para sua interpretação integral e elaboração de um relatório final tratando de todos os aspectos envolvidos. Para não retardar a definição de medidas corretivas e preventivas visando a redução da contaminação ambiental e seus impactos na Baixada Santista, optou-se por elaborar este relatório contendo uma síntese dos dados relativos à contaminação química das águas, sedimentos e organismos aquáticos na região.

As análises dos dados microbiológicos, dos testes ecotoxicológicos e dos demais parâmetros físico-químicos da água e do sedimento serão apresentadas no relatório final do projeto.

2. OBJETIVOS

- Avaliar a contaminação da água, dos sedimentos e dos organismos aquáticos do sistema estuarino de Santos e São Vicente e a Baía de Santos, relacionando-a com as fontes potenciais de poluentes existentes na região;
- Fornecer subsídios técnicos às ações de prevenção da contaminação, de controle da poluição e de recuperação ambiental na Baixada Santista;
- Apoiar o gerenciamento costeiro subsidiando o zoneamento ecológico-econômico da região Metropolitana da Baixada Santista e suas revisões.

3. METODOLOGIA

3.1. Área de estudo

O levantamento da contaminação ambiental do sistema estuarino de Santos e São Vicente foi realizado em 26 pontos de amostragem distribuídos por toda a região estuarina, abrangendo os principais rios contribuintes do sistema e a baía de Santos, além de parte da zona marinha adjacente (ilha da Moela e Laje de Santos). As coletas foram realizadas entre fevereiro e maio de 1999. A delimitação da área de estudo seguiu critérios fisiográficos e a distribuição das fontes potenciais de poluição presentes na região.

3.1.1. Pontos de amostragem

A área de estudo (figura 2), apresenta ecossistemas bastante complexos e heterogêneos, o que exigiu uma compartimentação espacial do ambiente para garantir uma amostragem representativa do sistema estuarino propriamente dito, incluindo as bacias contribuintes e a região marinha adjacente. Os compartimentos foram delimitados de acordo com os principais condicionantes ecológicos, sobretudo a influência do regime de marés, a salinidade das águas e as bacias hidrográficas contribuintes do sistema. Assim, foram consideradas 5 zonas ecológicas visando facilitar a interpretação dos resultados:

- **Zona I – Rios de Cubatão**, representando os cursos d'água que contribuem diretamente para o estuário de Santos (rios Cubatão, Perequê, Mogi e Piaçaguera) e constituem os corpos receptores dos efluentes industriais do município e das águas contaminadas do Sistema Alto Tietê (Região Metropolitana de São Paulo), via canal de fuga da Usina Hidrelétrica Henry Borden. São corpos de água doce com pequena ou nenhuma influência da cunha salina, enquadrados nas Classes 2 (pontos 1, 2 e 4) e 3 (ponto 3) descritas na Resolução CONAMA (1986).
- **Zona II - Estuário de Santos**, englobando todos os canais estuarinos e trechos de rios sob influência direta do regime de marés e que recebem a drenagem dos municípios de Cubatão, Santos e Guarujá. Esta zona engloba integralmente os canais portuários da Cosipa e do Porto de Santos e o trecho ocidental do canal de Bertioga (pontos 23 e 24), cujas águas drenam para o canal de Santos. Estas águas sendo salobras, são enquadradas na Classe 7 da Resolução CONAMA (1986). Esta zona recebe a influência direta dos efluentes das indústrias COSIPA, Ultrafertil e Dow Química, dos terminais portuários (pontos 5, 6, 7 e 8), além dos esgotos domésticos e do chorume do Lixão da Alemoa (ponto 10).
- **Zona III - Estuário de São Vicente**, incluindo os canais estuarinos e rios sob influência direta do regime de marés e que recebem a drenagem dos municípios de São Vicente e Praia Grande, com destaque para os rios Branco, Mariana e Piaçabuçu (pontos 12, 13, 14, 15, 16, 25 e 26). As águas são salobras, sendo enquadradas na Classe 7. O estuário recebe contribuições de poluentes oriundos de áreas contaminadas por resíduos com organoclorados e metais pesados, bem como é receptor de esgotos *in natura* e do chorume do Lixão de Sambaiatuba (ponto 11).
- **Zona IV - Baía de Santos**, ambiente marinho delimitado pelas pontas de Itaipú, em São Vicente, e da Monduba, no Guarujá (ponto 9, 25, 26, 27 e 28). Este compartimento, relativamente abrigado, recebe as contribuições dos canais de Santos e São Vicente,

constituindo-se numa zona de mistura da água do mar com as águas salobras provenientes dos estuários. As águas são salinas enquadrando-se na Classe 5 da Resolução CONAMA (1986). As principais fontes de poluição direta nesta zona são os esgotos lançados pelo emissário submarino de Santos e dos canais de drenagem urbana e os sedimentos dragados do canal portuário, os quais foram, no passado, lançados indevidamente dentro baía.

- **Zona V – Zona Marinha Adjacente**, região costeira adjacente, situada em mar aberto, com profundidades superiores a 15 metros, sob influência direta das correntes marinhas. Suas águas são salinas (Classe 5). Como fontes de poluição direta destacam-se a disposição de sedimentos contaminados dragados dos canais portuários de Santos e da COSIPA e o lançamento de esgotos pelos emissários de Guarujá e Praia Grande.

Os pontos amostrados neste trabalho, num total de 26 (figura 2 e tabela 2), foram definidos nestas zonas de forma a representar as principais fontes de poluentes para o sistema hídrico. Sua definição baseou-se em estudos realizados anteriormente pela CETESB e pelos demais órgãos envolvidos no projeto, levando em consideração o uso do solo e as características das atividades industriais, urbanas, portuárias e pesqueiras existentes na região. A fim de melhor caracterizar a contaminação ambiental, foram acrescentados, ao presente diagnóstico, 10 pontos de amostragem de sedimentos coletados em 1997. Para diferenciá-los utilizou-se algarismos romanos. Além destes, existem dados de sedimento referentes ao material coletado no porão do navio Ais Giorgis, naufragado em 1973 no canal de Santos (figura 2), cujos dados serão analisados no relatório final. Na tabela 2 estão descritos o número de amostras por local de coleta e os pontos de amostragem, cuja localização pode ser visualizada no mapa dos pontos de amostragem (figura 2). Neste mapa constam, além dos pontos de amostragem deste estudo, os pontos de sedimento analisados em outros estudos da CETESB realizados em 1997 e 1998 ao longo do canal do Estuário de Santos e Ilha da Moela.

[Figura 2 – Localização dos pontos de amostragem](#) (clique para visualizar)

3.1.2. Caracterização das fontes de poluição

Com base em registros e dados de análises de efluentes líquidos produzidos pelas Agências Ambientais da CETESB em Santos e Cubatão, no período de 1979 a maio de 1998, e informações colhidas durante as ações de rotina para o controle da poluição na área portuária e industrial, foram sistematizados os dados históricos sobre lançamento de poluentes e identificadas as atuais fontes de poluição hídrica cujos corpos receptores drenam para os ecossistemas marinhos e estuarinos. Também foram identificadas e caracterizadas as fontes potenciais de poluição existentes na região, incluindo terminais portuários, lixões, aterros sanitários, áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos tóxicos, estações de tratamento de águas e esgotos, contribuições difusas e lançamentos *in natura* de esgotos em canais, rios e mar.

O critério de enquadramento de uma unidade industrial, terminal, estrutura de saneamento básico ou área contaminada por resíduos como sendo uma fonte potencial de um determinado poluente, baseou-se na premissa de que este é produzido ou manipulado pela fonte ou está presente como contaminante na matéria prima, nos insumos ou no produto, ou, ainda, é gerado direta ou indiretamente pelo processo produtivo ou sistemas de tratamento.

Para o caso das fontes industriais e dos terminais portuários, as informações sobre produtos, insumos e matérias primas foram colhidas no Memorial de Caracterização do Empreendimento (MCE), utilizado no processo de licenciamento dessas fontes. A geração ou liberação de poluentes pelos sistema produtivo ou de tratamento foi avaliada mediante as amostragens de efluentes realizadas durante o controle de rotina dessas fontes, efetuado pelas Agências da CETESB em Santos e Cubatão.

Para a caracterização das fontes relacionadas a esgotos e resíduos sólidos domésticos como fontes potenciais de poluição foram considerados dados sobre a composição química do chorume e dos esgotos domésticos, bem como resultados de análises químicas realizadas pela CETESB na região, contidas nos processos internos da Companhia.

Da mesma forma, através de dados contidos em processos internos da CETESB, as áreas contaminadas por disposição inadequada de resíduos industriais foram classificadas como fontes potenciais de poluição em função da natureza química dos resíduos e da presença de poluentes nas águas subterrâneas ou de drenagem e nos efluentes das estações de tratamento de águas subterrâneas, quando existentes.

A detecção do lançamento de um determinado poluente ao longo do período de avaliação (1984 a 2000), determinou a classificação da unidade como fonte potencial do poluente, mesmo quando os níveis encontrados atendem a padrões legais ou os lançamentos são esporádicos ou mesmo eventuais. Tal procedimento se justifica pelo fato de que a poluição observada na região resulta, em geral, de um conjunto de fontes que, isoladamente, podem não representar riscos ao ambiente. Considerando que o monitoramento da qualidade dos efluentes não é contínuo, sendo realizado por amostragens mensais a anuais ou mesmo esporádicas (de acordo com a priorização da fonte), entende-se que a detecção do poluente, desde que devidamente comprovada, é suficiente para o enquadramento da fonte como potencialmente poluidora. Da mesma forma, o estoque ou manipulação de qualquer substância ou produto que possa ser considerado poluente foram considerados para o enquadramento da fonte.

Todas as fontes potenciais de poluição dos recursos hídricos foram plotadas em mapas, e caracterizadas qualitativamente, de forma a auxiliar na interpretação dos resultados relativos ao comportamento dos poluentes no sistema hídrico.

Os dados detalhados de monitoramento dos efluentes industriais e domésticos produzidos nos últimos 16 anos pelas Agências Ambientais da CETESB em Santos e Cubatão, incluindo o inventário das fontes de poluição das águas de 1999, serviram de base para a discussão dos resultados obtidos, mas não foram aqui incluídos devido ao grande volume de informação gerada. Estes dados, entretanto, comporão os anexos do relatório final deste projeto de pesquisa.

Tabela 2- Localização dos pontos de amostragem, principais fontes de poluição e número de amostras coletadas para o levantamento da contaminação no sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP (1999) (pontos 1 a 26) e do estudo de 1997 (pontos I a X).

Zona	Ponto de coleta	Localização / principais fontes de poluição	Número de amostras		
			Águas	Sedimentos	Organismos
Bacia do Cubatão	1	Rio Cubatão / lixão de Pilões, Canal de Fuga, ETA-III.	1	3	-
	2	Rio Perequê / depósito da Rhodia	1	3	-
	3	Rio Cubatão / indústrias químicas e petroquímicas, ETE-Cubatão	1	3	13 (97)
	4	Rio Piaçaguera a jusante do Rio Mogi / indústrias de fertilizantes	1	3	12 (56)
Estuário de Santos	5	Bacia de evolução da Cosipa / Cosipa	1	3	12 (140)
	6	Largo do Caneu - Ilha dos Bagres / fontes diversas	1	3	18 (303)
	7	Canal do Estuário de Santos, próximo ao Canal de Bertioiga	1	3	12 (129)
	8	Rio Santo Amaro / Dow Química, esgotos, marinas	1	3	05 (79)
	9	Saída do canal de Santos / porto, fontes diversas	1	3	02 (140)
	10	Rio Casqueiro / lixão da Alemoa, esgotos	1	3	16 (173)
	23	porão do navio Ais Georges / fontes diversas	-	-	06 (252)
	24	Canal de Bertioiga (l. do Candinho) / fontes diversas	1	1	-
	I	Canal da Cosipa (margem do canal dragado) / Cosipa	-	1	-
	II	Canal da Cosipa (fundo do canal dragado) / Cosipa	-	1	-
	III	Foz do Rio Cubatão (leito original) / indústrias em geral	-	1	-
	IV	Alemoa (margem do canal dragado) / fontes diversas	-	1	-
	V	Alemoa (fundo do canal dragado) / fontes diversas	-	1	-
	VI	Ilha Barnabé (margem) / terminais, fontes diversas	-	1	-
VII	Ilha Barnabé (canal dragado) / fontes diversas	-	1	-	
VIII	Canal de Bertioiga (monte Cabirão) / fontes diversas	-	1	-	
Estuário de São Vicente	11	Largo da Pompeba / lixão de Sambaiaatuba, esgotos	1	-	-
	12	Rio Santana próximo ao Rio Queiroz / Ciel	1	3	10 (115)
	13	Rio Branco (jusante) / resíduos da Rhodia	1	3	13 (122)
	14	Largo de São Vicente / fontes diversas	1	3	15 (142)
	15	Rio Mariana (jusante) / resíduos da Rhodia, esgotos	1	3	14 (117)
	16	Canal dos Barreiros / fontes diversas	1	3	-
	25	Rio Branco (montante) / resíduos da Rhodia	1	1	-
	26	Rio Mariana (montante)	1	1	-
Baía de Santos	17	Entre a Ilha Porchat e Praia Paranaçu / esgotos, marinas	1	3	-
	18	Saída do emissário de Santos / esgotos, sedimentos dragados	1	3	-
	19	Morro do Itaipú / sedimentos dragados, esgotos	1	3	-
	20	Ponta Grossa da Barra / sedimentos dragados, esgotos	1	3	02 (224)
Zona Marinha Adjacente	21	Ilha da Moela / sedimentos dragados	1	3	02 (61)
	22	Laje de Santos / controle	1	-	03 (158)
	IX	Praia do Guaiuba / sedimentos dragados	-	1	-
	X	Local para disposição de material dragado / sedimentos dragados	-	1	-

() = número de exemplares coletados

- = amostra não realizada

I a X = análises realizadas em 1997 (MEMORANDO INTERNO CETESB CS/150/99)

3.2. Metodologia de amostragem e de análises químicas

O levantamento da contaminação do sistema estuarino de Santos e São Vicente envolveu a coleta de 22 amostras de água, 63 de sedimentos e 162 de organismos. A coleta das amostras, efetuada por técnicos da CETESB, foi realizada entre os períodos de fevereiro a junho de 1999. Problemas com interferentes químicos na determinação de alguns metais pesados em águas salobras e salinas demandaram novas coletas em janeiro de 2000, para a avaliação desses parâmetros em 18 pontos de amostragem (pontos 5 ao 22).

A determinação dos parâmetros físicos e químicos de campo e a análise de metais na água, foram realizadas pelos laboratórios da CETESB. As demais análises químicas foram realizadas pelo laboratório do Centro de Excelência em Geoquímica da Petrobrás (CEGEC/CENPES), localizado no Rio de Janeiro (RJ).

3.2.1. Procedimentos de amostragem

3.2.1.1. Água

As coletas de água foram realizadas em períodos de maré vazante e baixa a 10 cm da superfície dos corpos d'água. A obtenção das amostras foi realizada através da imersão dos frascos de coleta diretamente no corpo d'água, sendo que os parâmetros temperatura, oxigênio dissolvido, pH, E_H , profundidade e condutividade, foram medidos em campo. As amostras de água para determinações físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas foram coletadas segundo AGUDO *et al.* (1989) e Standard Methods, 19^a ed. (APHA, 1995).

3.2.1.2. Sedimento

Para cada ponto de coleta de sedimento foram analisadas três réplicas. Em função do grande volume de sedimento necessário para a determinação de todos os parâmetros para cada réplica foram efetuadas várias tomadas de sedimento, com pegador Van Veen. Essas amostras foram transferidas para bandejas plásticas e homogeneizadas, sendo que após a composição, foram separadas alíquotas acondicionadas em frascos específicos, de acordo com o parâmetro a ser determinado. Durante o transporte as amostras foram mantidas em isopor com gelo, sendo que no laboratório permaneceram sob refrigeração a 4°C até o início dos ensaios.

3.2.1.3. Organismos aquáticos

A coleta de organismos visou avaliar animais representativos dos diferentes hábitos alimentares e dos principais habitats do ecossistema estuarino e aqueles pescados com maior frequência na região. Entre as espécies selecionadas ocorrem algumas que possuem hábito migratório (tabela 3) tais como as tainhas e robalos, e portanto não estão constantemente expostas aos poluentes da região de estudo. No entanto, pelo fato de serem espécies intensamente pescadas na região, foram incluídas na análise.

Deve-se ressaltar que as análises de organismos referem-se apenas as partes comestíveis, pois o estudo teve como objetivo fornecer subsídios para uma análise do risco associado ao consumo dos organismos pela população. Órgãos específicos (fígado, rim, hepatopâncreas), acumulam os

contaminantes mais efetivamente, mas não foram analisados neste estudo. Estes órgãos devem ser considerados em futuras análises de risco ecológico, já que são consumidos por outras espécies, tais como as aves aquáticas.

As limitações quanto ao número de determinações químicas em organismos aquáticos previstas no projeto determinou a necessidade de seleção de algumas das espécies coletadas, optando-se por aquelas com maior potencial para serem utilizadas como indicadores dos diferentes contaminantes. As amostras das espécies não analisadas, encontram-se devidamente preservadas e armazenadas nos laboratórios do Setor de Comunidades Aquáticas, na CETESB, permitindo sua análise posterior, se necessário.

Tabela 3- Características biológicas das espécies analisadas.

Nome Popular	Nome Científico	Hábito alimentar	Categoria	Habitat
Robalo	<i>Centropomus undecimalis</i> <i>Centropomus paralellus</i>	Carnívoro (peixes e crustáceos)	Migratória	Pelágica
Carapeba	<i>Diapterus rhombeus</i>	Onívoro (algas e pequenos invertebrados)	Residente	Pelágica/Demersal
Tainha, Parati	<i>Mugil curema</i> , <i>Mugil liza</i>	Herbívoro (material vegetal retirado do lodo ou areia)	Migratória	Pelágica/Demersal
Tilápia-do-Nilo	<i>Oreochromis niloticus</i>	Herbívoro/ detritívoro (fitoplâncton e matéria orgânica)	Residente	Pelágica
Siri	<i>Callinectes sapidus</i>	Onívoro	Residente	Demersal
Camarão	<i>Penaeus sp</i>	Detritívoro	Migratória	Pelágica
Caranguejo	<i>Ucides cordatus</i>	Herbívoro	Residente	Terrestre
Mexilhão	<i>Perna perna</i>	Filtrador	Residente	Demersal
Ostra	<i>Crassostrea sp</i>	Filtrador	Residente	Demersal
Unha-de-velho	<i>Tagelus sp</i>	Filtrador	Residente	Demersal

A coleta de peixes foi realizada em conjunto com pescadores locais através do uso de redes de espera e cercos de madeira. Os caranguejos foram capturados por coletores da região sob supervisão da equipe de coleta da CETESB. Os siris foram capturados utilizando-se iscas e puçás. Os moluscos foram coletados diretamente no substrato lodoso (unha de velho), nas raízes das plantas de manguezal (ostras) e nos costões rochosos (mexilhões). Todos os exemplares coletados foram medidos e pesados, sendo em seguida agrupadas por classe de tamanho. Foram retiradas amostras de musculatura dos peixes, siris, caranguejos e camarões e as partes moles das ostras, mexilhões e unha de velho, sendo então preparadas amostras compostas destinadas às análises químicas. O número de indivíduos por amostra composta é apresentado nas tabelas em anexo. A tabela 4 a seguir apresenta o número de exemplares coletados por ponto de amostragem.

Tabela 4- Número de exemplares de organismos coletados por ponto de amostragem.

ZONA	P O N T O	Espécies Amostradas									
		Robalo (1)	Carapeba (2)	Tainha (3)	Tilápia (4)	Caranguejo (5)	Mexilhão (6)	Ostra (7)	Camarão (8)	Unha de Velho (9)	Siri (10)
Bacia do Cubatão	3	17	15	15	2	-	-	-	-	-	48
	4	6	15	14	2	-	-	-	-	-	19
Estuário de Santos	5	7	15	3	-	13	-	-	-	-	102
	6	6	15	12	-	45	-	9	100	40	76
	7	2	21	6	-	54	-	-	-	-	46
	8	-	-	-	-	13	-	-	-	-	-
	9	-	-	-	-	-	140	-	-	-	-
	10	6	15	15	2	45	-	-	-	-	90
	23	-	-	-	-	-	243	9	-	-	-
Estuário de São Vicente	12	-	10	10	-	45	-	-	-	-	50
	13	3	5	9	-	45	-	-	-	-	60
	14	7	15	15	-	45	-	-	-	-	60
	15	6	15	7	-	30	-	-	-	-	59
Baía de Santos	20	-	-	-	-	-	224	-	-	-	-
Zona Marinha Adjacente	21	-	-	-	-	-	61	-	-	-	-
	22	-	-	-	-	-	158	-	-	-	-
TOTAL		60	141	106	6	335	826	18	100	40	610

(1) - Robalo: *Centropomus undecimalis* e *C. paralellus*; (2) - Carapeba: *Diapterus rhombeus*; (3) - Tainha: *Mugil curema* e *M. lisa*; (4) - Tilápia: *Oreochomis niloticus*; (5) - Carangueijo: *Ucides cordatus*; (6) - Mexilhão: *Perna perna*; (7) - Ostra: *Crassostrea* sp; (8) - Camarão: *Penaeus* sp; (9) - Unha de Velho: *Tagelus* sp; (10) - Siri: *Callinectes sapidus*

- = não foram coletados exemplares neste local

3.2.2 - Análises químicas

Foram realizadas determinações químicas em amostras de sedimento, água e organismos, conforme metodologias descritas a seguir, estabelecidas de acordo com os grupos relacionados nos laudos de análise em anexo. Os compostos químicos avaliados estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5- Relação de compostos químicos avaliados na água, sedimentos e organismos.

Metais Pesados e Arsênio		Arsênio Cádmio Chumbo Cobre	Cromo Estanho Manganês Mercúrio	Níquel Vanádio Zinco
Voláteis	Pesticidas Organoclorados	Mirex		
	Solventes Aromáticos	Benzeno	Orto, para-xileno	
		Etil-benzeno	Tolueno	
		Meta-xileno		
Solventes Halogenados	Clorofórmio	Tricloroetileno		
	1,2-Dicloroetano	1,3 butadieno		
	Tetracloroetileno	Tricloroetano		
Organoclorados Aromáticos	Tetracloro benzeno 2 Cloronaftaleno			
Semi Voláteis	Pesticidas Organoclorados	Aldrin	Endosulfan A	Pentaclorofenol
		BHC (Alfa-BHC)	Endosulfan B	Toxafeno
		BHC (Beta-BHC)	Endosulfan sulfato	DDE
		BHC (Delta-BHC)	Endrin	DDT
		BHC (Gama-BHC) (Lindane)	Endrin cetona	Dieldrin
		Clordane (alfa)	Heptacloro	DDD
		Clordane (gama)	Heptacloro epóxido	Metoxicloro
	Organoclorados Aromáticos	2-Cloronaftaleno	1,4-Diclorobenzeno	Hexaclorociclopentadieno
		1,2-Diclorobenzeno	Hexaclorobenzeno	1,2,3,4,5-Tetraclorobenzeno
		1,3-Diclorobenzeno	Hexaclorobutadieno	1,2,4-Triclorobenzeno
Pesticidas Organofosforados Herbicidas e outros pesticidas	Dimetoato	Malation	Sulfotep (inseticida)	
	Disulfoton	Metilparation	TBT (anticrustante)	
	Famphur	Paration	Tiozanim (nematicida)	
	Forate	Carbamatos (inseticida)	2,4 D	
	2,4,5 T	2,4,5 TP		
Compostos Fenólicos	2-Clorofenol	2,4-Dimetilfenol	2-Metilfenol	
	4-Cloro-3-metilfenol	2,4-Dinitrofenol	3-Metilfenol	
	2,4-Diclorofenol	Fenol	4-Metilfenol	
	2,6-Diclorofenol	2-Metil-4-dinitrofenol	2-Nitrofenol	
	4-Nitrofenol	Tetraclorofenol	2,4,5-Triclorofenol	
	2,4,6-Triclorofenol			
PAHs	Acenafteno	Benzo-a-pireno	Criseno	
	Acenaftileno	Benzo-b-fluoranteno	Dibenzeno-a-antraceno	
	Antraceno	Benzo-ghi-pirelono	Fenantreno	
	Benzo-a-antraceno	Benzo-k-fluranteno	Fluoranteno	
	Fluoreno	Indeno-1,2,3,cd-pireno	Naftaleno	
	Pireno			
Solvente Halogenados	Hexacloroetano			
PCBs	PCBs	Heptacloro BZ	Hexacloro BZ # 156	Pentacloro BZ # 118
		Heptacloro BZ # 180	Hexacloro BZ # 169	Pentacloro BZ # 126
		Hexacloro BZ	Pentacloro BZ	Tetracloro BZ
		Hexacloro BZ # 138	Pentacloro BZ # 101	Tetracloro BZ # 52
		Hexacloro BZ # 153	Pentacloro BZ # 105	Tetracloro BZ # 77
		Tricloro BZ	Tricloro BZ # 28	
Dioxinas e Furanos	Dioxinas	2,3,7,8 TCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	PeCDD
		1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	HxCDD
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	OCDD	HpCDD
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	TCDD	
	Furanos	2,3,7,8 TCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	TCDF
		1,2,3,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	PeCDF
		2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	HxCDF
		1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	HpCDF
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	OCDF	

3.2.2.1. Metais e Arsênio

Com relação às amostras de sedimento e organismos, uma amostra representativa de até 0,5 g foi digerida em 10 mL de ácido nítrico concentrado por 10 min, num sistema fechado e sob pressão, usando aquecimento por radiação de microondas. Após resfriamento, a amostra digerida foi filtrada, diluída e analisada por um método apropriado USEPA (1994).

Para a análise, a amostra foi introduzida por nebulização pneumática para um plasma de rádio frequência, onde o processo de transferência de energia causa dessolvatação, atomização e ionização. Os íons são extraídos do plasma para o interior de um espectrômetro de massas quadrupolo, mantido sob baixa pressão e são detectado por um detetor de dinodos, de acordo com ASTM (1996).

Nas amostras de água, os metais alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), foram determinados por espectrometria de absorção atômica - chama, após digestão de cada amostra com mistura oxidante de ácido nítrico / ácido clorídrico, conforme procedimentos descritos nos métodos 3111 B e D do Standard Methods, 19ª ed. (APHA, 1995), e normas técnicas CETESB pertinentes.

O mercúrio (Hg) foi determinado, nas amostras de água, por espectrometria de absorção atômica-vapor frio. O procedimento analítico consta de digestão da amostra com mistura oxidante de ácido sulfúrico, permanganato de potássio e persulfato de potássio. Seguiu-se a eliminação do excesso de oxidantes pela adição de solução de cloreto de hidroxilamônio e produção do vapor frio de mercúrio através da adição de solução de cloreto estanoso e determinação espectrométrica. Este procedimento baseia-se no método 3112 B do Standard Methods, 19ª ed. (APHA, 1995).

3.2.2.2. Compostos voláteis

As amostras de sedimento e organismos foram submetidas à extração com diclorometano e o extrato final analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, para a presença de compostos orgânicos prioritários semivoláteis. A análise foi quantitativa, baseada no uso de hidrocarbonetos poliaromáticos deuterados como padrões internos e padrões certificados dos compostos em questão, segundo USEPA (1994a).

Nas amostras de água, uma alíquota foi fortalecida com D8-tolueno e analisada por Purge&Trap e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (PT-CG/EM para a presença de compostos orgânicos voláteis sendo que a análise foi quantitativa.

3.2.2.3. Compostos semivoláteis

As amostras de sedimento, água e organismos foram submetidas à extração com diclorometano e o extrato final analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, para a presença de compostos orgânicos prioritários semivoláteis. A análise foi quantitativa, baseada no uso de hidrocarbonetos poliaromáticos deuterados como padrões internos e padrões certificados dos compostos em questão, segundo USEPA (1994a).

3.2.2.4. Bifenilas policloradas - PCBs

As amostras de sedimento, água e organismos foram submetidas à extração com diclorometano e o extrato final analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução para a presença de PCBs. A análise foi quantitativa, baseada no uso de hidrocarbonetos poliaromáticos deuterados como padrões internos e padrões certificados dos compostos em questão, segundo USEPA (1994a).

3.2.2.5. Dioxinas e furanos

As amostras de sedimento e organismos foram extraídas com diclorometano, sendo antes fortificadas com padrões isotópicos de ^{13}C . Os extratos orgânicos foram então concentrados em um concentrador de célula fechada Turbo Vap.

Amostras foram analisadas para 2,3,7,8 dibenzo-p-dioxinas cloradas e dibenzofuranos clorados. Análises e quantificações foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas de alta resolução de diluições isotópicas, de acordo com USEPA (1994b).

3.3. Metodologia utilizada na interpretação dos resultados

Os corpos d'água amostrados classificadas de acordo com os critérios estabelecidos na resolução CONAMA 20 de 1986. Os pontos 2, 4, 13 e 26 pertencem à classe 2 ; os pontos 1 e 3 à classe 3 ;os pontos, 21 e 22 à classe 5 e os pontos 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 24 e 25, à classe 7.

Após a divisão dos pontos de amostragem por classes, foi efetuada a comparação entre a concentração encontrada para cada poluente e o limite estabelecido pelo CONAMA, para verificar se o mesmo foi ou não ultrapassado. Com relação aos parâmetros não definidos na legislação brasileira, foram utilizados critérios adotados pela agência ambiental do Canadá (ENVIRONMENT CANADA, 1999b) (tabela 6).

A legislação ambiental brasileira não dispõe de critérios de qualidade de sedimento e também não existem dados de valores basais das substâncias químicas em sedimentos da região de estudo. Considerando estes fatos e a presença indiscutível de diversas fontes de contaminação na Baixada Santista, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos pela agência ambiental canadense (ENVIRONMENT CANADA, 1999a) e FDEP (1994), que apresentam dois níveis de classificação: TEL (“Threshold Effect Level”) (concentração abaixo da qual não são esperados efeitos adversos sobre organismos aquáticos) e PEL (“Probable Effect Level”) (concentração acima da qual são esperados efeitos adversos severos sobre organismos aquáticos) (tabela 7).

Os critérios de avaliação de sedimentos adotados neste estudo representam uma referência da extensão de efeitos adversos à biota. Parâmetros complementares, tais como granulometria, matéria orgânica, potencial redox, nutrientes, sulfeto, entre outros, influenciam a dinâmica dos contaminantes no sedimento e serão objeto de análise no relatório posterior.

Os resultados referentes às amostras de organismos (apresentados em peso seco nos laudos em anexo) foram transformados para peso úmido, utilizando-se o teor de umidade de cada amostra (apresentado em anexo), e comparados com critérios para consumo humano estabelecidos no

Brasil (tabela 8). Os dados de biometria das espécies, por ponto de amostragem e por número de amostra, são apresentados em anexo.

Para as substâncias que não possuem legislação nacional foram adotados os critérios de agências do governo dos Estados Unidos (USEPA- U.S. Environmental Protection Agency e FDA- Food and Drug Administration). Vale ressaltar que estes critérios representam apenas uma referência sugerida neste estudo. Outros critérios internacionais podem ser adotados pelos órgãos de saúde na análise de risco à saúde pública, conforme estes julguem necessário.

Em termos gerais, os critérios da USEPA consideram em seu cálculo um peso corporal de 70 kg de e uma ingestão diária de 6,5 gramas. Para populações mais sensíveis tais como crianças e mulheres grávidas ou em período de amamentação, critérios mais restritivos devem ser calculados (USEPA, 1997 b). Também populações com ingestão diária diferente de 6,5 gramas/dia devem ser analisadas considerando a taxa de ingestão específica. Portanto, os critérios de consumo humano adotados neste estudo servem apenas como uma análise preliminar de possibilidade de existência de risco á saúde humana, devendo ser realizados estudos mais específicos da população potencialmente afetada para determinação da taxa de ingestão diária das espécies analisadas.

Com relação a análise dos dados de dioxinas e furanos em sedimentos, utilizaram-se os fatores de equivalência tóxica (TEF) estabelecidos por USEPA (1990 *apud* BONN, 1997) para o cálculo do total de equivalentes tóxicos (ITEQ). Para os organismos foram usados os TEFs propostos por VAN DEN BERG *et al.* (1998). Os congêneres de bifenilas policloradas (PCBs), que apresentam atividade tóxica semelhante às dioxinas e furanos, não foram determinados em sua totalidade neste estudo, não sendo portanto incluídos no cálculo de equivalentes tóxicos totais.

Os dados obtidos em água, sedimento e organismos foram comparados com resultados de estudos anteriores realizados na região. No entanto, deve-se ressaltar que entre estes estudos houveram diferenças em relação a metodologia de amostragem, espécies de organismos aquáticos analisadas e procedimentos analíticos. Portanto, estas comparações temporais devem ser vistas com ressalvas, muito embora sejam úteis quando utilizadas como guia de orientação.

Tabela 6- Critérios utilizados para avaliação da qualidade da água.

Grupo Químico	Poluente	CONAMA (1986)				Environment Canada (1999)	
		Água Doce		Água Salina	Água Salobra	Água Doce	Água Marinha
		Classe 2	Classe 3	Classe 5	Classe 7		
Ânions Inorgânicos	Fluoreto	1,4mg/L	1,4mg/L	1,4mg/L	1,4mg/L	-	-
Metalóides e Metais Pesados	Arsênio	0,05mg/L	0,05mg/L	0,05mg/L	0,05mg/L	5,0µg/L	12,5µg/L
	Cádmio	0,001mg/L	0,01mg/L	0,005mg/L	0,005mg/L	0,017µg/L	0,12µg/L
	Chumbo	0,03mg/L	0,05mg/L	0,01mg/L	0,01mg/L	1 a 7µg/L	-
	Cobre	0,02mg/L	0,5mg/L	0,05mg/L	0,05mg/L	2 a 4µg/L	-
	Cromo trivalente	0,5mg/L	0,5mg/L	-	-	-	-
	Cromo hexavalente	0,05mg/L	0,05mg/L	0,05mg/L	0,05mg/L	-	-
	Estanho	2,0mg/L	2,0mg/L	2,0mg/L	2,0mg/L	-	-
	Manganês	0,1mg/L	0,5mg/L	0,1mg/L	-	-	-
	Mercúrio	0,0002mg/L	0,002mg/L	0,0001mg/L	0,0001mg/L	0,1µg/L	-
	Níquel	0,025mg/L	0,025mg/L	0,1mg/L	0,1mg/L	25 a 150µg/L	-
	Zinco	0,18mg/L	5,0mg/L	0,17mg/L	0,17mg/L	30,0µg/L	-
Solventes Aromáticos	Benzeno	0,01mg/L	0,01mg/L	-	-	370µg/L	110µg/L
	Etil-benzeno	-	-	-	-	90µg/L	25µg/L
	Tolueno	-	-	-	-	2µg/L	215µg/L
Solventes Halogenados	Clorofórmio	-	-	-	-	1,8µg/L	-
	1,2-Dicloroetano	0,01mg/L	0,01mg/L	-	-	100µg/L	-
	Tetracloro de carbono	-	-	-	-	13,3µg/L	-
	Tetracloroetileno	-	-	-	-	111µg/L	-
	Tricloroetileno	-	-	-	-	21µg/L	-
Organoclorados aromáticos	1,2-Diclorobenzeno	-	-	-	-	0,7µg/L	42µg/L
	1,3-Diclorobenzeno	-	-	-	-	150µg/L	-
	1,4-Diclorobenzeno	-	-	-	-	26µg/L	-
	1,2,4 Triclorobenzeno	-	-	-	-	24µg/L	5,4µg/L
Pesticidas Organoclorados	Aldrin	0,01µg/L	0,03µg/L	0,003µg/L	0,003µg/L	-	-
	BHC (Gama-BHC)	0,02µg/L	3,0µg/L	0,004µg/L	0,004µg/L	0,01µg/L	-
	Clordane	0,04µg/L	0,3µg/L	0,004µg/L	0,004µg/L	-	-
	DDT	0,002µg/L	1,0µg/L	0,001µg/L	0,001µg/L	-	-
	Dieldrin	0,005µg/L	0,03µg/L	0,003µg/L	0,003µg/L	-	-
	Endosulfan	0,056µg/L	150µg/L	0,034µg/L	0,034µg/L	0,02µg/L	-
	Endrin	0,004µg/L	0,2µg/L	0,004µg/L	0,004µg/L	-	-
	Heptacloro	0,01µg/L	0,1µg/L	0,001µg/L	0,001µg/L	-	-
	Heptacloro epóxido	0,01µg/L	0,1µg/L	0,001µg/L	0,001µg/L	-	-
	Metoxicloro	0,03µg/L	30,0µg/L	0,03µg/L	0,03µg/L	-	-
	Pentaclorofenol	0,01mg/L	0,01mg/L	-	-	0,5µg/L	-
Toxafeno	0,01µg/L	5,0µg/L	0,005µg/L	0,005µg/L	-	-	
PCBs	PCBs totais	0,001µg/L	0,001µg/L	-	-	-	-
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos PAHs	Acenafteno	-	-	-	-	5,8µg/L	-
	Antraceno	-	-	-	-	0,012µg/L	-
	Benzo-a-antraceno	-	-	-	-	0,018µg/L	-
	Benzo-a-pireno	0,001µg/L	0,001µg/L	-	-	0,015µg/L	-
	Fenantreno	-	-	-	-	0,4µg/L	-
	Fluoranteno	-	-	-	-	0,04µg/L	-
	Fluoreno	-	-	-	-	3µg/L	-
	Naftaleno	-	-	-	-	1,1µg/L	1,4µg/L
Pireno	-	-	-	-	0,025µg/L	-	
Compostos Fenólicos	Índice de fenóis	0,001mg/L	0,3mg/L	0,001mg/L	0,001mg/L	-	-
	2,4,6-Triclorofenol	0,01mg/L	0,01mg/L	-	-	-	-
Pesticidas Organofosforados	Dimetoato	-	-	-	-	6,2µg/L	-
	Malation	0,1µg/L	100,0µg/L	0,1µg/L	0,1µg/L	-	-
	Metilparation	-	-	-	-	-	-
	Paration	0,04µg/L	35,0µg/L	-	0,04µg/L	-	-
Antincrustante	TBT	-	-	-	-	0,008µg/L	0,001µg/L
Herbicidas	2,4 D	4µg/L	20µg/L	10µg/L	10µg/L	-	-
	2,4,5 T	2µg/L	2µg/L	10µg/L	10µg/L	-	-
	2,4,5 TP	10µg/L	10µg/L	10µg/L	10µg/L	-	-

- = não existe critério para este parâmetro

Tabela 7- Critérios utilizados para avaliação da qualidade de sedimentos coletados na Baixada Santista.

POLUENTE		ENVIRONMENT CANADA (1999)			
		Água Doce		Água Salobra / Salina	
		TEL	PEL	TEL	PEL
Metais Pesados e Arsênio (µg/g)	Arsênio	5,9	17	7,24	41,6
	Cádmio	0,6	3,5	0,7	4,21
	Chumbo	35	91,3	30,2	112
	Cobre	35,7	197	18,7	108
	Cromo	37,3	90	52,3	160
	Mercúrio	0,17	0,486	0,13	0,696
	Níquel	18 *	35,9 *	15,9 *	42,8 *
	Zinco	123	315	124	271
Pesticidas organoclorados (µg/kg)	BHC (Alfa-BHC)	-	-	0,32 *	0,99 *
	BHC (Beta-BHC)	-	-	0,32 *	0,99 *
	BHC (Delta-BHC)	-	-	0,32 *	0,99 *
	BHC (Gama-BHC) (Lindane)	0,94	1,38	0,32	0,99
	Clordane (alfa)	-	-	2,26 *	4,79 *
	Clordane (gama)	-	-	2,26 *	4,79 *
	DDD	3,54	8,51	1,22	7,81
	DDE	1,42	6,75	2,07	374
	DDT	1,19	4,77	1,19	4,77
	Dieldrin	2,85	6,67	0,71	4,3
	Endrin	2,67	62,4	2,67	62,4
	Heptacloro epóxido	0,6 *	2,74 *	0,6	2,74
	PCBs (µg/kg)	Bifenilas Policloradas - Totais	34,1	277	21,5
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAHs (µg/kg)	Acenafteno	6,71	88,9	6,71	88,9
	Acenaftileno	5,87	128	5,87	128
	Antraceno	46,9	245	46,9	245
	Benzo-a-antraceno	31,7	385	74,8	693
	Benzo-a-pireno	31,9	782	88,8	763
	Criseno	57,1	862	108	846
	Fenantreno	41,9	515	86,7	544
	Fluoranteno	111	2355	113	1494
	Fluoreno	21,2	144	21,2	144
	Naftaleno	34,6	391	34,6	391
	Pireno	53	875	153	1398

* FDEP (1994)

TEL (Threshold effect level): Nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica.

PEL (Probable Effect Level): Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (freqüentemente associado a efeitos biológicos)

- = não existe critério para este parâmetro

Tabela 8 a- Critérios para classificação dos organismos aquáticos coletados na Baixada Santista baseado no risco ao consumo humano (legislação brasileira e critérios da U.S. Environmental Protection Agency-USEPA e U.S. Food and Drug Administration-USFDA) .

POLUENTE		UNIDADE	BRASIL	USEPA	USFDA
Metais	Cádmio	$\mu\text{g.g}^{-1}$	1,0		
	Chumbo	$\mu\text{g.g}^{-1}$	2,0		
	Cobre	$\mu\text{g.g}^{-1}$	30,0		
	Cromo total	$\mu\text{g.g}^{-1}$			11,0
	Manganês	$\mu\text{g.g}^{-1}$		54,0	
	Mercúrio	$\mu\text{g.g}^{-1}$	0,5		
	Níquel	$\mu\text{g.g}^{-1}$	5,0		
	Zinco	$\mu\text{g.g}^{-1}$	50,0		
Organoclorados Aromáticos	1,2-Diclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$970. 10^3$	
	1,4-Diclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		4500	
	1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		3200	
	1,2,4-Triclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$110. 10^3$	
	1,3-Diclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$960. 10^3$	
	Hexaclorociclopentadieno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$75. 10^3$	
	Hexaclorobutadieno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		1400	
Pesticidas Organoclorados	Aldrin	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		6,3	
	Alfa-BHC	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		17,0	
	Alfa Clordane	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		83,0	
	Beta-BHC	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		60,0	
	Clordane	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		83,0	
	DDD	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		450,0	
	DDE	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		320,0	
	DDT	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		320,0	
	Delta-BHC	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		60,0	
	Dieldrin	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		6,7	
	Endossulfan	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$6,5. 10^3$	
	Endrin	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		3200	
	Gama-BHC (Lindane)	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		83,0	
	Gama Clordane	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		83,0	
	Heptacoloro	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		24,0	
	Heptacoloro epóxido	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		12,0	
	Hexaclorobenzeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		67,0	
Toxafeno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		98,0		
Bifenilas Policloradas	PCBs totais	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		14,0	
PAHs	Acenafteno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$650. 10^3$	
	Antraceno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$3,2. 10^6$	
	Benzo(a)antraceno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		150	
	Benzo(a)pireno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		15	
	Benzo(b)fluoranteno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		150	
	Benzo(k)fluoranteno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		1500	
	Criseno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$15. 10^3$	
	Dibenzo(a,h)antraceno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		15	
	Fenantreno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$3,2. 10^6$	
	Fluoranteno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$430. 10^3$	
	Fluoreno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$430. 10^3$	
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		150	
	Naftaleno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$430. 10^3$	
	Pireno	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$320. 10^3$	

Tabela 8 b- Critérios para classificação dos organismos aquáticos coletados na Baixada Santista baseado no risco ao consumo humano (legislação brasileira e critérios da U.S. Environmental Protection Agency-USEPA e U.S. Food and Drug Administration-USFDA) (continuação).

POLUENTE		UNIDADE	BRASIL	USEPA	USFDA
Compostos Fenólicos	2,4,5-Triclorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$1.100.10^3$	
	2,4,6-Triclorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$9,8.10^3$	
	2,4-Diclorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		32.10^3	
	2,4- Dimetilfenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		220.10^3	
	2,4- Dinitrofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		22.10^3	
	2-Clorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		54.10^3	
	4-Nitrofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		670.10^3	
	Tetraclorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		320.10^3	
	Pentaclorofenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		900	
	Fenol	$\mu\text{g.kg}^{-1}$		$6.500.10^3$	
Dioxinas e Furanos	Total de Equivalentes Tóxicos de Dioxinas e Furanos – ITEQ	pg.g^{-1} ITEQ		0,15	

Os resultados das análises químicas de água, sedimentos e organismos aquáticos foram organizados em tabelas de acordo com o grupo químico do poluente avaliado e referem-se ao resultado obtido para cada amostra, em cada ponto de coleta. Os dados analíticos foram expressos em massa do poluente por massa da amostra na base seca no caso dos sedimentos, massa do poluente por volume de líquido no caso de amostras de água e massa do poluente por peso úmido no caso de organismos.

Para permitir a análise espacial integrada de todos os dados de contaminação química (água, sedimento e organismos) que possuem padrões de qualidade estabelecidos na legislação brasileira ou critérios sugeridos na literatura internacional, as informações de concentração dos compostos foram lançadas numa base cartográfica, gerando um mapa para cada composto estudado.

Os mapas apresentam legendas de cores e ícones, que indicam o nível de contaminação de cada amostra, permitindo visualizar o gradiente da contaminação e relacioná-lo às possíveis fontes existentes na região. No caso de organismos, o valor plotado no mapa refere-se à concentração média das réplicas por espécie. Para o sedimento e água, foi plotado o valor individual de cada amostra.

Quando a concentração da substância não foi determinada (ND), estando portanto abaixo do limite de detecção do método analítico, esta informação não foi plotada no mapa quando este limite de detecção era superior ao padrão de qualidade ou critério utilizado.

4. RESULTADOS OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS E SÃO VICENTE

O levantamento da presença e distribuição dos contaminantes químicos no sistema estuarino de Santos e São Vicente envolveu a determinação de parâmetros relativos à poluição de origem industrial (efluentes líquidos, resíduos sólidos e deposição atmosférica) e doméstica (esgoto e lixo), abrangendo, ainda, substâncias químicas armazenadas ou empregadas na atividade portuária e produtos considerados defensivos ou pesticidas (inseticidas, fungicidas, herbicidas) de amplo uso e que poderiam atingir o sistema hídrico da Baixada Santista.

Na tabela 9 (a-g) encontra-se uma síntese dos resultados para o conjunto de parâmetros avaliados, indicando a frequência de amostras acima dos limites de detecção e frequência de amostras acima dos critérios e limites utilizados neste estudo.

Tabela 9 a- Número total de amostras investigadas e frequência de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista.

Poluentes		Número de amostras									
		Águas			Sedimentos			Organismos			
		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)			n	Frequência (%)	
			Detectado	Acima dos limites ⁽¹⁾		Detectado	Acima de ⁽²⁾			Detectado	Acima do limite [*]
TEL	PEL										
Metais Pesados e Arsênio	Arsênio	22	-	-	63	98	19	0	161	-	-
	Cádmio		18	5		73	51	2		12	0
	Chumbo		27	9		100	11	5		23	0
	Cobre		14	0		100	32	0		62	2
	Cromo		0	0		100	13	0		75	0
	Manganês		-	-		100	-	-		84	0
	Mercúrio		0	0		78	32	8		91	0
	Níquel		73	5		100	38	0		65	1
	Zinco		18	0		100	6	3		100	18
Solventes Aromáticos	Benzeno		5	5		27	-	-		-	-
	Etil-benzeno		-	-		10	-	-		-	-
	Meta-xileno		-	-		21	-	-		-	-
	Orto, para-xileno		-	-		29	-	-		-	-
	Tolueno		0	0		70	-	-		-	-

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) amostra não analisada/sem critério

Tabela 9 b- Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluente		Número de amostras											
		Águas			Sedimentos			Organismos					
		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)			n	Frequência (%)			
			Detectado	Acima dos limites ⁽¹⁾		Detectado	Acima de ⁽²⁾			Detectado	Acima do limite*		
					TEL	PEL							
Solventes Halogenados	Clorofórmio	22	9	9	63	52	-	-	161	-	-		
	1,2-Dicloroetano		0	0		0	0	0		-	-		
	Hexacloroetano		0	0		-	-	-		0	0		
	Tetracloroetileno		0	0		0	0	0		-	-		
	Tricloroetileno		0	0		19	-	-		-	-		
Organoclorados aromáticos	2-Cloronaftaleno		0	0		0	0	0		0	0	0	0
	1,2-Diclorobenzeno		0	0		48	-	-		0	0		
	1,3-Diclorobenzeno		0	0		46	-	-		0	0		
	1,4-Diclorobenzeno		0	0		0	-	-		0	0		
	Hexaclorobenzeno		0	0		13	-	-		2	0		
	Hexaclorobutadieno	0	0	0	0	0	0	0					
	Hexaclorociclopentadieno	0	0	0	0	0	0	0					
	Tetraclorobenzeno	0	0	0	0	0	0	0					
	1,2,4 Triclorobenzeno	0	0	0	0	0	0	0					

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) parâmetro sem critério

Tabela 9 c- Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluentes		Número de amostras									
		Águas		Sedimentos			Organismos				
		Frequência (%)		Frequência (%)			Frequência (%)				
		n	Detectado	Acima dos limites ⁽¹⁾	n	Detectado	Acima de ⁽²⁾		n	Detectado	Acima do limite *
					TEL	PEL					
Bifenilas Policloradas - PCBs	Heptacloro BZ	22	0	-	63	37	-	-	161	55	-
	Heptacloro BZ # 180		0	-		48	-	-		48	-
	Hexacloro BZ		0	-		70	-	-		82	-
	Hexacloro BZ # 138		0	-	87	-	-	86		-	
	Hexacloro BZ # 153		0	-	89	-	-	76		-	
	Hexacloro BZ # 156		0	-	60	28	-	-		-	-
	Hexacloro BZ # 169		0	-	0	-	-	-		-	-
	Pentacloro BZ		0	-	63	92	-	-		88	-
	Pentacloro BZ # 101		0	-	92	-	-	84		-	
	Pentacloro BZ # 105		0	-	63	68	-	-		-	-
	Pentacloro BZ # 118		0	-	89	-	-	81		-	
	Pentacloro BZ # 126		0	-	59	7	-	-		-	-
	Tetracloro BZ		0	-	63	94	-	-		89	-
	Tetracloro BZ # 52		0	-	94	-	-	83		-	
	Tetracloro BZ # 77		0	-	60	20	-	-		-	-
	Tricloro BZ		0	-	63	89	-	-		83	-
	Tricloro BZ # 28		0	-	63	94	-	-		63	-
PCBs Totais	0	-	63	97	2	0	96	14			

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) - Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) parâmetro sem critério

Tabela 9 d - Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluentes		Número de amostras									
		Águas			Sedimentos			Organismos			
		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)		
			Detectado	Acima do limite ⁽¹⁾		Detectado	Acima de ⁽²⁾		Detectado	Acima do limite	
TEL	PEL										
Pesticidas Organoclorados	Aldrin	22	0	0	63	0	0	0	161	0	0
	BHC (Alfa-BHC)		0	0		41	0 ⁽³⁾	41 ⁽³⁾		1	0
	BHC (Beta-BHC)		0	0		8	5 ⁽³⁾	3 ⁽³⁾		0	0
	BHC (Delta-BHC)		0	0		8	0 ⁽³⁾	8 ⁽³⁾		0	0
	BHC (Gama-BHC) (Lindane)		0	0		32	13	17		0	0
	Clordane (alfa)		0	0		0	0	0		0	0
	Clordane (gama)		0	0		0	0	0		0	0
	DDD		0	0		0	0	0		0	0
	DDE		0	0		0	0	0		0	0
	DDT		0	0		0	0	0		0	0
	Dieldrin		0	0		0	0	0		0	0
	Endosulfan A		0	0		0	0	0		0	0
	Endosulfan B		18	18		0	0	0		0	0
	Endosulfan sulfato		0	0		0	0	0		0	0
	Endrin		0	0		0	0	0		0	0
	Endrin cetona		0	0		0	0	0		0	0
	Heptacloro		0	0		0	0	0		0	0
	Heptacloro epóxido		0	0		0	0	0		0	0
	Methoxiclór		0	0		0	0	0		0	0
	Mirex		0	0		0	0	0		-	-
Toxafeno	0	0	0	0	0	0	0				

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) - Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(3) - Critério de Bowden, 1976 (Prater & Anderson, 1977)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) amostra não analisada/sem critério

Tabela 9 e- Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluentes		Número de amostras									
		Águas			Sedimentos			Organismos			
		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)			n	Frequência (%)	
			Detectado	Acima do limite ⁽¹⁾		Detectado	Acima de ⁽²⁾			Detectado	Acima dos limites
TEL	PEL										
Compostos fenólicos	2-Clorofenol	0	0	5	-	-	0	-			
	4-Cloro-3-metilfenol	0	0	0	-	-	0	-			
	2,4-Diclorofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	2,6-Diclorofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	2,4-Dimetilfenol	9	-	21	-	-	14	-			
	2,4-Dinitrofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	Fenol	9	9	89	-	-	56	0			
	2-Metil-4-dinitrofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	2-Metilfenol	22	0	0	63	33	-	-	161	75	-
	3-Metilfenol	0	0	25	-	-	86	-			
	4-Metilfenol	0	0	90	-	-	81	-			
	2-Nitrofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	4-Nitrofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	Pentaclorofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	Tetraclorofenol	0	0	0	-	-	0	-			
	2,4,5-Triclorofenol	0	0	0	-	-	0	-			
2,4,6-Triclorofenol	0	0	0	-	-	0	-				

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) parâmetro sem critério

Tabela 9 f- Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluentes		Número de amostras									
		Águas			Sedimentos			Organismos			
		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)		n	Frequência (%)		
			Detectado	Acima do limite ⁽¹⁾		Detectado	Acima de ⁽²⁾		Detectado	Acima do limite ^(*)	
TEL	PEL										
 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - PAHs	Acenafteno	22	0	0	63	78	21	6	161	10	0
	Acenaftileno					86	27	11		0	-
	Antraceno					79	11	8		7	0
	Benzo (a) antraceno					84	16	13		4	0
	Benzo (a) pireno					94	19	11		2	2
	Benzo (b) fluoranteno					95	-	-		2	0
	Benzo (ghi) pireleno					95	-	-		0	0
	Benzo (k) fluranteno					95	-	-		2	0
	Criseno					86	14	10		3	0
	Dibenzeno (a) antraceno					84	33	16		1	1
	Fenantreno					94	13	8		41	-
	Fluoranteno					94	14	5		8	0
	Fluoreno					83	13	5		25	0
	Índeno (1,2,3,cd) pireno					95	-	-		2	1
	Naftaleno					63	6	6		70	0
	Pireno					95	16	5		7	0
	PAHs Totais					95	87	8		76	-

(1) - Limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução CONAMA 20-1986)

(2) - Critério Environment Canada (1999)

TEL - Nível limiar de efeito adverso à comunidade biológica (ocasionalmente provoca efeitos)

PEL - Nível provável de efeito adverso à comunidade biológica (frequentemente associado a efeitos biológicos)

(*) acima do critério para consumo humano

(-) parâmetro sem critério

Tabela 9 g- Número total de amostras investigadas e frequências de detecção para o conjunto de parâmetros avaliados no levantamento da contaminação ambiental da Baixada Santista. (continuação).

Poluentes		Número de amostras			
		Sedimentos		Organismos	
		n	Frequência (%)	n	Frequência (%)
Dioxinas	2,3,7,8 TCDD	23	17	11	64
	1,2,3,7,8-PeCDD		26		64
	1,2,3,6,7,8-HxCDD		43		73
	1,2,3,4,7,8-HxCDD		4		55
	1,2,3,7,8,9-HxCDD		13		36
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		100		82
	OCDD		96		91
	TCDD		35		64
	PeCDD		35		64
	HxCDD		48		73
	HpCDD		78		73
	Furanos		2,3,7,8 TCDF		23
1,2,3,7,8-PeCDF		30	55		
2,3,4,7,8-PeCDF		4	64		
1,2,3,4,7,8-HxCDF		17	45		
1,2,3,6,7,8-HxCDF		43	45		
2,3,4,6,7,8-HxCDF		9	45		
1,2,3,7,8,9-HxCDF		9	0		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		91	73		
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		4	18		
OCDF		91	73		
TCDF		70	73		
PeCDF		39	73		
HxCDF		22	64		
HpCDF		87	45		

4.1. Fontes potenciais de poluição do sistema hídrico

Para a interpretação do comportamento dos compostos industriais, domésticos e portuários, presentes no sistema estuarino, e a identificação das possíveis origens desses poluentes, foram relacionadas e mapeadas as fontes locais com potencial de emissão de cada composto, seguindo os critérios estabelecidos no tópico 3.1.2. No entanto, deve-se ressaltar que não há, a priori, vínculo obrigatório entre o poluente detectado no ambiente e uma fonte potencial de poluição específica. Cada situação e as possíveis origens dos poluentes são discutidas, caso a caso, nos itens específicos para cada composto.

Os dados relativos às fontes potenciais de poluição encontram-se na tabela 10 (indústrias), tabela 11 (terminais portuários) e tabela 12 (áreas contaminadas e locais de disposição de resíduos sólidos). A localização dessas fontes pode ser visualizada nos mapas contidos nas páginas seguintes (figuras 3, 4 e 5).

Tabela 11- Caracterização das fontes de poluição nos terminais portuários da Baixada Santista.

Empresa	Fósforo	Nitrogênio	Enxofre	Cianeto	Fluoreto	Sulfeto	Solventes Aromáticos (BTX)	Solventes Halogenados	Fenóis	Metais Pesados							
										Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo Total + Cr ⁶⁺	Manganês	Mercurio	Níquel	Zinco
Brasterminais		D		E	D	E	A	A	D	E	E	D	E	D	E		D
Dibal		D		D	D	D	A	A	D	E	E	D	D	D	D		D
Granel Química		D		E	D	D	A	A	D	E	E	E	E	D	E	E	D
Hamilton Fox ⁽¹⁾							A										
Maia ⁽²⁾		D		E	D	D	D	E	D	D	D	E	D	D	E	D	D
Mobil		D		E	D	E	A	E	D	E	E	E	D	D	E	E	D
Petrobrás/DTCS - Alemoa		D		E	D	E	A		D	E	D	E	E	D	E		D
Petrobrás/DTCS - Cubatão		D		D			A		D		D						
Stolthaven		D		E	D	D	A	A	D	E	E	E	E	D	E		D
Tefer			A			D											
Ultrafértil - Terminal Marítimo		A	A											D			
União	A	D		E	D	E	A	A	D	E	E	E	E	D	D		D

(1) Terminal de granéis líquidos paralizados

(2) Empresa de lavagem de isocontainers

Critérios de classificação

A - O poluente constitui matéria prima, produto ou insumo manipulado ou armazenado

D - O poluente foi verificado em análises químicas dos efluentes (mesmo dentro dos padrões legais)

E - O poluente foi verificado em análises químicas dos efluentes cujo resultados apresentaram valores menor que (<) entre 1979 e 1998

Tabela 12- Caracterização das fontes de poluição relacionadas às áreas contaminadas na Baixada Santista.

Natureza da área contaminada	Empresa / Local	Fósforo	Nitrogênio	Cianeto	Fluoreto	Sulfeto	Fenóis	Solventes Aromáticos	Solventes Halogenados	Organoclorados Aromáticos	Pesticidas Organoclorados	Arsênio	Cádmio	Chumbo	Cobre	Metais pesados					
																Cromo Total + Cr ⁶⁺	Manganês	Mercúrio	Níquel	Zinco	
Disposição de resíduos sólidos domésticos	Aterro Sanitário / Guarujá																				
	Aterro Sanitário / Cubatão		●												●		●				●
	Lixão de Praia Grande																				
	Lixão de Santos																				
	Lixão de São Vicente																				
	Lixão de Pilões ⁽¹⁾	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Áreas industriais contaminadas	Carbocloro																			●	
	Dow Química								●												
	CBE						●	●													
	Cosipa (Carboquímica)	●	●				●	●													
	Petrobrás / RPBC						●	●					●								
	Profundir ⁽²⁾											●	●	●					●		●
Disposição irregular de resíduos sólidos industriais	Petrobrás / DTCS / Cubatão													●							
	Rhodia - UQC								●	●	●										
	Rhodia - Perequê								●	●	●										
	Rhodia - km 67								●	●	●										
	Rhodia - km 69								●	●	●										
	Rhodia Quarentenário								●	●	●										
	Rhodia PI - 05								●	●	●										
	Rhodia PI - 06								●	●	●										
Disposição de sedimentos contaminados	Cosipa - Dique do Furadinho		●			●		●				●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Polígono 1 (até 1974)	●	●							●			●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Polígono 2 (1974-1996)	●	●							●			●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Polígono 3 (após 1996)	●	●							●			●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pilhas de Gesso	Copebrás	●			●																
	Ultrafertil	●			●																

(1) - Inclui a disposição conjunta de resíduos industriais perigosos

(2) - Industrias desativadas

● - indica presença do poluente

Os dados relativos às fontes de poluição não refletem, necessariamente, a situação atual dos efluentes líquidos lançados no sistema hídrico, já que algumas não mais existem ou encontram-se com sistemas que permitem a recirculação total de seus efluentes no processo produtivo (circuito fechado). No entanto, o lançamento dos poluentes, mesmo que temporariamente ou definitivamente suspenso, contribuiu para a contaminação do sistema hídrico, já que existe uma tendência de acumulação nos sedimentos e nos organismos aquáticos. Outro aspecto a ser considerado é que na maior parte dos casos em que foram encontrados os poluentes nos efluentes controlados, estes encontravam-se dentro dos padrões legais de lançamento. Assim, pode-se inferir que os resultados de contaminação observados na área de estudo são devidos a um lançamento contínuo de poluentes, de diferentes fontes que vão sendo acumulados nos diferentes compartimentos dos ecossistemas atingidos.

De acordo com os dados obtidos, constata-se que a região da bacia hidrográfica do Cubatão e o canal da Cosipa encerram a principal contribuição de fontes industriais para o estuário. Ocorrem, ainda, duas outras fontes que requerem uma avaliação mais aprofundada: a Dow Química, situada no estuário de Santos, próximo ao Rio Santo Amaro (Guarujá) e a Ciel, no estuário de São Vicente, próximo ao Rio Santana (figura 3, indústrias 20 e 19 respectivamente). A poluição de origem industrial, como poderá ser constatado ao longo deste trabalho, constitui a principal fonte de contaminantes químicos para o sistema estuarino, não só pela diversidade dos poluentes envolvidos como pelo volume lançado, muito superior ao de outras fontes como os terminais e áreas contaminadas. As relações entre essas fontes e os contaminantes encontrados no ambiente aquático são discutidas mais adiante, caso a caso.

As fontes de origem portuária são, também, bastante diversificadas em virtude da ampla pauta de produtos manipulados pelos terminais, especialmente os de grãos líquidos. O potencial de contaminação por estas fontes, salvo em casos de acidentes, é inferior ao das indústrias, por apresentarem uma vazão de efluentes muito inferior.

A contribuição por esgotos domésticos na região estudada ainda constitui uma grande fonte de nutrientes, matéria orgânica e microrganismos para o sistema estuarino e baía de Santos, levando à eutrofização do ambiente aquático e o comprometimento da qualidade das águas para banho. A contribuição difusa por áreas não servidas por coleta e tratamento de esgotos diretamente para o estuário é bastante significativa (figura 4). Os emissários submarinos trazem uma grande contribuição de nutrientes e de carga orgânica para o ambiente marinho, mas os poluentes tendem a se dispersar na coluna d'água tornando o impacto menor do que aquele observado em áreas confinadas como os estuários. O impacto provocado pelos esgotos no sistema estuarino serão melhor avaliados no relatório final do projeto.

Deve-se, no entanto, lembrar que os efluentes domésticos também veiculam alguns contaminantes químicos como metais pesados, fenóis, clorofórmio e outros compostos presentes em produtos domésticos ou hospitalares.

A represa Billings representou uma outra fonte potencial de poluição para o sistema estuarino. Até 1988, a represa recebia contaminação por esgotos e efluentes industriais de praticamente toda a Região Metropolitana de São Paulo, situada na bacia do alto Tietê, devido a reversão do fluxo do rio Pinheiros. Parte destes poluentes eram transferidos para o rio Cubatão pelas águas utilizadas na geração de energia elétrica pela Usina Henry Borden e contribuíram para a poluição do estuário de Santos. A partir de 1992, a Billings teve reduzida drasticamente a contribuição de águas poluídas devido à suspensão do bombeamento das águas do rio Pinheiros.

As áreas com solos contaminados na Baixada Santista constituem fontes de alto risco para o ambiente estuarino e marinho devido, sobretudo, à alta toxicidade, persistência e potencial de bioacumulação de alguns dos resíduos industriais depositados de forma irregular em diversos pontos da região. Destacam-se como áreas mais críticas os depósitos de organoclorados da indústria Rhodia, nos municípios de Cubatão e São Vicente, e o lixão de Pilões, utilizado indevidamente para disposição de resíduos industriais contendo organoclorados e metais pesados, além de outros poluentes. O lixão de Pilões, por estar localizado no rio Cubatão, a montante da principal captação de água da Baixada Santista, aumenta significativamente seu potencial de risco para a região (figura 5). Devem ser ressaltadas, ainda, aquelas fontes relacionadas à contaminação do solo em áreas industriais e que vem sendo alvo de pesquisa e remediação por parte das respectivas indústrias. Neste sentido destacam-se as áreas da Rhodia, CBE, Carbocloro, Cosipa e PETROBRÁS-DTCS, contaminadas com compostos orgânicos e/ou metais pesados de alto potencial de impacto no ambiente.

A disposição irregular de resíduos sólidos domésticos constitui outra importante fonte de poluentes para o solo e para as águas superficiais e subterrâneas, o que acaba contribuindo para a contaminação do sistema estuarino. Nesses resíduos, muitas vezes, são adicionados produtos e substâncias sem qualquer controle e que podem constituir uma fonte significativa de poluentes perigosos como o mercúrio e outros metais pesados presentes, por exemplo, em lâmpadas, baterias e outros resíduos de origem doméstica. A decomposição da matéria orgânica contida no lixo também pode contribuir com poluentes tóxicos como cianeto e certos compostos fenólicos. O risco de contaminação é tanto maior quanto mais precária for a forma de disposição final do lixo. Assim, os lixões são fontes de poluentes mais expressivas do que os aterros sanitários os quais reduzem a lixiviação de poluentes e promovem o tratamento do seu chorume.

A disposição de material dragado para viabilizar a navegação é uma forma indireta de contaminação dos ecossistemas estuarinos e marinhos por poluentes de origem industrial, portuária e doméstica. Os sedimentos dos canais da Cosipa e do Porto de Santos foram contaminados durante anos por efluentes industriais e domésticos lançados nos rios e no estuário e sua retirada para desobstruir os canais de navegação acabam por distribuir os poluentes por outros locais anteriormente livres da poluição (figura 5). O lançamento no mar pode ter impactos que extrapolam as áreas autorizadas para a disposição do material dragado devido ao carregamento pelas correntes marinhas, requerendo seu monitoramento e controle. No decorrer do trabalho, este tema será abordado de forma mais detalhada para os poluentes existentes nesses locais.

A contribuição de poluentes para o sistema hídrico não ocorre somente pelo lançamento de efluentes contaminados. Na área de estudo, duas outras formas de contribuição de poluentes para o ambiente aquático devem ser consideradas: 1- a deposição atmosférica, que pode ser uma das principais formas de contaminação do ambiente aquático por poluentes como PCBs, PAHs, dioxinas e furanos, gerados por processos de combustão em grande parte das indústrias, muitas vezes ausentes dos efluentes líquidos. 2- a contribuição pelas águas de drenagem superficial, que carregam partículas e substâncias dissolvidas para os cursos d'água, especialmente dos grandes pátios de estocagem de matérias primas e produtos a céu aberto, como ocorre nas indústrias de fertilizantes (inclusive as que possuem sistema de efluente zero) e a Cosipa entre outras.

Neste trabalho, as fontes de poluição foram caracterizadas apenas qualitativamente uma vez que as estimativas de carga de poluente por fonte, feitas no passado, são parciais e com base em amostragens descontínuas. A própria legislação determina padrões de concentração para os poluentes, sendo omissa quanto à quantidade permitida para o lançamento nos corpos d'água. Embora a tendência atual do processo de normatização e da ação dos órgãos ambientais seja a de agregar critérios quantitativos ao processo de controle da poluição, esta prática não é, ainda, adotada como rotina. Faz-se necessário, portanto, a realização de inventários de poluição com dados quantitativos e a implantação de auto-monitoramento contínuo dos efluentes, como já ocorre em indústrias como a Carbocloro (mercúrio) e estações de tratamento de águas contaminadas por resíduos da Rhodia (organoclorados).

[Figura 3 – Localização das indústrias e terminais na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 4 – Localização das fontes de poluição associadas ao saneamento básico na Baixada Santista em 1999](#) (clique para visualizar)

[Figura 5 – Localização das áreas contaminadas na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

4.2. Metais pesados

Metais pesados tem ocorrência natural na superfície terrestre, em concentrações variáveis de acordo com a matriz geológica em que se encontram. Muitos metais são utilizados diretamente como matéria prima ou insumo ou podem formar sais e outros compostos químicos com aplicações na produção industrial. Os efeitos fisiológicos e toxicológicos de metais sobre organismos aquáticos, dependem da biodisponibilidade dos mesmos, associada à forma química predominante, que, por sua vez, está relacionada a uma série de fatores como pH, dureza, alcalinidade, potencial redox, presença de quelantes orgânicos e inorgânicos e concentração de partículas e colóides. (STUMM & MORGAN, 1981).

Os resultados relativos às concentrações de metais nas amostras de água, sedimento e organismos aquáticos, para aqueles metais pesquisados neste levantamento, encontram-se nas tabelas 13, 14 e 15. Então são avaliados isoladamente, dados obtidos para cada metal.

Tabela 13- Resultados das determinações de metais pesados, expressos em mg.L⁻¹, realizadas em amostras de água coletadas na Baixada Santista (SP).

ZONA	PONTO	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
Bacia de Cubatão	1	<0,001	<0,002	0,006	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	0,01
	2	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	0,08
	3	<0,001	<0,002	0,003	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	< 0,01
	4	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	< 0,01
Estuário de Santos	5	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,05	< 0,01
	6	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,05	0,05
	7	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,28	< 0,01
	8	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,08	< 0,01
	9	<0,001	0,008	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,10	< 0,01
	10	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,06	< 0,01
Estuário de São Vicente	11	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,06	0,02
	12	<0,001	<0,002	0,03	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	< 0,01
	13	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	< 0,01	< 0,01
	14	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,05	< 0,01
	15	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,07	< 0,01
	16	<0,001	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,09	< 0,01
Baia de Santos	17	0,002	<0,002	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,09	< 0,01
	18	<0,001	0,020	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,07	< 0,03
	19	0,002	0,008	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,08	< 0,03
	20	<0,005	0,008	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,08	< 0,03
Zona Marinha Adjacente	21	0,007	0,010	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,07	< 0,01
	22	0,005	0,020	<0,003	< 0,05	< 0,0001	0,05	< 0,01

Tabela 14 a- Concentrações de metais pesados e Arsênio em sedimentos, expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ coletados na Baixada Santista (SP).

ZONA	PONTO	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn
Bacia do Cubatão	A	1,6	0,70	25	35	37	940	0,019	24	108
	1 B	4,2	0,64	7,0	13	19	252	<0,005	18	34
	C	3,7	0,50	7,2	11	16	181	<0,005	12	29
	A	9,2	0,67	27	33	42	462	0,010	32	77
	2 B	3,3	0,61	9,1	12	23	294	<0,005	17	46
	C	7,6	0,71	20	32	66	318	0,015	34	101
	A	5,7	0,52	9,4	9,9	23	271	0,005	13	36
	3 B	7,6	0,62	18	27	34	522	0,0090	22	81
	C	8,1	0,70	20	29	34	377	0,022	22	76
	A	7,4	0,90	21	33	47	704	0,051	27	102
	4 B	8,2	0,92	25	36	46	732	0,082	32	110
	C	7,9	0,83	20	29	39	483	0,061	27	97
Estuário de Santos	A	3,6	1,7	232	53	70	743	0,67	33	878
	5 B	4,5	0,84	132	32	52	599	0,48	19	260
	C	3,4	1,6	295	33	46	1561	0,85	23	957
	A	4,6	< 0,05	13	10	30	195	0,75	11	51
	6 B	4,3	< 0,05	17	14	41	223	0,76	13	62
	C	4,6	< 0,05	15	12	38	208	0,60	13	54
	A	1,3	< 0,05	10	6,7	11	65	0,34	4,1	24
	7 B	1,5	< 0,05	6,7	7,2	6,2	29	0,24	3,0	15,5
	C	3,0	< 0,05	7,0	5,6	11	111	0,20	4,3	30
	A	0,10	1,3	47	90	29	219	0,20	15	183
	8 B	0,11	1,4	64	100	34	222	0,38	17	221
	C	0,12	1,5	66	85	34	224	0,73	16	214
	A	0,83	0,74	7,8	4,4	9,8	160	0,027	4,8	20
	9 B	0,78	0,65	11	6,1	12	233	0,37	7,8	25
	C	0,71	0,63	14	6,7	15	198	0,35	7,1	34
	A	7,6	0,72	22	16	24	210	0,071	13	67
	10 B	1,5	0,82	26	20	27	290	0,055	17	77
	C	9,5	0,69	14	10	23	253	0,021	12	40
	24	18	<0,05	24	11	56	394	0,074	21	71
	I	-	6,0	567,0	81	106	-	0,25	52,0	2600,0
II	-	3,0	250,0	69	96	-	0,29	23,0	777,0	
III	-	<0,50	38	32	52,0	-	0,83	17,0	105,0	
IV	-	<0,50	34	25	70	-	0,63	57,0	95,0	
V	-	<0,50	30,0	23	40,0	-	0,22	< 6	93,0	
VI	-	<0,50	84	43	37,0	-	0,22	< 6	159	
VII	-	<0,50	37	24	75	-	0,15	< 6	93,0	
VIII	-	<0,50	<25	10,0	<30	-	< 0,04	< 6	40,0	

- = amostra não analisada

I a VIII – amostras coletadas em 1997.

A, B e C = réplicas

Tabela 14 b- Concentrações de metais pesados e Arsênio em sedimentos expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ coletados na Baixada Santista (SP) (continuação).

ZONA	PONTO	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn
Estuário de São Vicente	A	0,9	0,95	26	20	33	234	0,15	21	59
	12 B	0,95	1,0	27	20	35	221	0,16	17	61
	C	0,11	1,0	26	21	35	243	0,89	21	60
	A	0,29	0,75	1,8	2,4	1,7	7,9	0,021	1,7	7,4
	13 B	0,55	0,80	11	7,5	13	77	0,0080	7,0	26
	C	0,24	0,85	25	17	36	288	0,93	18	54
	A	0,85	0,85	19	13	20	134	0,97	10	41
	14 B	0,12	0,95	22	13	24	141	0,17	11	43
	C	0,15	1,0	36	23	40	458	0,24	20	77
	A	0,50	0,75	6,4	4,0	8,1	45	0,22	4,2	12
	15 B	0,80	0,85	19	11	22	278	0,12	9,5	40
	C	0,14	0,90	30	17	31	346	0,17	16	65
	A	1,6	0,58	4,4	2,2	5,8	48	0,024	2,7	12
	16 B	2,5	0,61	7,5	4,4	10	99	0,014	5,2	21
	C	5,5	0,55	7,2	4,7	9,8	123	0,013	5,1	21
	25	<0,5	<0,05	1,6	0,68	2,7	14	0,055	1,5	13
	26	4,9	0,23	14	12	21	110	0,10	8,3	66
	Baía de Santos	A	1,3	0,41	1,9	0,41	1,5	67	<0,005	0,97
17 B		2,5	0,59	4,6	1,8	8,8	152	<0,005	3,9	17
C		2,2	0,51	3,0	0,87	3,2	7,8	<0,005	2,5	13
A		5,2	< 0,05	12	5,3	22	315	0,065	9,0	27
18 B		5,1	< 0,05	18	11	26	403	0,11	13	42
C		6,6	< 0,05	17	19	24	435	0,086	9,1	33
A		6,9	< 0,05	4,5	0,95	9,9	160	0,14	2,9	11
19 B		7,5	< 0,05	5,4	1,1	11	145	0,019	3,2	11
C		7,2	< 0,05	5,0	1,4	11	139	0,019	4,2	14
A		4,2	< 0,05	7,8	1,7	9,9	259	0,021	4,3	14
20 B		4,7	< 0,05	9,5	3,9	17	190	0,025	7,0	20
C		4,1	< 0,05	13	5,2	20	257	0,052	8,0	28
Zona Marinha Adjacente	A	0,15	0,80	30	14	33	585	0,10	17	45
	21 B	0,18	0,80	35	16	42	629	0,13	21	54
	C	0,60	0,70	11	0,70	11	215	0,039	8,0	24
	IX	-	<0,50	<25	8,0	<30	-	< 0,04	13,0	57,0
	X	-	<0,50	<25	7,0	<30	-	< 0,04	9,0	52,0

- = amostra não analisada

IX a X = amostras coletadas em 1997.

A, B e C = réplicas

Tabela 15 a - Resultados das determinações de metais pesados, expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido), realizadas em amostras de organismos na Baixada Santista (SP).

	Pto	Espécie	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Manganês	Mercúrio	Níquel	Zinco
Baía do Cubatão	3	Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,30	0,30	0,30	0,15	0,10	24,9
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,20	0,07	< 0,01	6,5
			< 0,01	< 0,05	0,80	< 0,05	< 0,01	0,12	< 0,01	5,1
		Robalo	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	10,70	0,03	0,10	29,2
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,40	0,12	< 0,01	5,3
			< 0,01	< 0,05	0,20	< 0,05	0,04	0,15	0,05	4,7
	Tilápia	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,40	0,07	< 0,01	4,6	
	4	Tainha	< 0,01	0,70	< 0,02	0,10	0,30	0,02	0,10	5,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,80	< 0,01	0,02	< 0,01	22,3
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	< 0,01	0,34	< 0,01	3,6
		Siri	0,07	0,30	39,60	0,30	17,30	0,07	0,30	48,3
			< 0,01	< 0,05	1,60	0,60	5,50	0,02	15,00	23,8
			< 0,01	0,40	21,40	0,20	14,70	0,05	0,40	29,2
	5	Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	1,10	0,40	0,06	0,30	16,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,20	0,01	< 0,01	5,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,09	0,04	< 0,01	3,4
		Robalo	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,10	0,15	< 0,01	4,5
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	1,50	0,08	< 0,01	4,2
< 0,01			< 0,05	< 0,02	0,30	0,10	0,18	0,40	4,7	
Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,40	< 0,05	< 0,01	0,13	< 0,01	4,8		
	< 0,01	0,50	0,50	0,80	0,70	0,14	0,10	12,3		
	< 0,01	< 0,05	0,80	< 0,05	0,50	0,12	0,07	5,1		
Tilápia	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,40	0,03	< 0,01	5,3		
	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,50	0,02	< 0,01	6,2		
	0,07	0,80	35,50	0,40	25,50	0,16	0,30	43,3		
6	Siri	0,05	< 0,05	24,80	< 0,05	5,20	0,15	0,20	29,7	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,30	0,14	< 0,01	4,8	
		0,03	1,00	0,20	< 0,05	< 0,01	0,17	0,08	5,6	
	Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,60	< 0,05	< 0,01	0,16	0,04	3,6	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,08	0,09	< 0,01	6,8	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,10	0,06	< 0,01	6,7	
Siri	< 0,01	0,30	20,70	0,20	6,60	0,04	0,30	23,7		
	< 0,01	0,10	10,60	0,20	5,10	0,02	0,10	23,1		
	0,06	0,10	18,50	0,50	4,20	0,06	0,20	20,7		
7	Caranguejo	< 0,01	0,18	12,80	0,30	1,00	< 5	0,80	58,5	
		< 0,01	< 0,05	11,50	0,20	1,20	< 5	0,70	59,7	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	< 0,01	0,02	< 0,01	3,6	
	Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	< 0,01	0,01	0,06	8,5	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,40	2,70	0,01	0,05	7,7	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	10,70	0,01	< 0,01	16,2	
Carapeba	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,50	0,20	0,05	< 0,01	10,4		
	< 0,01	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,01	0,10	0,05	4,8		
	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,20	0,02	< 0,01	5,5		
Robalo	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,10	0,16	< 0,01	5,0		
	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,10	0,16	< 0,01	5,0		
	< 0,01	< 0,05	9,90	0,50	1,30	0,02	1,00	63,5		
Siri	< 0,01	< 0,05	10,40	0,40	5,20	0,08	0,30	27,3		
	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,10	0,12	< 0,01	5,0		
	< 0,01	< 0,05	11,40	0,20	1,10	< 0,05	0,60	75,9		
Caranguejo	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,09	< 0,05	< 0,01	4,5		
	< 0,01	< 0,05	9,30	0,30	0,60	< 0,05	0,40	53,4		
	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,09	< 0,05	< 0,01	4,5		

Tabela 15 b- Resultados das determinações de metais pesados expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido) realizadas em amostras de organismos na Baixada Santista (SP) (continuação).

	Pto	Espécie	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Manganês	Mercurio	Níquel	Zinco
Estuário de Santos	6	Ostra	0,24	1,30	4,70	0,50	4,00	0,03	0,30	560,0
			< 0,01	< 0,05	12,30	0,40	2,40	0,02	0,10	32,9
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,08	0,04	< 0,01	11,3
		U. de velho	< 0,01	0,10	1,60	0,30	12,10	0,03	0,20	17,5
			< 0,01	0,30	1,20	0,60	10,70	0,02	0,30	16,1
			< 0,01	< 0,05	4,10	0,70	0,90	0,02	0,20	13,4
	Camarão	< 0,01	< 0,05	3,80	0,50	0,80	0,02	0,10	14,0	
		< 0,01	< 0,05	11,50	0,20	1,20	0,03	< 0,01	59,7	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,80	< 0,05	0,30	50,1	
	7	Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,80	< 0,05	0,30	50,1
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,08	0,02	< 0,01	5,4
		Robalo	< 0,01	< 0,05	0,60	< 0,05	< 0,01	0,17	0,10	3,9
		Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,01	0,04	0,30	9,0
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,50	0,20	0,01	0,10	10,4
			< 0,01	< 0,05	4,40	< 0,05	0,10	0,10	< 0,01	10,2
		Siri	< 0,01	< 0,05	9,50	< 0,05	7,30	0,09	0,10	24,9
			< 0,01	< 0,05	20,00	< 0,05	3,20	0,09	0,07	35,6
			< 0,01	< 0,05	12,00	0,10	10,00	0,07	0,10	24,6
		Caranguejo	< 0,01	< 0,05	10,30	< 0,05	0,50	0,02	0,50	52,1
	< 0,01		< 0,05	10,60	0,40	1,10	< 0,05	0,80	71,1	
	< 0,01		< 0,05	11,20	0,40	0,70	< 0,05	0,70	68,1	
	8	Siri	< 0,01	0,30	13,40	0,10	3,30	0,03	0,20	25,4
			< 0,01	0,30	16,00	0,40	2,50	< 0,05	0,20	26,0
			< 0,01	0,30	13,20	0,30	2,20	0,02	0,08	22,4
		Caranguejo	< 0,01	0,10	20,30	< 0,05	0,50	0,00	0,60	56,1
	9	Mexilhão	0,06	< 0,05	1,60	0,60	5,50	0,04	15,00	23,8
			0,02	0,10	1,10	0,50	15,30	0,02	0,80	32,6
	10	Robalo	< 0,01	< 0,05	0,30	< 0,05	< 0,01	0,16	< 0,01	6,5
			< 0,01	< 0,05	0,40	< 0,05	< 0,01	0,16	< 0,01	2,7
		Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,20	1,40	< 0,01	0,13	0,10	4,2
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,08	0,12	< 0,01	11,3
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,40	0,19	< 0,01	7,7
		Tilápia	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,09	0,03	0,80	4,9
			< 0,01	0,10	< 0,02	< 0,05	0,40	0,01	< 0,01	4,6
		Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,20	0,01	< 0,01	5,1
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,20	0,03	< 0,01	5,8
< 0,01			< 0,05	< 0,02	0,10	0,20	0,02	< 0,01	4,6	
< 0,01			0,20	12,60	0,20	28,80	0,01	0,10	24,2	
Siri		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,40	0,10	< 0,05	0,40	4,5	
	< 0,01	0,20	11,50	0,30	10,80	0,04	0,20	25,7		
	< 0,01	< 0,05	12,30	0,30	7,50	0,03	0,20	19,1		
Caranguejo	< 0,01	< 0,05	10,40	0,40	1,00	0,14	1,00	52,8		
	< 0,01	< 0,05	10,40	0,40	1,00	< 0,05	1,00	52,8		
	< 0,01	< 0,05	11,80	< 0,05	0,60	0,02	0,80	52,9		
23	Mexilhão	0,02	< 0,05	1,60	0,30	10,70	0,01	0,90	16,2	
		< 0,01	0,40	5,20	0,70	27,40	0,04	1,70	19,3	
		< 0,01	0,10	4,60	3,00	21,00	0,03	1,20	56,3	
		< 0,01	< 0,05	23,60	0,20	2,70	0,02	0,10	23,3	
	Ostras	0,07	< 0,05	9,10	1,00	5,10	0,02	0,20	553,0	
		0,09	0,60	11,60	0,50	3,40	0,02	0,30	0,0	
Estuário de São Vicente	12	Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,10	0,50	< 0,01	0,00	0,09	3,9
			< 0,01	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,01	0,06	< 0,01	3,7
			< 0,01	< 0,05	0,70	< 0,05	0,30	0,09	< 0,01	7,5
		Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,20	0,00	< 0,01	3,9
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,03	0,01	< 0,01	4,5
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,10	0,00	< 0,01	5,6
	Siri	< 0,01	< 0,05	21,10	0,20	10,70	0,03	0,10	29,2	
		< 0,01	< 0,05	12,30	0,40	2,40	0,08	0,10	32,9	
		< 0,01	< 0,05	13,70	0,30	7,60	0,03	0,10	29,3	
	Caranguejo	< 0,01	< 0,05	8,90	0,30	0,60	0,03	0,70	55,7	
		< 0,01	0,40	7,60	0,20	0,80	< 0,05	0,30	50,1	
		< 0,01	< 0,05	9,10	< 0,05	0,30	0,69	0,30	50,7	

Tabela 15 c - Resultados das determinações de metais pesados, expressos em $\mu\text{g.g}^{-1}$ (peso úmido), realizadas em amostras de organismos na Baixada Santista (SP) (continuação).

	Pto	Espécie	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Manganês	Mercúrio	Níquel	Zinco
Estuário de São Vicente	13	Robalo	< 0,01	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,01	0,13	< 0,01	4,1
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	1,00	0,02	< 0,01	54,8
		Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,20	0,01	0,10	5,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,50	1,30	0,00	1,00	63,5
		Carapeba	< 0,01	0,20	< 0,02	0,10	< 0,01	0,14	< 0,01	3,2
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,10	0,00	< 0,01	6,0
	Siri	< 0,01	< 0,05	0,90	< 0,05	0,03	0,01	0,04	3,6	
		< 0,01	< 0,05	10,60	0,20	5,10	0,00	0,10	23,1	
	Caranguejo	0,02	0,10	23,60	0,20	2,70	0,03	0,10	23,3	
		< 0,01	< 0,05	23,50	0,20	4,30	0,08	0,08	20,4	
		< 0,01	< 0,05	6,70	0,30	0,70	< 0,05	0,30	45,6	
	14	Carapeba	< 0,01	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,01	0,10	< 0,01	3,1
			< 0,01	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,01	0,06	0,08	56,1
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	0,30	0,10	< 0,01	4,8
		Tainha	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,20	0,01	0,10	7,0
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,40	0,01	< 0,01	4,9
		Robalo	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,10	0,00	< 0,01	23,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,50	0,20	0,16	< 0,01	5,8
		Siri	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,09	0,12	< 0,01	4,5
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,50	0,02	< 0,01	5,7
		Caranguejo	< 0,01	< 0,05	20,00	< 0,05	3,20	0,08	0,07	35,6
			< 0,01	0,10	12,50	0,30	< 0,01	0,03	0,30	23,9
			< 0,01	< 0,05	9,90	0,10	3,50	0,04	0,20	21,8
	15	Robalo	< 0,01	0,19	8,60	< 0,05	0,10	0,00	0,20	57,8
			< 0,01	0,20	9,00	0,30	1,00	0,00	0,40	54,8
			< 0,01	0,20	10,00	0,40	0,90	< 0,05	0,50	54,8
		Carapeba	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	< 0,01	0,12	< 0,01	3,4
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	< 0,01	0,14	< 0,01	3,3
		Tainha	< 0,01	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,01	0,05	0,10	3,2
			< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,50	0,02	< 0,01	6,2
Siri		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,07	0,02	< 0,01	5,8	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,40	0,10	< 0,01	0,08	< 0,01	4,9
Caranguejo		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,10	1,50	0,01	< 0,01	4,2	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,30	0,05	0,14	0,05	5,1	
		< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,30	0,00	0,06	8,5	
20	Mexilhão	0,01	< 0,05	< 0,02	0,20	0,20	0,00	0,03	3,7	
		< 0,01	0,70	12,60	0,20	10,30	0,21	0,20	26,7	
	Caranguejo	< 0,01	0,70	12,60	0,20	10,30	0,01	0,20	26,7	
Baía de Santos	Mexilhão	< 0,01	0,20	15,40	0,30	13,10	0,05	0,20	26,0	
		< 0,01	< 0,05	6,70	0,30	0,70	0,03	0,30	45,6	
Zona Marinha	21	Mexilhão	< 0,01	< 0,05	< 0,02	< 0,05	0,20	< 0,05	0,03	3,7
			< 0,01	< 0,05	9,80	0,30	0,80	0,01	0,40	61,5
	22	Mexilhão	0,30	< 0,05	0,60	0,50	0,90	0,00	1,90	23,0
			0,30	< 0,05	< 0,02	0,50	0,80	0,04	2,30	24,8
			0,03	< 0,05	0,80	0,20	0,60	0,02	1,90	20,0

4.2.1. Arsênio

O arsênio é um metalóide com ampla distribuição na superfície terrestre, ocorrendo na maioria das rochas em concentrações que variam de 2 a 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, podendo atingir 13 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos argilosos. Apresenta-se, em geral, associado a depósitos de minerais metálicos. As principais fontes deste poluente estão relacionadas à extração e beneficiamento desses minerais, ao processamento de metais e à produção de pigmentos, conservantes de madeira e pesticidas a base de arsênio e à indústria de vidro.

O arsênio dissolvido nas águas do mar e dos estuários não contaminados ocorre em concentrações entre 1 e 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, na forma de As^{+3} , As^{+4} ou metilado (KENNISH, 1997). Em análises de água bruta do Rio Cubatão realizados pela CETESB em 1988 (CETESB, 1990) e no período de 1997 e 1998 (dados não publicados), o arsênio esteve sempre abaixo do limite de detecção de 0,002 mg.L^{-1} (ou seja, 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$), portanto em níveis que podem ser considerados dentro da normalidade.

Neste estudo, por não se tratar de um poluente prioritário, o arsênio foi determinado somente nos sedimentos, a fim de verificar uma possível contaminação crônica dos recursos hídricos. O elemento foi detectado em 98 % das amostras coletadas, sendo que em 19 % destas chegou a ultrapassar 7,24 $\mu\text{g.g}^{-1}$, correspondente ao TEL (nível limiar de efeito à comunidade biológica) estabelecido pela ENVIRONMENT CANADA (1999a).

Nos sedimentos provenientes de ambientes de água doce, o arsênio aparece em níveis que podem apresentar algum efeito adverso para a comunidade biológica nos rios Perequê (ponto 2), Cubatão (ponto 3) e Piaçaguera (ponto 4), os quais são os principais corpos receptores de efluentes industriais e de esgotos em Cubatão (figura 6). Os valores encontrados estão muito próximos ao TEL (tabelas 7 e 13). Em 1997, o maior valor de arsênio nos sedimentos do Rio Cubatão foi de 2,35 $\mu\text{g.g}^{-1}$, a jusante da represa da PETROBRÁS/RPBC, no Rio Cubatão. Em 1989 (CETESB, 1990), a concentração de arsênio nos sedimentos do mesmo rio variou entre < 0,43 e 11,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

No ambiente estuarino, os valores de arsênio atingiram 18 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no Largo do Candinho (ponto 24) e 9,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no Rio Casqueiro em frente ao Lixão da Alemoa (ponto 10), valor muito próximo aos 9,85 $\mu\text{g.g}^{-1}$ observados, no mesmo local, em 1988 (CETESB, 1990). O Largo do Candinho situa-se no divisor de águas dos estuários de Santos e de Bertioga e apresenta uma elevada taxa de deposição de sedimentos, além de receber águas de um rio que sofre a influência do aterro sanitário do Guarujá.

Na região marinha, observa-se um único valor de arsênio, ligeiramente acima do TEL, na Ponta do Itaipú (ponto 19), possivelmente relacionado à disposição de sedimentos contaminados dragados do canal de Santos, até 1974.

Figura 6 – Mapa da contaminação por Arsênio na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Na área de estudo, não existem fontes industriais específicas deste poluente, o qual pode ocorrer como eventual contaminante de insumos, matérias primas ou resíduos. Dados de controle de efluentes líquidos industriais obtidos pela CETESB também não detectaram o poluente. As únicas fontes potenciais de arsênio detectadas na região são o Lixão de Pilões, à margem do Rio Cubatão e a área contaminada pela empresa Profundir, à margem do manguezal do Rio Piçabuçu, em Praia Grande. Estas fontes são pouco expressivas, já que o maior valor observado no solo foi de $19,9 \mu\text{g.g}^{-1}$, em Pilões.

Em resumo, o arsênio está presente em sedimentos do sistema estuarino e marinho oriundos de fontes difusas, em níveis ligeiramente superiores ou abaixo ao de TEL. A amplitude de valores encontrados ($0,11$ a $18 \mu\text{g.g}^{-1}$) é bastante inferior ao que se observa, por exemplo, em estuários do Reino Unido (5 a $1.740 \mu\text{g.g}^{-1}$) segundo BRYAN & LANGSTON, 1992 (*apud* KENNISH, 1997). Os locais com maiores concentrações são os rios Piaçaguera, Perequê e Cubatão e o estuário de Santos, afetando, indiretamente, a baía de Santos.

4.2.2. Cádmio

O cádmio é encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre, principalmente como sulfeto em depósitos minerais que contêm zinco, mas também ocorre em associação com chumbo e cobre em minerais e minérios. Combustíveis fósseis e óleos podem conter traços do elemento.

Sua forma mais freqüente nos solos é Cd^{+2} , sendo que sua mobilidade é controlada sobretudo pelo pH e potencial redox. Sua concentração depende da rocha de origem, pode variar de $0,07$ a $1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que em solos naturais raramente ultrapassa $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS & PENDIAS *apud* CETESB, 1997).

Na Baixada Santista, o cádmio foi encontrado em efluentes líquidos lançados no Rio Cubatão pela Companhia Santista de Papel e pela refinaria de petróleo (RPBC-PETROBRÁS). No estuário de Santos, esta substância está presente nos lançamentos das indústrias Cosipa e Dow Química. GUTBERLET (1996), observou bioacumulação de cádmio no musgo *Sphagnum* exposto ao ar de Cubatão. Segundo a autora, as indústrias de fertilizantes e o complexo petroquímico podem ser considerados como a principal fonte de cádmio.

A série histórica de cádmio nas águas do rio Cubatão (fase solúvel) levantada pela rede de monitoramento de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo, indica uma permanência dentro dos padrões de qualidade para o corpo d'água, com exceção dos anos de 1991 e 1992, quando foram verificadas concentrações elevadas do metal no canal de fuga da Usina Henry Borden, no rio Cubatão e, sobretudo, no rio Piaçaguera.

Na região de estudo, o metal foi determinado em concentrações da ordem de $0,002 \text{mg.L}^{-1}$ ($2 \mu\text{g.L}^{-1}$) na saída do estuário de São Vicente (ponto 17) e na Ponta do Itaipú (ponto 19); mas apenas uma das amostras da região da Ilha da Moela (ponto 21) apresentou valores superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA (figura 7).

Figura 7 – Mapa da contaminação por Cádmio na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Nas proximidades da Laje de Santos (ponto 22) e da Ilha da Moela (ponto 21), os níveis de cádmio atingiram 0,005 a 0,007 mg.L⁻¹ (5 a 7 µg.L⁻¹), respectivamente. Na Ilha da Moela, estes valores podem estar associados à presença de sedimentos contaminados dragados do estuário e dispostos indevidamente na região em passado recente. Neste local, os valores de Cd nos sedimentos de fundo apresentam valores similares aos do interior do estuário, indicando um provável contaminação pela disposição de sedimentos dragados.

Nos sedimentos da Baixada Santista, as concentrações de Cd oscilaram entre < 0,05 µg.g⁻¹ (na baía de Santos) a 1,7 µg.g⁻¹ no canal da Cosipa. Verifica-se a existência de um gradiente decrescente de cádmio a partir dos rios Piaçaguera (ponto 4), sofrendo uma influência direta das indústrias de fertilizantes fosfatados, e da Cosipa (ponto 5) em direção ao mar. Este gradiente é interrompido na desembocadura do rio Santo Amaro no canal de Santos, próximo à indústria Dow Química. Neste local, as concentrações encontradas (entre 1,3 e 1,5 µg.g⁻¹) são equivalente aos valores observados na região da Cosipa (entre 0,84 e 1,7 µg.g⁻¹), ultrapassando o valor de TEL (0,676 µg.g⁻¹). A presença de uma amostra de sedimento com níveis mais elevados de Cd na saída do canal de Santos (ponto 9A) é, provavelmente, reflexo da contaminação existente no rio Santo Amaro.

No estuário de São Vicente, também se observa o metal em níveis que podem apresentar algum efeito adverso sobre a biota. No ponto 12, à margem do rio Queiroz, uma possível fonte é a indústria Ciel, localizada nas proximidades, que manipula escória da Cosipa e pode ter importado resíduos contaminados. Este fato precisa ser melhor investigado. Níveis mais elevados de Cd também são encontrados nas desembocaduras dos rios Branco, Mariana e Piaçabuçu (pontos 13, 14 e 15, respectivamente), que desaguam no estuário de São Vicente. Os valores são da ordem de 0,75 a 0,95 µg.g⁻¹, possivelmente relacionados a fontes do próprio estuário (Ciel, Profundir, fontes difusas de lixo e esgotos).

O cádmio encontra-se difundido no sistema estuarino e em geral, apresenta uma indicação de aumento nos sedimentos, quando comparado aos níveis verificados em 1979 (CETESB, 1981). Em 1979, os valores médios do metal oscilavam entre 0,17 e 0,21 µg.g⁻¹ em 14 pontos de amostragem (CETESB, 1981). Este aumento da concentração de cádmio requer um monitoramento mais detalhado e a tomada de medidas para a redução nas fontes.

Em 1984, este metal foi verificado na água doce em níveis superiores aos atuais, nos rios Perdido e Piaçaguera (3,43 e 1,24 µg.L⁻¹, respectivamente), ambos corpos receptores de efluentes das indústrias de fertilizantes, em Cubatão. O maior nível de concentração nos sedimentos observado em 1989 (CETESB, 1990) foi de 0,80 µg.g⁻¹, encontrado na área de influência das indústrias de fertilizantes, no rio Piaçaguera.

Em campanha realizada pela CETESB em 1997, em oito pontos, ao longo do canal de navegação do porto de Santos foram encontrados, para este metal, valores de concentração variando de <0,50 a 6,0 µg.g⁻¹ (tabela 14), com os maiores valores encontrados próximos a área de influência da Cosipa.

Neste estudo, também foram encontrados valores que ultrapassam os níveis de TEL para o Cd nos sedimentos do rio Piaçaguera (entre 0,83 e 0,92 µg.g⁻¹) e se assemelham àqueles encontrados em 1989. Este comportamento é indicativo de uma possível fonte do metal associada às indústrias locais, o que deve ser melhor investigado.

Com relação aos organismos aquáticos, comparando-se os dados obtidos com o estudo de 1990, (tabela 16) observa-se uma redução da contaminação da musculatura dos peixes nos rios de Cubatão e dos peixes e siris no estuário de Santos. Com relação a 1979 não é possível uma comparação devido ao alto limite de detecção ($0,12 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Tabela 16- Concentrações médias de Cádmio ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	$0,03 \pm 0,02$	$< 0,01$	$< 0,12$	$0,03 \pm 0,01$	$< 0,01$	$< 0,12$	$< 0,01$	$< 0,12$	-
Siris	$0,06 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,03$	$< 0,12$	$0,07 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$	$< 0,12$	$0,01 \pm 0,002$	$< 0,12$	-
Mexilhões	-	-	-	-	$0,02 \pm 0,02$	$< 0,12$	-	$< 0,12$	$0,02 \pm 0,01$
Ostras	-	-	-	-	$0,08 \pm 0,09$	$< 0,12$	-	$< 0,12$	-
Caranguejo	-	-	-	-	$< 0,01$	-	$< 0,01$	-	-

- = não analisado

No estudo de 1989, 79,7 % das amostras de musculatura de peixes estiveram acima do limite de detecção ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) (CETESB, 1990). Considerando-se todas as amostras de organismos analisadas no presente estudo, o cádmio foi encontrado acima do limite de detecção ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) em apenas 12 % das amostras, demonstrando uma redução na presença deste metal na biota aquática (Tabela 9).

Considerando-se $1,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ a concentração máxima de cádmio permissível para consumo humano (BRASIL, 1998), todas as espécies analisadas estão abaixo deste limite, o que as torna adequadas para consumo com relação a este metal. O maior valor médio foi observado em mexilhões do ponto 22 ($0,21 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nos peixes o cádmio se acumula, principalmente, no fígado, rins e brânquias (HEATH, 1995). Geralmente os valores de cádmio na musculatura dos peixes são menores que $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, havendo relatos ocasionais de valores até duas ordens de magnitude maiores em locais contaminados (MOORE, 1991).

Em síntese, os valores de cádmio observados sugerem que este metal está amplamente difundido nos ecossistemas costeiros estudados, concentrando-se próximo às fontes do poluente. e indicando a necessidade da investigação de fontes no estuário de São Vicente. A contaminação dos sedimentos, apresenta uma aparente manutenção das concentrações de cádmio com relação aos dados da década de 80, em níveis que provavelmente apresentam efeito à biota. Além disso a presença de alguns pontos com valores muito mais elevados (“hot spots”), requer, ainda, medidas de controle adicionais. Na fauna aquática, verifica-se uma indicação de redução da contaminação por cádmio.

4.2.3. Chumbo

O chumbo tem sua ocorrência natural em rochas magmáticas e outras, em concentrações que variam de $0,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (rochas ultramáficas e calcários) a $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ (rochas magmáticas ácidas e sedimentos argilosos) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS *apud* CETESB, 1997). Estes valores, evidentemente, tendem a aumentar nas proximidades das jazidas.

Nos solos agrícolas, o nível de chumbo variam de 2 a 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que a faixa de normalidade situa-se em concentrações de 15 a 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (SILVA *apud* CETESB, 1997). As emissões atmosféricas de chumbo, especialmente no período em que era adicionado à gasolina como anti-detonante, contribuíram para um acréscimo significativo do metal nos solos e nas águas superficiais, refletindo-se, inclusive, nos estuários e oceanos (KENNISH, 1997).

O chumbo geralmente está associado à indústria de extração, beneficiamento e fundição do metal e ocorre como contaminante em efluentes de indústrias de refino de petróleo, petroquímicas e siderúrgicas, entre outras. Em Cubatão, as principais fontes industriais detectadas são a RPBC-PETROBRÁS e a Ultrafertil-CB, que lançam seus efluentes no rio Cubatão, apesar das concentrações de chumbo encontrados nos efluentes na primeira serem até 100 vezes superiores às encontradas na segunda. Já os efluentes da Cosipa e da Dow Química são lançados diretamente no estuário de Santos. Como outras fontes potenciais, existem o Lixão de Pilões, o canal de fuga da Usina Henry Borden e a DTCS-Cubatão. Esta última possui resíduos de chumbo enterrados de forma irregular em área próxima ao terminal, sendo ainda desconhecidos os riscos para o solo e as águas subterrâneas.

A análise do histórico de concentração de chumbo (fase dissolvida) das águas dos rios em Cubatão indica que, desde de 1983, o padrão de qualidade só foi ultrapassado em 1990 (no rio Cubatão e no canal de fuga da Henry Borden) e em 1992 (somente no canal de fuga). Os valores encontrados nas amostras de água provenientes dos estuários e da baía de Santos, variaram, entre 4 e 21 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (valores médios), em 1979, (CETESB, 1981) e entre de < 2 e 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (valores absolutos) em 1999 (este trabalho). Os dados obtidos para as águas doces superficiais indicam uma aparente estabilidade do poluente. Os resultados de chumbo nas águas do sistema estuarino estiveram dentro dos padrões preconizados na Resolução CONAMA 20/86 para águas salobras.

Os resultados de chumbo obtidos para as águas salinas, no entanto, indicam valores bastante elevados, o que devem estar associados a problemas de interferência de matriz, tendo em vista que a salinidade elevada em águas marinhas tende a causar problemas na determinação deste metal. Isto nos leva a avaliar com reservas estes resultados, que indicam um significativo aumento de Pb na água do mar, onde haveria, inclusive, a superação do padrão CONAMA (10 $\mu\text{g.L}^{-1}$) na região da Laje de Santos (ponto 22). Corroboram para o entendimento de que os resultados de chumbo para as águas salinas não espelham a realidade ambiental, as seguintes considerações: 1- segundo (KENNISH, 1997), o nível de chumbo nos estuários tende a ser superior a 10 vezes o encontrado em oceanos; 2- não foi observada a bioacumulação significativa de Pb nos mexilhões coletados na Laje de Santos que, como organismos filtradores, são bons bioindicadores de contaminações crônicas; e 3- a Laje de Santos situa-se em alto mar, a uma distância superior a 30 km de qualquer fonte fixa de chumbo.

As amostras de sedimentos analisadas neste estudo indicam que os sedimentos provenientes dos locais próximos aos lançamentos de efluentes contendo Pb (mesmo em níveis baixos de concentração), na região da Cosipa e próximo à Dow Química (pontos 5 e 8, respectivamente) apresentam níveis de chumbo que podem causar risco à biota aquática (figura 8). No estuário de São Vicente, apenas uma amostra proveniente da desembocadura do rio Mariana (ponto 14) apresentou valores de Pb ligeiramente acima do TEL (30,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$), provavelmente devido a algum lançamento pontual. No ambiente marinho, o chumbo foi detectado em valores superiores ao TEL em apenas uma amostra coletada na Ilha da Moela (ponto 21), possivelmente devido à presença de sedimentos contaminados retirados pela dragagem dos canais portuários e lançados indevidamente nessa região.

Figura 8 – Mapa da contaminação por Chumbo na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

A concentração média de chumbo nos sedimentos coletados em 1979 (CETESB, 1981) varia de 8,3 a 17,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 37,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no estuário de Santos, de 0,3 a 11,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 28,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no estuário de São Vicente e de 2,2 a 12,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (máximo de 25,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$) na baía de Santos. Em 1989, observaram-se níveis máximos de 26,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos sedimentos do estuário de Santos e de 41,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rios em Cubatão. Em 1999, as concentrações máximas de chumbo nos sedimentos foram de 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos rios de Cubatão, 295 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (na Cosipa), 66 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (no rio Santo Amaro) e 26 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o restante do estuário de Santos. As concentrações encontradas no canal de evolução da Cosipa são superiores ao PEL (122 $\mu\text{g.g}^{-1}$), indicando probabilidade significativa de efeitos severos à biota. Na região sob influência da Cosipa, em trabalho anterior da CETESB realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações de chumbo no sedimento de até 567,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (tabela 14), muito superiores ao PEL.

No presente estudo, no estuário de São Vicente o nível de chumbo no sedimento atingiu 36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e, no ambiente marinho, 35 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Estes dados indicam a presença de uma contaminação por chumbo nos sedimentos de todos os ecossistemas aquáticos da região, sobretudo próximo às principais fontes do poluente.

Com relação às concentrações em organismos aquáticos (tabela 17), observa-se uma redução dos valores médios de contaminação em peixes e siris dos rios de Cubatão e no estuário de Santos em relação a 1989. No estudo de 1979, no estuário de São Vicente e na Baía de Santos, o limite de detecção analítico atingido (normalmente 0,20 $\mu\text{g.g}^{-1}$) impediram a realização de uma análise comparativa mais detalhada com relação aos valores atuais.

Tabela 17- Valores médios de Chumbo ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	0,50 ± 0,16	< 0,05	< 0,20	0,42 ± 0,14	< 0,05	< 0,20	< 0,05	< 0,20	-
Siris	0,69 ± 0,04	0,32 ± 0,31	< 0,20	0,59 ± 0,29	0,14 ± 0,11	< 0,20	0,18 ± 0,25	< 0,20	-
Mexilhões	-	-	-	-	0,13 ± 0,14	< 0,20	-	< 0,20	0,13 ± 0,11
Ostras	-	-	-	-	0,41 ± 0,55	< 0,20	-	< 0,20	-
Caranguejo	-	-	-	-	0,08 ± 0,06	-	0,12 ± 0,11	-	-

- = não analisado

No presente estudo foram observadas apenas quatro amostras de peixes acima do limite de detecção (0,05 $\mu\text{g.g}^{-1}$) sendo duas nos rios de Cubatão (0,70 e 0,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e duas estuário de Santos (1,0 e 0,10 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

O limite da legislação brasileira para consumo humano é 2,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de chumbo (BRASIL, 1998). Nenhuma das amostras apresentou valores acima deste limite. O maior valor médio foi observado em ostras (0,41 ± 0,55 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no estuário de Santos. Normalmente o chumbo não apresenta graves problemas de contaminação da musculatura dos peixes, exceto em casos de extrema poluição. Em termos gerais, este metal se acumula principalmente nas brânquias, baço e rins dos peixes (HEATH, 1995).

SANTOS FILHO *et alli.*(1991) observaram que 93 % das crianças de até 10 anos em seis bairros de Cubatão apresentavam valores de chumbo no sangue superiores a 10 mg.dl^{-1} , limite acima do qual pode haver intoxicação. No entanto, não verificaram associação entre valores altos de chumbo no sangue e o consumo de organismos dos rios de Cubatão ou o fato da criança ser filha de pescador, indicando portanto uma outra via exposição.

Sob o aspecto regional, constata-se que a contaminação por chumbo está relacionada a fontes industriais de Cubatão e apresenta uma maior contaminação na região da Cosipa, com presença de contaminação por esse metal, também, nas proximidades da Dow Química, outra fonte provável do poluente. O estuário de São Vicente e o ambiente marinho, com exceção do local sob influência dos sedimentos contaminados na Ilha da Moela, apresentam, de um modo geral, valores inferiores ao TEL. No entanto, os elevados valores observados junto às principais fontes de poluição requerem a intensificação do controle das fontes potenciais para evitar o agravamento da contaminação.

4.2.4. Cobre

O cobre é um metal de ampla distribuição pela crosta terrestre, ocorrendo nas rochas magmáticas em valores de até $100 \mu\text{g.g}^{-1}$. Nos solos, os valores normais oscilam entre 10 e $80 \mu\text{g.g}^{-1}$ (CETESB, 1997).

Por tratar-se de metal de amplo emprego industrial e doméstico, inclusive como fungicida e algicida para piscinas (na forma solúvel de sulfato de cobre) e na forma metálica (tubulações, utensílios e fiação), o cobre está presente no lixo doméstico e nos esgotos em geral. Na indústria, o cobre é encontrado habitualmente em refinarias, siderúrgicas e indústrias de papel e celulose. Na Baixada Santista, o cobre é detectado em efluentes da Companhia Santista de Papel, RPBC-PETROBRÁS, Cosipa, Dow Química e de alguns terminais portuários de granéis líquidos. O metal também está presente no chorume de lixões e aterros sanitários e nos esgotos lançados no mar e nos estuários.

O caráter difuso das fontes potenciais de cobre reflete-se sobre a distribuição do metal nos ecossistemas da região. Verifica-se que a maioria das amostras de água encontram-se abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (menor que $3 \mu\text{g.L}^{-1}$), exceto os Pontos 1, 3 no Rio Cubatão e o Ponto 12 no estuário de São Vicente.

Com relação à avaliação da concentração de cobre no sedimento, o ponto mais crítico encontra-se na desembocadura do rio Santo Amaro (ponto 8) no estuário de Santos, onde os valores variam de 85 a $100 \mu\text{g.g}^{-1}$, ultrapassando o valor de TEL e próximo ao valor de PEL ($108 \mu\text{g.g}^{-1}$) (figura 9). Estes resultados indicam a existência de níveis de concentração de cobre superiores aos valores naturais, podendo ser de origem industrial (Dow Química) ou, ainda, originário de áreas a montante no rio Santo Amaro, onde há grande contribuição por esgotos e a influência dos efluentes do aterro sanitário do Guarujá. No ponto 5 (Cosipa) foram observados os segundos maiores valores de cobre para os sedimentos deste estudo ($53 \mu\text{g.g}^{-1}$), que devem estar associados aos lançamentos da indústria. Na região sob influência da Cosipa, em trabalho anterior da CETESB realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações de cobre no sedimento de até $81 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tabela 14).

No estuário de São Vicente, a presença de cobre nos sedimentos do ponto 12 é de 20 a $21 \mu\text{g.g}^{-1}$, acima do valor de TEL ($18,7 \mu\text{g.g}^{-1}$). No mesmo local, o cobre atinge na água valores de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$, indicando a existência de fonte deste metal na região. Dentre as atividades que ocorrem nesta região é possível destacar a manipulação de resíduos industriais na bacia (indústria Ciel) que podem estar contribuindo para os valores mencionados, fato que ainda requer ser melhor apurado.

Em 1979, o valor médio de cobre nos sedimentos do estuários da região, oscilava entre 12,7 e $20,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ e no ambiente marinho entre 1,2 e $8,8 \mu\text{g.g}^{-1}$. O maior valor encontrado nos sedimentos ($47,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrado na saída do canal de Santos, nas imediações do rio Santo Amaro. Em 1999, os valores encontrados variam de 0,41 a $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ no ambiente estuarino e, no ambiente marinho, de 0,7 a $19 \mu\text{g.g}^{-1}$ (no local de lançamento do emissário submarino). Nas águas, os níveis reduziram-se do patamar de 3 a $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $< 3 \mu\text{g.L}^{-1}$ (86 % das amostras) a $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Figura 9 – Mapa da contaminação por Cobre na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Com relação as concentrações em organismos aquáticos (tabela 18), observa-se uma redução dos valores médios de contaminação em peixes dos rios de Cubatão e nos estuários de Santos e São Vicente, apesar dos altos valores de desvio-padrão indicaram que existe uma grande amplitude de concentrações. Com relação aos siris, os valores médios apresentam um aumento, em relação a 1989, nos rios de Cubatão e no estuário de São Vicente, e uma diminuição no estuário de Santos. Os mexilhões na Baía de Santos apresentam valor próximo ao observado em 1979.

Tabela 18 - Valores médios de Cobre ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	0,27 ± 0,15	0,16 ± 0,26	0,87 ± 1,43	0,27 ± 0,22	0,25 ± 0,80	0,31 ± 0,16	0,10 ± 0,20	0,43 ± 0,26	-
Siris	16,30 ± 8,20	24,58 ± 14,86	10,88 ± 4,44	23,17 ± 2,36	11,92 ± 5,80	7,98 ± 6,36	15,65 ± 5,01	15,45 ± 3,18	-
Mexilhões	-	-	-	-	6,28 ± 8,66	1,66 ± 0,56	-	1,79 ± 0,90	1,15 ± 0,07
Ostras	-	-	-	-	7,54 ± 5,15	14,26 ± 7,52	-	20,76 ± 17,51	-
Caranguejo	-	-	-	-	11,41 ± 4,71	-	7,98 ± 2,75	-	-

- = não analisado

O limite máximo estabelecido de cobre pela legislação brasileira (BRASIL, 1977) para o consumo humano de organismos aquáticos é de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na região estudada, apenas os siris do rio Piaçaguera (ponto 4) apresentaram um valor acima deste limite (o valor médio na musculatura foi de $30,15 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nos peixes, o cobre se acumula principalmente no fígado (HEATH, 1995), o qual é descartado para consumo humano.

Em resumo, o cobre apresentou, em relação aos levantamentos anteriores, uma aparente redução de seus níveis nas águas e nos peixes e, de forma oposta, concentrações maiores nos siris do estuário de São Vicente e rios de Cubatão. Os locais com maiores concentrações de cobre no sedimento são o ponto de coleta no rio Santo Amaro, seguido da bacia de evolução da Cosipa, reiterando a importância do controle dos efluentes das possíveis fontes. No estuário de São Vicente, a presença de cobre nos sedimentos e na água indicam a necessidade de identificação de fontes. Sabe-se que o cobre apresenta forte interação com matéria orgânica (substâncias húmicas), o que reduz sensivelmente sua biodisponibilidade para os organismos aquáticos. O pH alcalino do ambiente estuarino favorece sua deposição no sedimento, favorecendo sua biodisponibilidade para os organismos de fundo, entre eles os siris.

4.2.5. Cromo

O cromo ocorre na natureza em vários minerais, freqüentemente associado a outros metais. O cromo pode alcançar valor médio de $126 \mu\text{g.g}^{-1}$ na crosta terrestre (WEDEPOHL, 1995). Nas águas, assim como nos solos, o cromo encontra-se, predominantemente, em sua forma iônica reduzida (Cr^{+3}), mais estável e menos tóxica, ou na forma mais oxidada (Cr^{+6}), menos estável e mais tóxica aos organismos.

O metal está presente como contaminante ou insumo em diversos processos industriais, uma vez que é utilizado como anti-corrosivo em sistemas de resfriamento, está presente em tijolos refratários utilizados no revestimento de fornos e em ligas metálicas. Sais de cromo tem amplo

emprego em curtumes, laboratórios e na indústria química em geral. O metal é encontrado também, em efluentes líquidos de siderúrgicas, refinarias, indústrias de fertilizantes e de celulose e papel.

Na região da Baixada Santista, sais de cromo foram largamente utilizados como anti-corrosivo nos sistemas de resfriamento de grande parte das indústrias, provocando um aporte significativo do metal para o sistema hídrico POMPÉIA (comunicação pessoal). Em Cubatão os sais de cromo foram substituídos por outras substâncias menos nocivas ao ambiente, a partir da implantação do programa de controle da poluição, em 1984. Mesmo após sua substituição, o cromo ainda foi detectado em efluentes da RPBC-PETROBRÁS, Carbocloro e Cosipa, bem como nos resíduos depositados no Lixão de Pilões.

Apesar de ser um poluente difundido entre as indústrias, o cromo esteve na maioria das amostras, abaixo do limite de detecção ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$) dos métodos analíticos empregados nas amostras de águas doces, estuarinas e marinhas da região, em todos os estudos sistemáticos realizados desde 1974. São dignas de nota quatro exceções sendo a primeira no canal de Santos em 1979 ($350 \mu\text{g.L}^{-1}$) e as demais no estudo de 1989 (CETESB, 1989), com valores entre 100 e $200 \mu\text{g.L}^{-1}$, nos rios Cubatão e Piaçaguera. O limite de concentração de cromo hexavalente na água para a preservação da vida aquática, segundo CONAMA (1986), é de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o limite do cromo trivalente é $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Vale ressaltar que a análise do presente estudo refere-se ao cromo total para o qual não existe critério do CONAMA.

Nos sedimentos, as maiores concentrações de cromo encontram-se próximas ao local de lançamento dos efluentes da Cosipa e no rio Piaçaguera, onde os valores variam entre 23 e $70 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (figura 10). Na região sob influência da Cosipa, em trabalho anterior da CETESB realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações de cromo de até $106 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tabela 14).

Neste trabalho, nas amostras do rio Piaçaguera (ponto 4) e em uma amostra do rio Perequê (ponto 2), em outra do canal da Cosipa (ponto 5) e no largo do Candinho, no canal de Bertioga (ponto 24), os níveis encontrados superam o TEL ($52,3 \mu\text{g.g}^{-1}$). Este largo situa-se no divisor de águas dos estuários de Santos e de Bertioga, (FÚLFARO & PONÇANO, 1976) sendo local de intensa deposição de sedimentos finos, o que favorece acumulação de metais e outros poluentes oriundos do sistema estuarino de Santos, contaminado pelos poluentes das indústrias de Cubatão. O local também recebe águas de um pequeno rio, no qual, a montante, encontra-se o aterro sanitário do Guarujá. As demais áreas de acumulação de cromo estão relacionadas diretamente às fontes industriais de Cubatão. Desta região em direção à baía de Santos, há um aparente decréscimo da concentração do metal, fato este também observado em amostragens históricas do estuário.

Comparando-se os níveis atuais com os de estudos anteriores (tabela 19), verifica-se uma indicação de aumento do cromo nos sedimentos dos rios de Cubatão e do estuário de Santos e uma manutenção dos níveis de contaminação no estuário de São Vicente e na baía de Santos. No entanto, foi encontrada uma grande amplitude de variação dos valores demonstrando uma heterogeneidade do comportamento do cromo.

Figura 10 – Mapa da contaminação por Cromo na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Tabela 19- Concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$) mínimas e máximas de cromo em estudos de sedimentos de ambientes aquáticos na Baixada Santista.

Zona		1979	1989	1999
		(1)	(2)	(3)
Rios de Cubatão	Mínimo		< 1,00	16
	Máximo		8,19	66
	Nº de amostras		16	12
Estuário de Santos	Mínimo	12,5	< 1,00	6,2
	Máximo	47,2	5,37	70
	Nº de amostras	18	4	26
Estuário de São Vicente	Mínimo	2,06		1,5
	Máximo	49,9		40
	Nº de amostras	6		20
Baía de Santos	Mínimo	2,77		9,9
	Máximo	35,3		26
	Nº de amostras	32		9

(1) - CETESB, 1981

(2) - CETESB, 1990

(3) - este estudo

Com relação aos organismos aquáticos, comparando-se os valores atuais com o estudo de 1979 (tabela 20) observa-se um aumento da contaminação. Em 1979 a maior parte das amostras apresentou valores inferiores aos limites de detecção (geralmente $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$) e apenas duas amostras de mexilhões apresentaram valores ($0,47$; $0,49 \mu\text{g.g}^{-1}$) acima dos limites de detecção (CETESB, 1981). Em 1989 o cromo não foi estudado, o que impede uma análise comparativa. No presente estudo, os maiores valores médios foram observados em mexilhões do Estuário de Santos e da Baía de Santos.

Tabela 20- Valores médios de Cromo ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB, 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	-	$0,25 \pm 0,29$	< 0,08	-	$0,21 \pm 0,27$	< 0,08	$0,18 \pm 0,14$	< 0,08	-
Siris	-	$0,31 \pm 0,21$	< 0,08	-	$0,26 \pm 0,15$	< 0,08	$0,22 \pm 0,09$	< 0,08	-
Mexilhões	-	-	-	-	$0,88 \pm 1,05$	< 0,08	-	< 0,08	$0,60 \pm 0,28$
Ostras	-	-	-	-	$0,50 \pm 0,32$	< 0,08	-	< 0,08	-
Caranguejo	-	-	-	-	$0,24 \pm 0,14$	-	$0,22 \pm 0,13$	-	-

- = não analisado

O limite máximo permissível de cromo total para consumo humano de peixes estabelecido pela USFDA é $11 \mu\text{g.g}^{-1}$ (USEPA, 1997a) e nenhuma das amostras ultrapassou este limite.

Em termos gerais, verificou-se uma concentração maior de cromo em sedimentos do pólo industrial de Cubatão e no alto estuário de Santos. Há indicação de aumento da contaminação nos organismos aquáticos, apesar de nenhuma amostra ter ultrapassado os limites estabelecidos

para consumo humano, requerendo uma melhor avaliação de suas possíveis fontes para o controle desse poluente.

4.2.6 - Manganês

O manganês é um elemento encontrado na maioria das rochas ígneas, estando presente nos solos em concentrações que variam de acordo com o material de origem. Frequentemente está associado ao ferro com o qual possui grandes semelhanças de comportamento químico no ambiente. Nos solos do Estado de São Paulo, o manganês é encontrado em níveis de $440 \mu\text{g.g}^{-1}$ em solos derivados do arenito de Bauru, atingindo $2.000 \mu\text{g.g}^{-1}$ em terra roxa derivada do basalto. Segundo WEDEPOHL, (1995) o manganês ocorre na crosta terrestre em concentração média de $716 \mu\text{g.g}^{-1}$.

As principais fontes de manganês na Baixada Santista são as indústrias Union Carbide no rio Perequê, a Liquid Química no Rio Perdido, afluente do rio Piaçaguera, a Companhia Santista de Papel no Rio Cubatão e a Cosipa, Dow Química e diversos terminais que lançam seus efluentes no estuário. Os lixões de Pilões, Alemoa e Sambaiatuba, bem como os aterros sanitários da região também são fontes potenciais de manganês.

GUTBERLET (1996), observou bioacumulação de manganês no musgo *Sphagnum* exposto ao ar de Cubatão. Segundo a autora, a atividade siderúrgica era a principal fonte emissora deste metal.

No sistema hídrico de Cubatão as águas que recebem as maiores contribuições são as dos rios Piaçaguera, local em que, entre 1983 a 1998, segundo dados da rede de Monitoramento da CETESB, a concentração variou de $1,4$ a $6,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (1400 a $6500 \mu\text{g.L}^{-1}$) e do rio Cubatão a jusante do Perequê, onde os valores de manganês variaram entre $0,18$ e $1,76 \text{ mg.L}^{-1}$ (180 a $1760 \mu\text{g.L}^{-1}$) no mesmo período. Neste trabalho, não foram realizadas determinação de manganês nas águas.

Nos sedimentos da região, os maiores valores de manganês estão relacionados à Cosipa, onde se observam níveis de 599 a $1561 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na Baía de Santos foram encontrados valores inferiores à esses de concentração de Mn. O manganês não possui critérios para sua classificação em TEL e PEL e as concentrações observadas nos sedimentos são, em média, similares à da maioria dos solos da região, indicando não ser um poluente prioritário.

O efeito tóxico do manganês, tanto no solo como no meio aquático, depende da concentração desta substância, das condições de pH (a mobilidade de Mn aumenta com a diminuição do pH) e do potencial redox – E_H . Como as condições de pH e E_H no ambiente estuarino são favoráveis à precipitação do manganês no sedimento, espera-se um efeito tóxico reduzido deste elemento nestes ambientes.

Todas as amostras de organismos aquáticos apresentaram valores de manganês abaixo do limite para consumo humano ($54 \mu\text{g.g}^{-1}$) estabelecido por USEPA (1997a) (figura 11). Não existem dados históricos de determinação de manganês em organismos da região, o que impede uma análise temporal da contaminação por este metal. No entanto, pelos resultados obtidos, conclui-se que o manganês não constitui um problema para o ambiente aquático da região.

Figura 11 – Mapa da contaminação por Manganês na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

4.2.7. Mercúrio

O mercúrio é encontrado em concentrações muito reduzidas em rochas magmáticas, podendo concentrar-se em rochas sedimentares e sedimentos argilosos. A concentração de mercúrio em perfis de solos virgens está relacionada ao material de origem e à entrada de mercúrio por via atmosférica, já que o metal é de fácil volatilização, sendo lançado na atmosfera por atividade vulcânica. Sua acumulação nos solos está relacionada diretamente ao valor de carbono orgânico e de enxofre. Dados compilados por KABATA-PENDIAS & PENDIAS (*apud* CETESB, 1997) indicam que a concentração média natural de mercúrio nos solos não ultrapassa $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo WEDEPOHL (1995) as concentrações naturais de mercúrio na crosta terrestre podem ser inferiores ao anteriormente citado, atingindo valores médios de $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

As principais fontes de contaminação ambiental são as indústrias de processamento de metais, produção de cloro-soda, fabricação de pilhas, lâmpadas fluorescentes, aparelhos de medição e fungicidas contendo Hg. Lodos de esgoto e outros resíduos também podem ser fontes de contaminação.

Em Cubatão, a principal fonte de mercúrio são as unidades eletrolíticas de fabricação de cloro-soda da indústria Carbocloro, que utilizam eletrodos a base de mercúrio. Outras fontes potenciais do metal na região são a RPBC-Petrobrás no rio Cubatão, a Liquid Química em aflente do rio Piaçaguera, e a Cosipa e Dow Química no estuário de Santos. Nestas indústrias, o mercúrio foi encontrado eventualmente nos efluentes, mas em concentrações abaixo dos limites legais para lançamento (CETESB, 1986).

Nas águas oceânicas, em condições naturais, o mercúrio está presente em concentrações da ordem de $0,001$ a $0,004 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos estuários e águas costeiras, encontra-se um aumento de uma ordem de magnitude na concentração do metal em relação ao oceano (KENNISH, 1997). Em estuários fortemente contaminados por Hg, seu nível nas águas pode atingir de $0,07$ a $0,09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (caso do estuário do rio Tejo em Portugal, Minamata no Japão e Nova York Bight no Estados Unidos) (KENNISH, 1997).

No estuário de Santos e áreas adjacentes, os valores de Hg na água são todos inferiores a $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, limite adotado pelo CONAMA e também o limite de detecção utilizado.

Resultados das concentrações de mercúrio nas águas dos rios de Cubatão, dos estuários de Santos e São Vicente e da baía de Santos, obtidos em estudos anteriores (TOMMASI, 1979; CETESB, 1980 e 1990) apresentaram valores de mercúrio nas águas da ordem de $0,04$ a $7,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Estes resultados, provavelmente, encerram erros oriundos de interferentes nas águas e limitações dos métodos analíticos, não podendo ser tomados como referência confiável.

Figura 12– Mapa da contaminação por Mercúrio na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

A evolução histórica dos dados da rede de monitoramento da CETESB relativo ao mercúrio nas águas dos rios em Cubatão, demonstra que os níveis do metal variaram, entre 1983 e 1999, de menores de 0,2 a 3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (valor este observado em 1986 a jusante da indústria Carbocloro, a principal fonte de mercúrio em Cubatão). Em 1991, foi verificada uma concentração de Hg de 8,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em uma amostra de água proveniente do rio Piaçaguera, que pode ser considerado como um fato isolado.

Com relação ao sedimentos, cerca de 40% das amostras analisadas está acima dos valores de TEL (0,13 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para águas salobras e salinas e 0,17 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para água doce), destas cerca de 8% das amostras situam-se acima do valor de PEL (0,696 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para águas salobras e salinas e 0,486 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para água doce).

A concentração de mercúrio nos sedimentos marinhos e estuarinos, de acordo com FOWLER (1990 *apud* KENNISH, 1997), são inferiores a 0,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em áreas não contaminadas e variam de 5 a 32 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em áreas muito poluídas como as da baía de Minamata, no Japão. Na região de estudo, os dados indicaram valores inferiores a esses últimos. Os locais de maior concentração de mercúrio encontram-se no estuário de Santos na região da Cosipa e ocorrência significativa na foz do rio Santo Amaro, nas proximidades da Dow Química (figura 12). Na região sob influência da Cosipa, em trabalho anterior da CETESB realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações de mercúrio no sedimento de até 0,83 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (tabela 14).

No estuário de São Vicente, nos rios Queiroz (ponto 12) e Branco (ponto 13) uma réplica apresentou concentrações de mercúrio em níveis elevados, possivelmente relacionadas a resíduos manipulados pela indústria Ciel, o que requer uma avaliação mais detalhada e a confirmação da fonte.

A distribuição espacial do mercúrio nos sedimentos dos estuários parece depender não só das fontes industriais pontuais (Carbocloro, Cosipa, Dow Química e alguns terminais portuários), mas também possivelmente por fontes difusas nos rios Santo Amaro (em Guarujá), Mariana e Piaçabuçu (em São Vicente), tendo em vista que nestes locais não são conhecidas fontes pontuais deste metal.

A comparação dos níveis atuais de mercúrio nos sedimentos com os encontrados em trabalhos anteriores (tabela 21) sugerem uma redução dos níveis de contaminação nos rios de Cubatão e no estuário de Santos. No entanto, a presença generalizada do metal nos sedimentos do estuário de São Vicente, sem que se conheçam as fontes dessa contaminação, requer um aprofundamento da pesquisa nos principais rios contribuintes e no largo da Pompeba.

Tabela 21- Concentrações mínimas e máximas ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de mercúrio em sedimentos de ambientes aquáticos na Baixada Santista.

Zona		1973 (1)	1979 (2)	1989 (3)	1997 (4)	1999 (5)
Rios de Cubatão	Mínimo			<0,04	<0,04	<0,005
	Máximo			6,65	0,20	0,082
	Nº de amostras			(15)	(18)	(12)
Estuário de Santos	Mínimo	0,13	0,10	<0,04		0,021
	Máximo	8,20	1,79	2,14		0,85
	Nº de amostras	(18)	(16)	(4)		(26)
Estuário de São Vicente	Mínimo	0,03	<0,02			<0,005
	Máximo	0,11	1,11			0,97
	Nº de amostras	(3)	(8)			(20)
Baía de Santos	Mínimo	0,00	<0,02			0,019
	Máximo	0,31	0,18			0,14
	Nº de amostras	(29)	(26)			(9)
Número de Amostras		50	32	19	18	67

() - número de amostras

1 -TOMMASI, 1979.

2 - CETESB, 1981.

3 - CETESB, 1990

4 - PRÓSPERI *et al*, 1998.

5 - Dados deste levantamento

Com relação aos organismos aquáticos, observa-se em termos gerais uma redução dos valores médios em comparação a estudos anteriores, principalmente aos obtidos em 1979 (tabela 22), apesar dos altos valores de desvio-padrão indicarem que existe uma grande amplitude de variação dos resultados. Os maiores valores atuais são observados em peixes e siris dos rios de Cubatão, indicando ser este o local mais contaminado.

Tabela 22- Valores médios de Mercúrio ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	0,20± 0,14	0,10 ± 0,08	0,18± 0,19	0,18± 0,16	0,08± 0,06	0,12± 0,07	0,05± 0,05	0,26± 0,66	-
Siris	0,10± 0,01	0,09 ± 0,06	0,24± 0,19	0,10	0,05 ± 0,03	0,38± 0,29	0,06 ± 0,06	0,25± 0,12	-
Mexilhões	-	-	-	-	0,03 ± 0,01	0,10± 0,06	-	0,09± 0,07	0,03 ± 0,01
Ostras	-	-	-	-	0,03± 0,01	0,08± 0,07	-	0,09± 0,06	-
Caranguejo	-	-	-	-	< 0,05	-	0,08 ± 0,19	-	-

- = não analisado

A legislação brasileira determina como sendo $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ o limite máximo permissível de mercúrio total em peixes, crustáceos e moluscos (BRASIL, 1975; 1977). Todas as amostras apresentaram valores de mercúrio abaixo deste limite. Em 1989, nos rios de Cubatão, cerca de 5,6 % das amostras de peixes estavam acima do limite de $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ estabelecido para consumo (CETESB, 1990).

SANTOS FILHO *et alli.*(1991) analisando o sangue de crianças de até 10 anos em bairros de Cubatão, observaram valores de mercúrio no sangue abaixo dos limites que podem causar intoxicação. No entanto, observaram correlação estatística significativa entre o fato da criança possuir maior valores de mercúrio e consumir organismos aquáticos da região, reforçando a necessidade de manter um monitoramento permanente do metal, de forma a impedir o aumento da contaminação.

Em resumo, os valores de mercúrio na água realizados em estudos anteriores, provavelmente encerram erros oriundos de interferentes e limitações tecnológicas dos métodos analíticos, não sendo possível avaliar o comportamento histórico deste poluente nas águas

No entanto os dados deste trabalho indicam que o mercúrio apresentou uma ampla distribuição por toda a área de estudo, indicando uma diversidade de fontes pontuais e difusas (terminais portuários e poluição atmosférica). A comparação dos níveis atuais de mercúrio nos sedimentos com os encontrados em trabalhos anteriores indicam uma redução nos rios de Cubatão e no estuário de Santos. No entanto, o mercúrio nos sedimentos do estuário de Santos e de rios contribuintes do estuário de São Vicente ainda ocorre em níveis considerados capazes de provocar efeitos severos à biota aquática.

Estes resultados indicam a necessidade de um estudo mais detalhado no estuário de São Vicente, visando a identificação das fontes potenciais de mercúrio e a definição de eventuais medidas de controle. Os organismos aquáticos em termos gerais apresentaram uma redução dos valores médios em comparação a estudos anteriores, principalmente aos obtidos em 1981, apesar de os altos valores de desvio-padrão indicarem que existe uma grande amplitude de variação dos resultados, não havendo amostras com concentrações acima do limite para consumo humano.

4.2.8. Níquel

O níquel está presente na crosta terrestre com um valor médio de $56 \mu\text{g.g}^{-1}$ (WEDEPOHL, 1995). O metal é normalmente encontrado em efluentes líquidos industriais, principalmente em refinarias de petróleo, siderúrgicas e fábricas de fertilizantes e de celulose e papel. Na Baixada Santista, as principais fontes do poluente são a Cosipa, a RPBC-PETROBRÁS, a Ultrafertil-Cubatão e a Dow Química, as quais apresentam o metal em seus efluentes, em geral, dentro dos padrões de lançamento.

Nas águas da região, o níquel não ultrapassou os padrões estabelecidos pelo CONAMA como limites para a preservação da vida aquática, ou seja, $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ para água doce e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ para águas salobras e salinas. Uma única exceção ocorreu no canal de Bertiooga (ponto 7), onde foi encontrado um valor de $280 \mu\text{g.L}^{-1}$, sem que fosse detectada nenhuma causa aparente que justificasse este valor (não se descarta a possibilidade de um interferente da água salobra na análise) (figura 13).

Os sedimentos na área de estudo apresentam valores que variam de $0,97$ a $34 \mu\text{g.g}^{-1}$, observando-se valores superiores ao TEL em algumas amostras provenientes do rio Cubatão, de ambos estuários e das proximidades da ilha da Moela. Os níveis de níquel encontrados são inferiores ao valor médio estimado para a composição natural da crosta terrestre supra citado, sendo portanto, provavelmente, de origem natural. No entanto, é importante investigar mais detalhadamente outras possíveis fontes devido à importância ambiental deste elemento.

Figura 13 – Mapa da contaminação por Níquel na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Os dados de 1989 obtidos para sedimentos da bacia do rio Cubatão e porção superior do estuário (CETESB, 1990), apontam concentrações de níquel entre $< 0,22$ e $10,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, o que sugere estar ocorrendo um possível efeito de acumulação deste metal no período 1989/1999. Nesta mesma região, sob influência da Cosipa, em trabalho anterior da CETESB realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações de níquel no sedimento de até $57 \mu\text{g.g}^{-1}$ (tabela 14).

Com relação aos organismos aquáticos, observa-se uma diminuição dos valores médios em peixes dos rios de Cubatão e do estuário de Santos. Nos siris foi observado um aumento do valor médio de concentração deste metal no rio Cubatão, fato não observado no estuário de Santos. (tabela 23). O fato dos siris se alimentarem junto ao sedimento, onde também foi observado um aumento da contaminação, pode explicar as maiores concentrações nestes organismos.

Tabela 23- Valores médios de Níquel ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	$0,35 \pm 0,42$	$0,06 \pm 0,10$	-	$0,38 \pm 0,43$	$0,07 \pm 0,16$	-	$0,06 \pm 0,17$	-	-
Siris	$0,26 \pm 0,01$	$3,24 \pm 6,57$	-	$0,28 \pm 0,08$	$0,22 \pm 0,23$	-	$0,15 \pm 0,07$	-	-
Mexilhões	-	-	-	-	$3,28 \pm 5,76$	-	-	-	0,80
Ostras	-	-	-	-	$0,18 \pm 0,13$	-	-	-	-
Caranguejo	-	-	-	-	$0,65 \pm 0,26$	-	$0,33 \pm 0,17$	-	-

- = não analisado

Considerando que $5,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ é o limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL,1965), apenas os siris coletados no ponto 3 (rio Cubatão) e mexilhões do ponto 9 (saída do estuário de Santos) apresentaram valores acima deste limite.

Portanto em termos gerais há uma indicação de aumento dos níveis de níquel nos sedimentos dos rios de Cubatão e porção superior do estuário de Santos, no período 1989/1999, com valores superiores às concentrações capazes de causar efeito tóxico à biota. Este comportamento foi acompanhado por um aumento das concentrações de níquel em siris do rio Cubatão, já se observando amostras acima do limite recomendável para consumo humano. Portanto, existe a necessidade de se monitorar este metal, sobretudo junto às principais fontes na região. Dentre estas fontes incluem-se as pontuais (efluentes industriais) e difusas (terminais portuários e poluição atmosférica).

As concentrações de níquel nos sedimentos dos rios do estuário de São Vicente também indicam a necessidade de verificação de fontes, por se encontrarem na faixa de concentrações com possibilidade de causar efeito tóxico à biota.

4.2.9. Zinco

O zinco é um metal amplamente distribuído na natureza, ocorrendo nos solos e, como nutriente essencial, nas plantas em geral. Nos solos, os valores de zinco em áreas não poluídas variam de 10 a 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Segundo WEDEPOHL (1995) a concentração média natural deste metal na crosta terrestre é de 65 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

O uso do zinco em sua forma metálica ou em sais do metal, é comum nos mais diversos ramos industriais. Na Baixada Santista, o zinco é encontrado nos efluentes de grande parte das indústrias, dos terminais e em áreas contaminadas da região (tabelas 10, 11 e 12). Além do uso industrial, o zinco está presente nas habitações (telhas, utensílios) e em produtos diversos, ocorrendo, portanto, no lixo e nos esgotos domésticos.

Apesar da diversidade de fontes o zinco, neste trabalho, ocorreu na área de estudo em concentrações abaixo dos limites legais estabelecidos pelo CONAMA (1986), nas águas doces, salobras e salinas.

Nos sedimentos da região em estudo, observa-se uma acumulação do zinco, especialmente próximo às fontes industriais. Dentre as fontes existentes, destaca-se a Cosipa, onde o valor de zinco no sedimento encontra-se entre 260 e 957 $\mu\text{g.g}^{-1}$, chegando, portanto, a superar o PEL (figura 14). Nesta mesma região em trabalho anterior da CETESB, realizado em 1997, (dados não publicados), foram encontradas concentrações no sedimento de até 2600 $\mu\text{g.g}^{-1}$, muito superiores inclusive àquelas encontradas nos sedimentos de corpos d'água da Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 1999).

Na região do rio Santo Amaro próximo à Dow Química (ponto 8), os valores de zinco nos sedimentos também são elevados, variando de 183 a 221 $\mu\text{g.g}^{-1}$, superando o valor de TEL. Os sedimentos no ambiente marinho e nos rios em Cubatão apresentam valores que não ultrapassam o TEL, podendo ser considerados como decorrentes da constituição da matriz mineral.

A comparação dos níveis de zinco nos sedimentos no período entre 1979 e 1999, (com exceção dos dados obtidos na área próxima à Cosipa), demonstram que não houve um incremento deste metal na região investigada (tabela 24).

Figura 14 – Mapa da contaminação por Zinco na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Tabela 24- Concentrações mínimas e máximas de zinco ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em sedimentos de ambientes aquáticos na Baixada Santista.

Zona		1979 (1)	1989 (2)	1999 (3)
Rios de Cubatão	Mínimo		4,92	29
	Máximo		105	110
	Nº de amostras		(15)	(12)
Estuário de Santos	Mínimo	35,1	4,20	15,5
	Máximo	209	94,5	957
	Nº de amostras	16	4	26
Estuário de São Vicente	Mínimo	6,88		5,2
	Máximo	91,4		66
	Nº de amostras	8		20
Baía de Santos	Mínimo	19,1		11
	Máximo	66,4		54
	Nº de amostras	26		9

(1) - CETESB, 1981

(2) - CETESB, 1990

(3) - este estudo

Com relação aos peixes, siris e mexilhões, observa-se uma manutenção dos valores médios de zinco comparando-se com estudos anteriores (tabela 25). Os valores médios mais elevados foram observados em ostras do estuário de São Vicente e da Baía de Santos.

Tabela 25- Valores médios de Zinco ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso úmido) nos organismos aquáticos (musculatura de peixes, siris e caranguejos; musculatura e vísceras de mexilhões e ostras) em estudos realizados na Baixada Santista (CETESB, 1981; CETESB 1990 e presente estudo).

	Rios de Cubatão		Estuário de Santos			Estuário de São Vicente		Baía de Santos	
	1989	1999	1979	1989	1999	1979	1999	1979	1999
Peixes	8,18± 3,82	8,76± 7,67	7,41± 2,71	9,21± 12,27	7,99± 8,47	7,45± 2,59	10,42± 16,03	8,21± 6,46	-
Siris	25,0± 5,37	34,86 ± 10,40	35,05± 26,80	25,7± 0,71	24,73 ± 12,88	33,20± 2,84	26,58 ± 4,45	29,65± 6,16	-
Mexilhões	-	-	-	-	28,58 ± 14,66	31,95± 21,18	-	28,81± 12,81	23,95± 2,33
Ostras	-	-	-	-	231,44± 296,98	547,42± 289,02	-	625,94± 344,21	-
Caranguejo	-	-	-	-	55,75± 17,35	-	49,06 ± 15,37	-	-

- = não analisado

O Brasil não possui um limite específico de zinco para os organismos aquáticos destinados ao consumo humano. Portanto, considerou-se o limite ($50 \mu\text{g.g}^{-1}$) para a categoria “outros alimentos” presente na legislação (BRASIL, 1965). Entre as amostras analisadas, ultrapassaram este limite os caranguejos nos pontos 5, 7, 8, 10, 12, 13, 14 e ostras nos pontos 6 (valor médio de $201,4 \mu\text{g.g}^{-1}$) e 23 (valor médio de $276,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nos peixes, o zinco se acumula principalmente na pele, ossos, fígado, brânquias e rim (HEATH, 1995), os quais normalmente não são consumidos pela população. Os valores de zinco em moluscos bivalves freqüentemente são elevados, especialmente em ostras, havendo relatos de concentrações superiores a $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco (KENNISH, 1997).

Em síntese, os sedimentos no ambiente marinho e nos rios em Cubatão apresentam valores de zinco que não ultrapassam o TEL, podendo ser considerados como decorrentes da constituição da matriz mineral. Na porção superior do estuário de Santos (Cosipa) e no rio Santo Amaro, observaram-se concentrações que exigem medidas de controle. Nas demais áreas, os valores de zinco nos sedimentos, entre 1979 e 1999, demonstram que não houve um incremento deste metal na região.

Determinações de zinco em organismos indicaram uma manutenção dos valores médios em peixes, siris e mexilhões em relação a estudos anteriores, havendo valores mais elevados em ostras e caranguejos, com amostras superando os limites recomendáveis para o consumo humano. Por não existirem limites específicos para o consumo de peixes e outros organismos aquáticos, os órgãos de saúde devem realizar uma avaliação de risco à saúde das populações locais que consomem com maior frequência as ostras e caranguejos da região.

4.3. Solventes aromáticos

Os solventes aromáticos são hidrocarbonetos voláteis, constituídos de um anel aromático. São compostos presentes no petróleo e seus derivados, destacando-se entre as mais importantes matérias primas para a indústria petroquímica. Os principais solventes aromáticos são o benzeno, etil-benzeno, tolueno e xileno (BETX) sendo os mais manipulados pelo setor industrial. O benzeno, além de atuar como solvente em processos industriais, é um composto intermediário na síntese do estireno, detergentes, pesticidas e ciclohexano, além de outros usos. As aplicações industriais diversificadas destes poluentes redundam em numerosas fontes potenciais, com destaque para o setor de refino de petróleo e de petroquímica, além dos terminais de combustíveis e de outros derivados. Há, também, uma contribuição difusa destes solventes a partir de pequenas fontes que estocam e consomem combustíveis em geral (incluindo postos de gasolina, pátios de lavagem de máquinas e caminhões, marinas, entre outras).

Na Baixada Santista, os solventes aromáticos são encontrados nos efluentes de todos os terminais de graneis líquidos, da refinaria da Petrobrás, das indústrias petroquímicas (CBE, Liquid Química) e na Cosipa. Os constantes acidentes ambientais envolvendo derrames de óleo na área industrial e portuária são uma importante fonte de BETX para os ecossistemas estuarinos e marinhos da região.

Benzeno, tolueno, xileno e alguns de seus derivados são moderadamente voláteis e solúveis em água. Consequentemente, não ocorre acumulação em larga escala nos sedimentos, o que resulta em baixas concentrações na maioria dos rios e áreas costeiras (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Neste trabalho foram determinadas as concentrações dos quatro principais solventes aromáticos, dos quais somente o benzeno foi encontrado na água, ocorrendo em apenas uma amostra proveniente do rio Cubatão (ponto 3), com valor de $31,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, acima do limite estabelecido pelo CONAMA/86 que é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ para água doce. Comparando-se com dados anteriores (CETESB, 1990), verifica-se que em 1989 o benzeno foi encontrado em 4 das 20 amostras, variando de < L.D. a $11 \mu\text{g.L}^{-1}$, e o tolueno em uma amostra ($69 \mu\text{g.L}^{-1}$). Já o xileno, tal como neste estudo, não foi detectado.

Os resultados para sedimentos (tabela 26) diferem, entretanto, daqueles obtidos para as águas. Os solventes aromáticos foram encontrados com frequência, sendo que o tolueno apresentou a maior distribuição no ambiente aquático da Baixada Santista, ocorrendo em 70% das amostras coletadas. Os níveis observados variam de <1,0 a $18,1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (benzeno), de <1,0 a $15 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (tolueno), de <1,0 a $27,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (m-xileno), de <1,0 a $74,57 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (op-xileno) e de <1,0 a $10,43 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (etil-benzeno). As maiores concentrações foram observadas na região da Cosipa. Estes resultados indicam uma contaminação sistemática do ambiente aquático por estas substâncias, inclusive pelo lançamento de combustíveis, além dos frequentes derrames de petróleo e derivados na região.

Os solventes aromáticos não foram determinados nos organismos aquáticos da área de estudo, não havendo critérios estabelecidos para avaliar seu nível na biota. Também não há critérios para a avaliação dos níveis desses hidrocarbonetos nos sedimentos e inexistem estudos anteriores na região, o que limita a interpretação dos resultados.

Tabela 26- Resultados das determinações de solventes aromáticos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	Benzeno	Etil-benzeno	op-Xileno	m-Xileno	Tolueno	
Bacia do Cubatão	1	A	<1,00	<1,00	1,30	<1,00	1,20
		B	2,40	<1,00	1,30	<1,00	3,30
		C	<1,00	<1,00	1,10	<1,00	2,10
	2	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,50
		B	<1,00	<1,00	1,10	<1,00	2,70
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	2,30
	3	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,40
		B	1,10	<1,00	<1,00	<1,00	2,70
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,40
	4	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,60
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,20
Estuário de Santos	5	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	10,43	74,57	27,20	<1,00
	6	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
	7	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
	8	A	<1,00	1,40	<1,00	<1,00	4,80
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	3,10
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	3,60
	9	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	3,50
		B	3,10	1,20	5,30	6,50	8,90
		C	<1,00	<1,00	2,00	1,80	15,00
	10	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,30
		B	2,40	<1,00	1,60	1,10	8,30
		C	1,50	<1,00	<1,00	<1,00	2,20
24		1,9	<1,00	<1,00	<1,00	3,1	
Estuário de São Vicente	12	A	2,40	1,20	3,20	1,90	11,60
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	2,60
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	3,40
	13	A	2,40	<1,00	3,50	2,70	7,70
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	2,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,10
	14	A	1,60	<1,00	1,70	1,30	6,30
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,90
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,30
	15	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	4,70
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,20
16	A	5,70	1,20	3,30	1,80	7,00	
	B	1,30	<1,00	1,50	<1,00	5,50	
	C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,70	
25		10,7	<1,00	<1,00	<1,00	6,2	
26		18,1	<1,00	<1,00	<1,00	6,5	
Baía de Santos	17	A	3,10	<1,00	1,50	1,30	2,90
		B	<1,00	<1,00	1,40	1,20	2,70
		C	<1,00	<1,00	1,20	1,10	2,70
	18	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	1,45	3,91	1,31	14,57
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
	19	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
	20	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
Zona Marinha Adjacente	21	A	1,20	<1,00	<1,00	<1,00	4,00
		B	1,20	<1,00	<1,00	<1,00	3,30
		C	1,70	<1,00	2,80	1,90	6,70

A, B e C = réplicas

4.4. Solventes halogenados

Os solventes halogenados são hidrocarbonetos alifáticos, de baixo peso molecular, com um ou mais átomos de halogênios (em geral o cloro) ligados à cadeia carbônica. Os solventes organoclorados são os mais amplamente utilizados em processos industriais. Por serem compostos voláteis, apresentam reduzida permanência no ambiente.

Na Baixada Santista, diversas indústrias e terminais de granéis líquidos manipulam solventes halogenados (tabelas 10, 11 e 12). A principal fonte destes organoclorados leves na região é a indústria Rhodia, atualmente desativada, mas que provocou a contaminação do solo e das águas subterrâneas em diversas locais da Baixada. As indústrias Carbocloro e Dow Química também produzem ou utilizam-se destes compostos.

Dos cinco solventes halogenados pesquisados (clorofórmio, tricloroetileno, 1,2-dicloroetano, hexacloroetano, tetracloroetileno) o clorofórmio foi encontrado na água (9% das amostras) (tabelas 9 e 27) nos rios Perequê e Piaçaguera e no sedimento (52% das amostras) (tabelas 9 e 28). Os valores de clorofórmio encontrados na água (7,3 e 18,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, nos pontos 2 e 4 respectivamente) estão muito acima do limite estabelecido pelo Canadá para ambientes de água doce (1,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ENVIRONMENT CANADA (1999b).

O tricloroetileno ocorreu neste estudo apenas no sedimento, em 19% das amostras (tabelas 9 e 28). No estudo de 1989 (CETESB, 1990) esta substância, bem como o tetracloroetileno foram encontrados nas águas do rio Cubatão.

Comercialmente o tricloroetileno (TCE) é produzido pela cloração do etileno e dicloroetileno. O TCE pode ser emitido por indústrias em forma de vapor ou nos efluentes líquidos. A contaminação na água tem sido documentada, mas com exceção de acidentes ocasionais, os níveis tem sido muito baixos. O tricloroetileno é degradado em sistemas biológicos e abióticos; no ar onde é mais esperado de ocorrer, sua persistência é de aproximadamente 10 dias (WHO, 1985).

O tricloroetileno está presente nos solos, nas águas subterrâneas e nos efluentes das estações de tratamento de águas subterrâneas em áreas contaminadas por resíduos industriais da Rhodia. Assim, o poluente é encontrado, embora em concentrações baixas (de até 2,30 ng.g^{-1}) nos sedimentos dos rios Branco e Mariana e no próprio estuário de São Vicente, a jusante das áreas contaminadas naquele município (tabela 28). Também está presente no rio Cubatão, a jusante do rio Pilões e no rio Perequê, onde se situam a planta industrial da Rhodia (desativada a partir de 1993) e um depósito irregular de organoclorados da empresa, mais a montante.

O clorofórmio é um produto de amplo uso industrial, doméstico e hospitalar, podendo estar presente em efluentes líquidos industriais e em esgotos domésticos. Na área de estudo, o clorofórmio foi detectado nos sedimentos dos rios de Cubatão, no rio Santo Amaro e no canal de Santos, a jusante deste rio, em concentrações de até 21,7 ng.g^{-1} (encontrado em uma amostra do Santo Amaro). Os maiores valores, no entanto, estão situados no estuário de São Vicente a jusante de áreas contaminadas pela Rhodia, onde atingem níveis de 60,9 ng.g^{-1} (rio Mariana, ponto 15), 89,4 ng.g^{-1} (Largo de São Vicente, ponto 14) e 260,6 ng.g^{-1} (rio Branco, ponto 13) (tabela 28). Esta substância também foi encontrada em valores elevados no rio Mariana e no canal de São Vicente, em pontos situados igualmente a jusante de depósitos de resíduos organoclorados daquela indústria.

Embora o clorofórmio, assim como o tricloroetileno, apresente toxicidade aos organismos aquáticos, não foram encontrados na literatura critérios para sedimentos que permitam interpretar os resultados obtidos. No entanto, os níveis de clorofórmio nos sedimentos do estuário de São Vicente são os maiores encontrados neste estudo, indicando necessidade de estudos sobre eventuais impactos sobre os organismos bentônicos expostos a esta substância. Isto requer a identificação das fontes deste poluente a intensificação do controle e de eventuais lançamentos existentes na região.

Tabela 27- Resultados das determinações de solventes halogenados, expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, realizados em amostras de água coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	SOLVENTES HALOGENADOS				
		Clorofórmio	1,2-Dicloroetano	Hexacloroetano	Tetracloroetileno	Tricloroetileno
Bacia de Cubatão	1	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	2	7,30	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	3	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	4	18,60	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
Estuário de Santos	5	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01
	6	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	7	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	8	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	9	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	10	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
Estuário de São Vicente	11	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	12	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	13	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	14	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	15	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	16	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
Baía de Santos	17	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	18	< 1,00	< 1,00	< 0,1	< 1,00	< 1,00
	19	< 1,00	< 1,00	< 0,1	< 1,00	< 1,00
	20	< 1,00	< 1,00	< 0,1	< 1,00	< 1,00
Zona Marinha Adjacente	21	< 0,01	< 0,01	< 1	< 0,01	< 0,01
	22	< 1,00	< 1,00	< 0,1	< 1,00	< 1,00

4.5. Hidrocarbonetos aromáticos clorados

Os hidrocarbonetos aromáticos clorados constituem matéria prima da indústria petroquímica podendo ter aplicação como pesticidas. São, em geral, substâncias tóxicas de difícil degradação pelos microrganismos e de grande persistência no ambiente terrestre e aquático. Na Baixada Santista, as principais fontes destes compostos são a indústria Rhodia, fabricante de diversos organoclorados, e áreas contaminadas por seus resíduos industriais, dispostos indevidamente em diversos locais, nos municípios de São Vicente, Cubatão e Itanhaém (este localizado fora da área de estudo). Estes compostos estão presentes nas águas subterrâneas dos locais contaminados e, em níveis muito reduzidos, nos efluentes das estações de tratamento de águas subterrâneas (ETAS) implantadas para a remediação das áreas contaminadas.

Dos oito compostos organoclorados aromáticos pesquisados neste trabalho, apenas três foram encontrados nos sedimentos: 1,2-diclorobenzeno (em 48% das amostras), 1,3-diclorobenzeno (em 46% das amostras) e hexaclorobenzeno (em 13% das amostras) (tabelas 9 e 28). Na água, estes compostos não foram encontrados em nenhuma das amostras. Nos organismos aquáticos,

apenas 2% das amostras apresentaram alguma concentração de hexaclorobenzeno acima do limite de detecção do método analítico.

Os isômeros 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno e 1,4-diclorobenzeno não possuem critérios para sedimentos aquáticos. Os valores encontrados no sedimento na área de estudo (tabela 28) foram de <1,0 a 10,80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para 1,2 diclorobenzeno, entre <1,0 a 10,80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ para 1,3-diclorobenzeno e abaixo do limite de detecção ($1\mu\text{g.kg}^{-1}$) para 1,4 diclorobenzeno (Figuras 15 e 16).

A presença de isômeros de diclorobenzeno nos sedimentos do estuário de São Vicente (tabela 28), indicam uma possível associação com a contaminação nos rios Branco (ponto 13) e Mariana (pontos 26 e 14), por resíduos organoclorados depositados pela Rhodia no Quarentenário, à margem do rio Mariana, e nos locais denominados Km 67 e 69 à margem do rio Branco (figura 5).

Estes compostos também foram encontrados em amostras de sedimentos dos rios de Cubatão, relacionados à própria indústria Rhodia. No estuário de Santos, observa-se a presença de uma concentração do diclorobenzeno no rio Santo Amaro e, a jusante, na saída do canal de Santos (tabela 28). Esta contaminação deve ser objeto de identificação e controle.

O principal composto organoclorado aromático na região, o hexaclorobenzeno (HCB), é produzido comercialmente como fungicida, mas sua principal via de contaminação ambiental é na forma de subproduto da indústria do cloro e outros componentes químicos clorados (SANTOS FILHO *et alli.*, 1991). Constitui, também, um subproduto na fabricação de tetracloreto de carbono, de pentaclorofenol e de monômeros de cloreto de vinila.

O HCB é um contaminante amplamente encontrado adsorvido a partículas de sedimento, em ambientes marinhos e estuarinos de todo o mundo. Dentre os compostos organoclorados fabricados na região, o hexaclorobenzeno destaca-se pelo volume produzido no passado e pela quantidade de resíduos que restam no ambiente.

Dentre as áreas contaminadas por resíduos de organoclorados na Baixada Santista, destacam-se as áreas do Quarentenário, Km 67 e Km 69, em São Vicente, e as áreas da Usina Química de Cubatão (UQC- fábrica da Rhodia) e do Perequê, em Cubatão, bem como o lixão de Pilões, onde os resíduos foram enterrados juntamente com resíduos de outras indústrias e lixo doméstico¹ (figura 5). Nas áreas de São Vicente e na UQC, em Cubatão, as águas subterrâneas contaminadas estão sendo tratadas em estações de tratamento (ETAS), cujos efluentes apresentam HCB residual variando de < 0,1 a 1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, nível bastante inferior ao padrão de lançamento estabelecido pelo CONAMA (50 $\mu\text{g.L}^{-1}$). No entanto, no lixão de Pilões, o HCB é encontrado em níveis da ordem de mg.L^{-1} , constituindo em fonte potencial relevante do poluente para o rio Cubatão (POMPÉIA, comunicação pessoal).

O hexaclorobenzeno não foi detectado nas amostras de água. Nos sedimentos este composto foi detectado em 18 % das amostras (tabela 9).

¹ MEMORANDO INTERNO CETESB CS/150/99.

Figura 15 – Mapa da contaminação por 1,2 Diclorobenzeno na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Figura 16 – Mapa da contaminação por 1,4 Diclorobenzeno na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Figura 17 – Mapa da contaminação por Hexaclorobenzeno na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Para o hexaclorobenzeno não existem critérios de TEL e PEL em sedimento. Por isso foram usados os critérios AET (apparent effect threshold) inferior ($22 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e superior ($230\mu\text{g.kg}^{-1}$). Estes critérios descrevem a menor e a maior concentrações que causam efeitos tóxicos aparentes em organismos utilizados como indicadores biológicos (BARRICK *et al.* 1988 *apud* USEPA, 1998).

Utilizando-se o critério descrito acima, foi verificado que apenas em uma réplica do ponto 2 (rio Perequê) a concentração de HCB superou o valor ($280 \mu\text{g.kg}^{-1}$) do critério AET superior. Este ponto localiza-se nas proximidades de duas unidades da indústria Rhodia (figura 5).

As demais amostras estiveram abaixo do AET inferior, tendo sido observadas concentrações acima do limite de detecção nos pontos 3 (rio Cubatão), 4 (rio Piaçaguera), 10 (rio Casqueiro) e 14 (estuário de São Vicente) (tabela 28) (Figura 17).

Outra abordagem para avaliação da contaminação por HCB é a estabelecida pelo Departamento de Ecologia do Estado de Washington (DEPARTMENT OF ECOLOGY, WASHINGTON STATE, EUA, 1998) para o gerenciamento de sedimentos. Neste critério os dados de concentração de contaminantes devem ser primeiramente padronizados para o conteúdo de carbono orgânico total (MICHELSEN & BRAGDON-COOK, 1993). Seguindo esta abordagem, somente o valor de HCB encontrado no ponto 2, réplica C ($20,1 \text{ mg.Kg}^{-1}$ carbono orgânico), está muito acima do nível máximo ($2,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$ carbono orgânico), indicado a necessidade de controle de fontes e medidas de remediação.

Com relação ao estudo de 1997 (tabela 28) ressalta-se que o hexaclorobenzeno foi detectado desde a bacia de evolução da Cosipa até Ilha Barnabé, ao longo do canal de navegação, apresentando valores abaixo do AET inferior. Além disso, o HCB foi detectado no sedimento do local atual de descarte de material dragado na zona marinha (ponto X), sendo proveniente do estuário de Santos.

Tabela 28a - Resultados das determinações de solventes halogenados e organoclorados aromáticos expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	Clorofórmio	Tricloro etileno	1.2-dicloro-benzeno	1.3-dicloro-benzeno	Hexacloro benzeno	
Bacia do Cubatão	1	A	6,20	1,10	1,60	1,40	<1,0
		B	1,40	<1,00	1,90	1,50	<1,0
		C	1,90	2,00	1,90	1,50	<1,0
	2	A	<1,00	1,50	1,30	<1,00	<1,0
		B	10,90	1,80	1,30	2,30	<1,0
		C	8,00	1,30	2,40	<1,00	280
	3	A	6,50	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		B	3,90	1,50	2,00	1,40	<1,0
		C	1,40	<1,00	2,50	<1,00	6,0
	4	A	15,70	1,10	1,40	1,20	1,9
		B	3,50	<1,00	<1,00	<1,00	5,1
		C	2,40	<1,00	<1,00	<1,00	3,1
Estuário de Santos	5	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
	6	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
	7	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
	8	A	<1,00	<1,00	3,70	3,50	<1,0
		B	<1,00	<1,00	3,90	3,60	<1,0
		C	21,70	<1,00	3,30	3,00	<1,0
	9	A	3,40	<1,00	10,80	10,20	<1,0
		B	4,50	<1,00	3,60	3,20	<1,0
		C	<1,00	<1,00	3,00	2,70	<1,0
	10	A	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,2
		B	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	1,5
	24		1,6	<1,00	3,8	3,4	<1,0
	I		-	-	-	-	4,41
	II		-	-	-	-	1,88
	III		-	-	-	-	<1,0
	IV		-	-	-	-	2,21
	V		-	-	-	-	1,36
VI		-	-	-	-	1,32	
VII		-	-	-	-	1,15	
VIII		-	-	-	-	<1,0	

- = amostra não analisada

I a VIII - amostras coletadas em 1997.

Tabela 28 b - Resultados das determinações de solventes halogenados e organoclorados aromáticos expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	Clorofórmio	Tricloro etileno	1.2-dicloro-benzeno	1.3-dicloro-benzeno	Hexacloro benzeno	
Estuário de São Vicente	12	A	31,40	<1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		B	15,00	<1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
	13	A	260,60	<1,00	7,40	6,80	<1,0
		B	2,80	1,20	1,80	1,50	<1,0
		C	67,50	<1,00	1,60	1,50	<1,0
	14	A	89,40	<1,00	2,30	2,10	<1,0
		B	3,20	<1,00	2,10	1,90	<1,0
		C	1,10	<1,00	1,50	1,30	3,1
	15	A	60,90	<1,00	3,10	2,70	<1,0
		B	<1,00	<1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		C	<1,00	<1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
	16	A	1,80	<1,00	2,90	2,50	<1,0
		B	34,70	1,40	< 1,00	1,80	<1,0
C		1,60	1,70	1,70	1,30	<1,0	
25		13	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0	
26		29,2	<1,00	4,4	3,8	<1,0	
Baía de Santos	17	A	2,00	<1,00	2,30	1,80	<1,0
		B	2,50	2,30	2,20	1,80	<1,0
		C	2,20	2,30	2,10	1,70	<1,0
	18	A	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		B	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		C	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
	19	A	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		B	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		C	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
	20	A	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		B	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
		C	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	<1,0
Zona Marinha Adjacente	21	A	3,90	<1,00	<1,00	<1,00	<1,0
		B	<1,00	<1,00	<1,00	1,70	<1,0
		C	<1,00	<1,00	2,50	2,20	<1,0
	IX		-	-	<1,00	-	-
	X		-	-	0,30	-	-

- = amostra não analisada

I a VIII - amostras coletadas em 1997.

Ao se comparar os dados atuais de HCB no sedimento da Baixada Santista com aqueles do levantamento de 1989 (CETESB, 1990), verifica-se uma indicação de redução de sua concentração neste compartimento (tabela 29).

Tabela 29- Resultados de hexaclorobenzeno ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) nos sedimentos da Baixada Santista, obtidos em 1989 e 1999.

Local	1989 ¹	1997/1999 ²
Bacia do Cubatão	< 0,1 – 1240 (15)	< 0,1 – 280 (12)
Estuário de Santos	15,2 – 25,0 (4)	< 0,1 – 4,4 (27)
Estuário de São Vicente	-	< 0,1– 3,1 (17)
Baía de Santos	-	< 0,1 (12)
Zona marinha adjacente	-	< 0,1 (3)

() - número de amostras

1 - CETESB, 1990

2 - este estudo e levantamento CETESB (1997) não publicado.

Determinações de hexaclorobenzeno nos rios Cubatão em 1989 indicaram valores médios de $3,83 \pm 6,46 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $0,10 \pm 0,14 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris (peso úmido). No estuário de Santos foram observados valores médios de $2,10 \pm 3,54 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $0,25 \pm 0,31 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris (CETESB, 1990).

Em estudo realizado por NOAA (1995), com mexilhões da Baía de Santos coletados em 1992, observou-se valores de até $14,29 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de hexaclorobenzeno.

No presente estudo os organismos aquáticos apresentaram concentrações máximas de $19,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e de $2,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris (peso úmido), abaixo, portanto, do critério estabelecido pela USEPA (1997a) para fins de consumo humano ($67,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ peso úmido) (Figura 17).

Ao contrário de 1989, quando cerca de 74% das amostras de musculatura de peixes e 71% das amostras de siris apresentaram contaminação por hexaclorobenzeno, no atual levantamento a maior parte das amostras estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico ($0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco), sendo o hexaclorobenzeno detectado em apenas 2,5% das amostras de peixes e 6% das amostras de siris, o que confirma a indicação de redução do poluente no ecossistema aquático da região.

As concentrações de hexaclorobenzeno nos ambientes avaliados da Baixada Santista indicam uma redução dos níveis de contaminação nos compartimentos água, sedimentos e biota, ao longo dos últimos dez anos.

No entanto, a presença de grandes quantidades de resíduos organoclorados estocados provisoriamente nas áreas contaminadas e o nível desses poluentes nas águas subterrâneas, constituem um risco a saúde pública e ao meio ambiente. Os resíduos estocados na estação de espera (depósito provisório de resíduos situados no “km 67”) e na Usina Química de Cubatão, precisam ser devidamente removidos, tratados e destinados a um local adequado. As áreas contaminadas à margem do rio Perequê e no Lixão de Pilões (Figura 5) requerem a implantação de medidas para controle ou remediação da contaminação.

4.6. Pesticidas organoclorados

Pesticida é o nome genérico dado a diversos produtos orgânicos e inorgânicos utilizados para controlar pragas e doenças na agricultura e no ambiente urbano. Os pesticidas são amplamente empregados no combate a roedores, insetos, ácaros, moluscos e outros grupos de animais nocivos, bem como para controlar fungos, algas e plantas daninhas. São, portanto, produtos tóxicos aos seres vivos, em maior ou menor grau.

Os pesticidas, também denominados defensivos agrícolas ou agrotóxicos, possuem formulações químicas diversificadas, sendo classificados de acordo com seu uso (inseticida, herbicida, fungicida, algicida, acaricida, etc.) ou por sua natureza química. Dentre os pesticidas, os que tem maior significado ambiental são os sais de metalóides e metais pesados, entre os inorgânicos, e os organoclorados, organofosforados e carbamatos, todas estas substâncias orgânicas tóxicas. No presente trabalho, foi realizada uma varredura envolvendo os principais produtos utilizados no país e aqueles fabricados na Baixada Santista. Embora a região não seja de vocação agrícola, os produtos investigados podem estar presentes pelo uso doméstico, pela aplicação nas antigas plantações de banana que existiam em toda Baixada Santista, ou trazidos de outras regiões pelos cursos d'água. Os pesticidas orgânicos não clorados serão avaliados no item 4.11.

Dentre os pesticidas, os compostos organoclorados destacam-se por sua toxicidade aos insetos e, sobretudo, por sua persistência no ambiente. Se por um lado o poder inseticida é duradouro, por outro, a substância tóxica adentra as cadeias alimentares, acumulando-se nos organismos. Estes compostos são lipofílicos e, portanto, se concentram nas gorduras dos animais.

Devido aos impactos provocados à biota e à saúde pública, o uso de agrotóxicos organoclorados foi proibido no Brasil a partir de 1985 (BRASIL, 1985). No entanto, devido à sua alta resistência à degradação química e biológica em condições naturais, estes compostos são ainda encontrados no ambiente, especialmente nos sedimentos e os organismos aquáticos.

Dos 22 pesticidas organoclorados avaliados neste trabalho (tabela 9), somente dois foram encontrados: o Endosulfan B, ocorrendo em 18,0 % das amostras de água (tabela 30), e os isômeros de BHC, encontrados em 50,8 % das amostras de sedimentos (tabela 31). Os demais compostos foram encontrados em levantamentos anteriores, tanto em água como em sedimentos, não sendo encontrados atualmente.

O endosulfan é um inseticida de contato e ingestão, sendo utilizado como inseticida de solo e em polvilhamentos e pulverizações contra uma ampla gama de insetos em diversas culturas. As amostras de água contendo esta substância, todas em concentrações acima dos padrões estabelecidos pelo CONAMA, são provenientes dos rios Cubatão, Perequê e Piaçaguera (pontos de 1 a 4). Em 1989, as amostras de água e sedimentos coletadas nestes locais, não apresentavam o poluente em níveis detectáveis (CETESB, 1990), o que indica uma provável fonte atual do poluente com contribuição para o sistema hídrico, requerendo uma avaliação.

Na década de 70, o endosulfan foi observado nos sedimentos em concentrações que variavam de “inferior ao limite de detecção” a 709 ng.g^{-1} , concentrando-se mais no interior do estuário e no setor oeste da baía de Santos (TOMMASI, 1979). No final da década de 80, o endosulfan já não era mais detectado nos sedimentos (CETESB, 1990), assim como neste trabalho.

Análises de organismos no rio Cubatão, em 1989, também não indicaram a presença de endosulfan (CETESB, 1990) na fauna aquática. No presente estudo, todas as amostras de organismos estiveram abaixo do limite de detecção ($0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco).

Com relação ao endosulfan B, apesar de sua presença na água em três pontos da Bacia do rio Cubatão, não se observa sua acumulação na cadeia alimentar. Estes resultados, no entanto, indicam a necessidade de se esclarecer a sua origem e efetuar o controle desta fonte local.

O BHC, por outro lado, não foi detectado nas águas, mas apresenta uma ampla distribuição pelos sedimentos de toda a região pesquisada (tabela 31).

O BHC (hexaclorociclohexano), é um inseticida utilizado na agricultura e no ambiente doméstico, bastante difundido nos anos 60 e 70 em todo o mundo. Por ser um composto de alta persistência no ambiente, encontra-se presente nos estuários e oceanos, mesmo tendo sido interrompida sua fabricação na maioria dos países produtores no início ou meados da década de 80.

Existem diversos isômeros de BHC, identificados por letras gregas (alfa, beta, gama, etc). O composto de maior ação inseticida é o gama BHC, cujo o produto comercial, de nome técnico lindane, contém pequenas quantidades de outros isômeros. Por ter sido o mais utilizado, é o que tem maior expressão ambiental. Os demais produtos comerciais são uma mistura de dois ou mais isômeros. Neste estudo foram determinados os isômeros alfa, beta, delta e gama, os quais estavam presentes nos sedimentos coletados (tabela 31) (figuras 18 a 21).

Na Baixada Santista, o BHC era encontrado em 1974 distribuído pelas águas do estuário de Santos e São Vicente e na baía de Santos, em concentrações médias de 0,001 (na baía) a $0,24 \mu\text{g.L}^{-1}$ (no alto estuário) (TOMMASI, 1979). Em período anterior, além do uso doméstico para combate a formigas e outros insetos, o produto devia ser de aplicação corriqueira nos bananais da região para combate à broca e outras pragas da bananicultura, contribuindo para a contaminação dos cursos d'água e do estuário.

Tabela 30 - Resultados das determinações de pesticidas organoclorados expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, realizados em amostras de água coletadas na Baixada Santista .

ZONA	PONTO	Aldrin	Alfa-BHC	Beta-BHC	Gama-BHC	Delta-BHC	Alfa-clordane	Gama-clordane	DDD	DDT	DDE	Dieldrin	Endosulfan A	Endosulfan B	Endosulfan sulfato	Endrin	Endrin cetona	Heptaclor	Heptaclor hepóxido
Bacia de Cubatão	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,6	<1	<1	<1	<1	<1
	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,2	<1	<1	<1	<1	<1
	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	<1
Estuário de Santos	5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Estuário de São Vicente	11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	13	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	14	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	16	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Baía de Santos	17	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	18	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	19	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	20	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Zona Marinha Adjacente	21	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	22	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Tabela 31 a - Resultados das determinações de pesticidas organoclorados expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	Alfa BHC	Beta BHC	Delta BHC	Gama BHC
Bacia do Cubatão	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	1 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	2,4	<1,0	<1,0	<1,0
	2 B	1,4	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	3 B	3,6	<1,0	1,5	19
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	4 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	2,9	<1,0	<1,0	<1,0
Estuário de Santos	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	5 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	6 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	7 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	8 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	130	260	410	400
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	9 B	2,5	<1,0	<1,0	<1,0
	C	1,2	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	10 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
24	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
I	-	-	-	-	
II	-	-	-	-	
III	-	-	-	-	
IV	-	-	-	-	
V	-	-	-	-	
VI	-	-	-	-	
VII	-	-	-	-	
VIII	-	-	-	-	

- = amostra não analisada

I a VIII - amostras coletadas em 1997.

Tabela 31 b - Resultados das determinações de pesticidas organoclorados expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	Alfa BHC	Beta BHC	Delta BHC	Gama BHC
Estuário de São Vicente	A	8,7	<1,0	<1,0	2
	12 B	2,3	<1,0	1,4	4,5
	C	3,4	<1,0	<1,0	1,9
	A	5,5	<1,0	<1,0	0,65
	13 B	1,7	<1,0	<1,0	2,9
	C	<1,0	<1,0	1,3	2,9
	A	3,6	<1,0	<1,0	0,46
	14 B	3,6	<1,0	<1,0	0,45
	C	6,6	<1,0	<1,0	0,91
	A	2	<1,0	<1,0	<1,0
	15 B	3,9	<1,0	<1,0	0,86
	C	3,1	<1,0	<1,0	3,1
	A	4,8	0,63	<1,0	0,63
	16 B	6,5	0,93	<1,0	0,93
C	4,1	0,52	<1,0	0,52	
25	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
26	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	
Baía de Santos	A	4,2	<1,0	<1,0	1,7
	17 B	2,5	<1,0	<1,0	<1,0
	C	3	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	18 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	19 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	A	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	20 B	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Zona Marinha Adjacente	A	1700	450	130	450
	21 B	2,3	<1,0	<1,0	3,9
	C	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
	IX	-	-	-	-
	X	-	-	-	-

- = amostra não analisada

IX e X - amostras coletadas em 1997.

Análises de água do rio Cubatão feitas em 1989 indicaram valores máximos de BHC (soma de Alfa, Beta e Delta BHC) de $0,23 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CETESB, 1990). No presente levantamento, nenhum dos isômeros desta substância (BHC) foi detectado na água, indicando a diminuição do poluente na coluna d'água.

Na década de 70, os sedimentos aquáticos da Baixada Santista encontravam-se bastante contaminados com BHC. Em 1974, verificou-se que 88% das amostras de sedimento estavam contaminadas por BHC, sendo que os valores atingiam níveis de até $103 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (TOMMASI, 1979).

Em 1989, o BHC não foi detectado nos sedimentos dos rios de Cubatão e do alto estuário de Santos (CETESB, 1990).

No estuário foram observados os maiores valores para os isômeros de BHC no rio Santo Amaro: alfa BHC ($130 \mu\text{g.kg}^{-1}$); beta BHC ($260 \mu\text{g.kg}^{-1}$); delta BHC ($410 \mu\text{g.kg}^{-1}$); gama BHC ($400 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Com relação ao ponto 21 (Ilha da Moela) foram observadas as maiores concentrações de toda a área de estudo (exceto para delta BHC): alfa BHC ($1700 \mu\text{g.kg}^{-1}$); beta BHC ($450 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e gama BHC ($450 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Esta contaminação provavelmente, está relacionada à disposição de material dragado oriundo do estuário de Santos contendo resíduos do poluente. Os isômeros de BHC presentes nos sedimentos próximos à ilha da Moela, assemelham-se à dos sedimentos da região do rio Santo Amaro, podendo ser originários deste local. Também, não se pode descartar a hipótese de disposição de resíduos do poluente diretamente no mar.

Nos pontos do estuário de São Vicente foram observadas concentrações da alfa e gama BHC acima de PEL na maioria das réplicas de sedimento. Estas concentrações elevadas, devem-se, provavelmente, à disposição de resíduos contaminados naquela região, requerendo remediação destas áreas.

Análises de organismos nos rios de Cubatão em 1989 indicaram valores médios de BHC (soma de Alfa, Beta e Delta BHC) de $15,76 \pm 34,67 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $8,37 \pm 11,38 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris. No estuário de Santos foram observados valores médios de $5,28 \pm 10,86 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $1,57 \pm 1,43 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris (CETESB, 1990).

Para o gama BHC (lindane) as análises nos rios de Cubatão indicaram valores médios de $6,64 \pm 16,52 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $0,10 \pm 0,14 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris. No estuário de Santos foram observados valores médios de $1,99 \pm 4,31 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em peixes e $0,27 \pm 0,39 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em siris (CETESB, 1990).

Um levantamento realizado em mexilhões coletados em 1992 na Baía de Santos (NOAA, 1995) indicou valores de até $5,78 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de Alfa-BHC, $60,34 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de Beta-BHC, $27,28 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de Delta-BHC e $2,37 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de Gama-BHC.

No presente estudo, apenas uma das 162 amostras de organismos aquáticos analisados apresentou concentração de BHC acima do limite de detecção ($10,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ peso seco). Esta amostra (mexilhões no ponto 22), apresentou valor de $14,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$, inferior ao critério para consumo ($17 \mu\text{g.kg}^{-1}$) estabelecido pela USEPA (1997a).

Os inseticidas DDT, DDE e DDD não foram detectados nas amostras de água (Tabela 30). Nos sedimentos, verificou-se a ocorrência dos mesmos nas amostras coletadas em 1974 (301 ng.g^{-1} para DDT, no estuário de Santos) e em 1989 (283 ng.g^{-1} para DDT e $36,7 \text{ ng.g}^{-1}$ para TDE, nos rios de Cubatão). O DDD não foi avaliado em 1974 e não foi detectado nos sedimentos em 1989. No presente estudo os resultados das determinações de DDT, DDE e DDD, nos sedimentos, estiveram abaixo do limite de detecção.

O DDT e seus análogos são armazenados na gordura, fígado e outros tecidos dos organismos aquáticos. O DDE é acumulado mais rapidamente e eliminado mais lentamente que o DDT, possuindo uma meia-vida biológica de oito anos. Análises de organismos nos rios de Cubatão e estuário de Santos em 1989 apresentaram apenas duas amostras de musculatura de peixes, com DDE ($16,5$ e $11,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ peso úmido) não sendo detectado em siris (CETESB, 1990). Análises em mexilhões da Baía de Santos coletados em 1992 (NOAA, 1995), indicaram valores de até $2,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de DDT, $6,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de DDD e $32,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de DDE (todos os valores em peso seco).

Todas as amostras de organismos coletadas no presente estudo apresentaram valores de DDT, DDD e DDE abaixo do limite de detecção ($10,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ peso seco) (figuras 22 a 24). Nenhum dos organismos, portanto, ultrapassou os critérios (320 para DDE e DDT e $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para DDD) estabelecidos pela USEPA (1997a) para consumo. Este fato indica uma redução na acumulação destes poluentes pela biota aquática.

Os pesticidas clorados aldrin, endrin, dieldrin, alfa e gama clordane, não foram encontrados nas águas, sedimentos (tabelas 30 e 31) e organismos aquáticos coletados neste estudo (figuras 25 a 28). No estudo de 1989 (CETESB, 1990) estas substâncias já apresentavam valores na musculatura dos organismos abaixo dos limites de detecção deste trabalho ($0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco), demonstrando que estes poluentes não constituem problema para o ambiente aquático da Baixada Santista. Somente em amostras de sedimentos de 1974, houve detecção de dieldrin, atingindo valores de $60,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$, muito acima do PEL ($4,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Sua ausência nas amostragens atuais demonstra uma redução na contaminação ambiental por este poluente.

Os demais pesticidas organoclorados investigados neste trabalho (heptacloro, heptacloro epóxido, metoxicloro, mirex e toxafeno) também não foram encontrados na água, sedimento ou organismos (tabela 9). Análises de organismos no rio Cubatão em 1989 não indicaram a presença de heptacloro (CETESB, 1990). Em amostras de mexilhões da Baía de Santos, coletados em 1992 (NOAA, 1995), não se detectou a presença de metoxicloro, tendo sido observados valores de $0,26 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) para heptacloro e $0,31 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) para mirex.

Em síntese, o que se observa quanto aos pesticidas organoclorados nos ecossistemas aquáticos da Baixada Santista é uma indicação de diminuição nos compartimentos água, sedimentos e organismos aquáticos. Há, no entanto, a necessidade de se investigar as fontes de BHC no rio Santo Amaro e nas proximidades da ilha da Moela. No estuário de São Vicente a contaminação de BHC nos sedimentos possivelmente está relacionada aos depósitos de resíduos da região, necessitando de monitoramento das medidas de remediação.

Quanto à substância endosulfan B encontrada na água na bacia do rio Cubatão, existe a necessidade de identificação da(s) fonte(s).

[Figura 18 – Mapa da contaminação por Alfa BHC na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 19 – Mapa da contaminação por Beta BHC na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 20 – Mapa da contaminação por Delta BHC na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 21 – Mapa da contaminação por Gama BHC na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 22 – Mapa da contaminação por DDT na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 23 – Mapa da contaminação por DDD na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 24 – Mapa da contaminação por DDE na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 25 – Mapa da contaminação por Endrin na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 26 – Mapa da contaminação por Dieldrin na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 27 – Mapa da contaminação por Alfa Clordane na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 28 – Mapa da contaminação por Gama Clordane na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

4.7. Bifenilas Policloradas - PCBs

Dentre os mais importantes poluentes organoclorados nos ambientes marinhos, destacam-se as bifenilas policloradas (PCBs), um grupo de compostos sintéticos de hidrocarbonetos halogenados, que apresentam um número variável de átomos de cloro ligados aos anéis aromáticos. Pela ligação de um ou mais átomos de cloro aos átomos de carbono da molécula de bifenila é possível, teoricamente, a obtenção de mais de 209 congêneres.

As propriedades únicas que estas substâncias apresentam, ou seja, estabilidade química, miscibilidade com compostos orgânicos, alta constante dielétrica, não inflamabilidade e baixo custo, fizeram com que estes compostos fossem amplamente utilizados como fluidos dielétricos de transformadores e capacitores, trocadores de calor, fluidos hidráulicos, lubrificantes, retardadores de fogo, plásticos e outros materiais.

Os PCBs comerciais, tais como o Ascarel e o Aroclor, são uma complexa mistura de bifenilas policloradas contendo de 18 a 79% de cloro. Sua composição é definida em função das propriedades físicas do produto final e não por suas especificações químicas, podendo conter 100 ou mais compostos individuais. Nos Estados Unidos, as misturas complexas destes compostos são comercializadas com o nome técnico de Arocloros. O tipo de Arocloro é identificado pela porcentagem de cloro presente nas misturas. Assim Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262 e 1268 são manufaturados pela cloração de bifenilas, tendo uma porcentagem variando de 21 a 68% de cloro.

A produção e comercialização de PCBs no Brasil está proibida desde 1981 mas capacitores e transformadores contendo PCBs ainda estão em uso, contribuindo para o aporte destes contaminantes para o ambiente aquático (TANIGUCHI, 1995). A expectativa de vida de transformadores elétricos é de 30 anos (USEPA, 1999a). Parte dos PCBs retirados de equipamentos elétricos existentes na área industrial de Cubatão foram destinados para incineração no exterior e parte foi encaminhada para depósitos de resíduos e esperam destinação final adequada.

Não existem fontes naturais de PCBs. Consequentemente, todas as fontes de PCBs estão relacionadas a atividades humanas. Além dos produtos industriais, os PCBs podem estar presentes em emissões atmosféricas resultantes da queima de plásticos e de outros resíduos, sendo frequentes em incineradores onde o processo de queima é incompleta e na queima de combustíveis, florestas e cana-de-açúcar.

Os PCBs vêm contaminando o ambiente marinho em todo mundo por mais de 50 anos. Neste período esses compostos tornaram-se universalmente distribuídos em ambientes marinhos e estuarinos e ocorrendo em quase todas as espécies de plantas e animais marinhos. As maiores concentrações destes contaminantes em ambientes aquáticos encontram-se nos sedimentos e, frequentemente, são provenientes de lançamentos industriais.

Estes compostos entram nos ambientes aquáticos por diferentes vias: lixiviação dos depósitos de resíduos e de solos contaminados; lançamentos indevidos de produtos e resíduos nos esgotos domésticos e em despejos industriais; deposição atmosférica na superfície dos corpos d'água; e deposição atmosférica nos solos e vegetação com posterior transporte pelas águas de chuva, atingindo as drenagens superficiais, os rios, estuários e o mar.

As bifenilas policloradas são facilmente adsorvidas aos materiais particulados e acabam por se depositar no solo, nas plantas e na superfície dos corpos d'água. O transporte de PCBs da atmosfera para o mar é significativa. A concentração média de bifenilas cloradas em amostras de ar do mundo todo está na ordem de 1 ng.m^{-3} .

No ar de Cubatão, próximo às fontes industriais de Vila Parisi, foram encontrados PCBs em concentrações de $22,8 \text{ ng.Nm}^{-3}$ e, no vale do Pilões (mais distante das fontes de emissão), de $16,9 \text{ ng.Nm}^{-3}$ (CETESB, 1996). Estes dados são superiores aos encontrados em São Paulo neste mesmo trabalho, onde se observaram valores entre $5,5 \text{ ng.Nm}^{-3}$ (Parque Ibirapuera) a $6,0 \text{ ng.Nm}^{-3}$ (Bom Retiro, próximo ao incinerador municipal). Este fato indica haver uma fonte potencial de entrada de PCBs por via atmosférica no sistema hídrico da Baixada Santista. No entanto, os dados de deposição atmosférica de PCBs em Cubatão indicam que sua entrada por essa via, embora seja significativa (de 3.000 a $12.000 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) é inferior à observada na cidade de São Paulo (5.000 a $24.000 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$) (CETESB, 1996).

Na Baixada Santista, os PCBs não foram detectados nas amostras de água (tabela 9). A afinidade do poluente por partículas pequenas facilita seu transporte em suspensão na coluna d'água, bem como sua concentração em organismos filtradores. O fato da análise cromatográfica de PCBs na água ser precedida de filtração, pode explicar a não detecção desses compostos na fase aquosa.

Em relação aos sedimentos, por outro lado, os níveis de PCBs totais variaram de “menor que o limite de detecção” a $174,5 \text{ ng.g}^{-1}$, sendo que, em uma das réplicas do ponto 3 (rio Cubatão), 5

(canal da Cosipa) e 18 (saída do emissário submarino na baía de Santos), os valores encontrados estiveram entre o nível limiar de efeito (TEL) e o de efeito provável (PEL) (tabela 32).

No presente trabalho a presença dos PCBs em São Vicente é bem menos expressiva do que no estuário de Santos e nos rios de Cubatão. No entanto, BERTACINI (1998) observou valores de PCBs na Baixada Santista variando entre “menor que o limite de detecção” a $86,6 \text{ ng.g}^{-1}$, sendo a maior concentração observada no estuário de São Vicente. Estas diferenças entre os dois estudos podem ser atribuídas a questões relacionadas a variabilidade amostral, bem como aos limites de detecção encontrados.

Figura 29 – Mapa da contaminação por PCBs Totais na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Tabela 32 - Resultados das determinações de bifenilas policloradas (PCBs) expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista .

ZONA	PONTO	PCBs Totais	ZONA	PONTO	PCBs Totais
Bacia do Cubatão	A	11,89	Estuário de São Vicente	A	6,29
	1 B	7,21		12 B	1,02
	C	2,28		C	5,98
	A	2,72		A	2,54
	2 B	0,44		13 B	0,57
	C	2,64		C	5,93
	A	0,28		A	3,43
	3 B	28,39		14 B	1,21
	C	10,1		C	2,12
	A	5,31		A	2,08
	4 B	1,73		15 B	2,43
	C	3,9		C	ND
Estuário de Santos	A	12,85	A	0,77	
	5 B	3,89	16 B	0,4	
	C	74	C	0,35	
	A	1,02	25	0,07	
	6 B	1,51	26	0,19	
	C	0,71	Baía de Santos	A	0,47
	A	3,62		17 B	0,43
	7 B	1,13		C	ND
	C	1,1	A	3,16	
	A	5,81	18 B	174,5	
	8 B	6,05	C	1,53	
	C	8,49	A	0,37	
	A	0,5	19 B	0,33	
	9 B	1,88	C	0,41	
	C	0,56	A	0,37	
	A	8,81	20 B	0,55	
	10 B	2,43	C	0,34	
	C	0,95	Zona Marinha Adjacente	A	1,14
	24	0,02		21 B	0,62
	I	ND		C	0,53
	II	ND		IX	ND
	III	ND		X	ND
	IV	ND			
	V	ND			
VI	ND				
VII	ND				
VIII	ND				

ND = não detectado

A,B,C= réplicas

I a X= amostras coletadas em 1997

Tabela 33 a - Resultados das determinações de bifenilas policloradas (PCBs) expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista.

Zona	Ponto	Espécie	PCBs Totais	Zona	Ponto	Espécie	PCBs Totais	Zona	Ponto	Espécie	PCBs Totais
Baía do Cubatão	3	Carapeba	8,09	Estuário de Santos	6	Tainha	11,19	Estuário de Santos	8	Siri	12,34
			10,51				11,78				25,90
			4,88				0,86			7,44	
		Robalo	2,77			Carapeba	7,00			Caranguejo	5,07
			2,57				3,10		5,14		
		Tilapia	1,73			Robalo	45,05		9	Mexilhão	5,44
			2,80				0,23				42,20
	13,44		6,82				10		Tilapia	0,55	
	Tainha	8,10	Siri			8,03				10,85	
		13,17				5,23			Tainha	0,00	
	Siri	17,42	Ostra			5,83				29,54	
		15,62				36,88			7,66		
	2,96	Camarão	20,80			1,48			Caranguejo	1,89	
	Tainha		1,57							11,72	0,54
			8,51			U.deVelho			1,48	Robalo	1,27
	13,40	9,56	3,33								
	Robalo	4,57	Caranguejo			2,77			Carapeba	2,64	
1,06		0,34		10,16							
4	Carapeba	10,45	Caranguejo	0,02	Siri	13,49					
		5,17		0,16		13,40					
		6,21	7	Tainha	44,13	4,21					
	Tilapia	1,49			2,62	Ostra	16,72				
		5,82		Carapeba	24,43		17,87				
	Siri	10,86			20,10	0,56	Mexilhão	28,68			
		11,57	18,22	16,26							
Estuário de Santos	5	Tainha	7,25	Siri	3,88	14,95					
			0,47		7,78						
		Robalo	0,88	Caranguejo	1,15	ND					
			0,50		0,52						
		Carapeba	12,47	Siri	15,77	3,18					
			5,54		11,19	11,19					
		Caranguejo	4,58	Caranguejo	1,99	0,21					
			15,77		0,21						

ND= não detectado

Tabela 33 b - Resultados das análises de bifenilas policloradas (PCBs) expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Zona	Ponto	Espécie	PCBs Totais	Zona	Ponto	Espécie	PCBs Totais		
Estuário de São Vicente	12	Carapeba	5,08 7,09	Estuário de São Vicente	14	Robalo	3,21 0,63 2,40		
		Tainha	6,51 8,03 7,11			Tainha	11,90 7,44 5,86		
		Siri	4,00 0,27 3,26			Carapeba	3,14 3,25 0,69		
		Caranguejo	0,01 1,19 0,14			Siri	10,38 2,95 9,88		
		Robalo	0,15 0,35			Caranguejo	1,17 0,02 0,12		
		Tainha	5,71 2,46 1,31			Tainha	3,54 2,88 2,70		
	13	Siri	6,92 1,23 3,38		Siri	9,15 12,35 27,13			
		Caranguejo	0,03 ND 0,27		Caranguejo	0,36 0,25 0,88			
		Carapeba	4,37 0,08		Robalo	2,68 0,78 2,29			
					Carapeba	13,38 ND 4,96			
	Baía de Santos	20	Mexilhão		28,58 55,44				
	Zona Marinha Adjacente	21	Mexilhão		15,38 13,02				
		22	Mexilhão		ND ND 0,24				

ND= não detectado

A concentração de PCBs em organismos aquáticos depende de uma série de fatores tais como as espécies expostas, o conteúdo de gordura das mesmas, tamanho, metabolismo e tipo de dieta alimentar. Segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984) os valores de PCBs nos peixes podem ser bastante variáveis em termos sazonais dependendo do ciclo reprodutivo, alimentação e atividade dos peixes.

A exposição crônica aos PCBs está associada a uma grande variedade de efeitos adversos em peixes, tais como alterações hormonais, reprodutivas, neurológicas, gastrointestinais e hepáticas, entre outras (USEPA, 1997b). Outros efeitos que tem sido também relacionados aos PCBs é com

a ocorrências de doenças crônicas nos seres humanos, existindo suspeitas de serem carcinogênicos (KENNISH, 1997).

Para a interpretação dos resultados obtidos em organismos aquáticos coletados na Baixada Santista (tabela 26), foi utilizado o limite para consumo humano proposto pela Agência Ambiental Americana ($14,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Este critério permite o consumo de até 12 refeições ao mês (227 gramas cada refeição), considerando efeitos não-cancerígenos, ou até 3 refeições ao mês, considerando efeitos cancerígenos (USEPA, 1999a).

Com base neste critério, foram observadas as seguintes amostras acima do limite: carapeba (ponto 6 - $18,38 \mu\text{g.kg}^{-1}$), ostra (ponto 6 - $23,13 \mu\text{g.kg}^{-1}$), tainha (ponto 7 - $23,38 \mu\text{g.kg}^{-1}$), carapeba (ponto 7 - $25,04 \mu\text{g.kg}^{-1}$), siri (ponto 8 - $15,22 \mu\text{g.kg}^{-1}$) ostra (ponto 23 - $17,30 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e mexilhão nos pontos 9 ($23,82 \mu\text{g.kg}^{-1}$), 20 ($42,01 \mu\text{g.kg}^{-1}$), 21 ($14,20 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e 23 ($20,62 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

NOAA (1995), analisando amostras de mexilhões da Baía de Santos coletadas em 1992, observou valor máximo de $66 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (peso seco) de PCBs totais.

Para que se estabeleçam eventuais restrições ao consumo de organismos aquáticos, deve ser realizada uma análise mais específica, considerando-se a taxa de ingestão pela população, as espécies mais consumidas, tipo de preparo do alimento, entre outros aspectos. A variação sazonal dos níveis de PCBs nos organismos, não analisada no presente estudo, também deve ser considerada. No entanto, a presença do poluente na biota já enseja a necessidade de investigação das possíveis fontes (hídricas e atmosféricas) e o estabelecimento de um plano de controle específico para este grupo de compostos.

Em resumo, as concentrações de bifenilas policloradas na Baixada Santista, sugerem uma contribuição difusa desses poluentes para o meio aquático, ocorrendo em todos os pontos avaliados, com níveis de concentração nos sedimentos acima do TEL na região da saída do emissário, rio Cubatão e Cosipa. Verifica-se acumulação de PCBs em alguns organismos coletados no estuário de Santos, especialmente aqueles que são sésseis e filtradores (ostras e mexilhões), ocorrendo alguns valores acima do critério para consumo humano (tabela 33) (figura 29).

4.8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – PAHs

Os compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes nos ambientes aquáticos são predominantemente originários de atividade antrópica. Este grupo de compostos é também sintetizado por bactérias, plantas e fungos e podem ser derivados de produtos como carvão mineral e petróleo ou de processos naturais como incêndios florestais ou emissões vulcânicas. Fontes significativas destes compostos incluem efluentes industriais e esgotos domésticos, incineração de lixo, derramamentos de petróleo (óleos crus contêm 0,2 a 7% de PAHs), produção de asfalto, óleo creosoto e queima de combustíveis fósseis.

Os PAHs são formados durante a combustão incompleta da matéria orgânica. Processos industriais que produzem PAHs incluem refinaria de petróleo e siderurgia, entre outros. Fontes atmosféricas de PAHs incluem a queima de combustíveis, atividade industriais, incineração de resíduos sólidos e incêndios florestais (USEPA, 1997a).

Uma fração significativa de PAHs que entra nas águas estuarinas e marinhas resulta da pirólise da matéria orgânica, especialmente óleos fósseis. Embora descargas diretas, lixiviação do solo urbano, das terras agrícolas, e das águas subterrâneas transportem quantidades substanciais de PAHs, a deposição atmosférica gerada pela pirólise da queima de óleo fóssil parece ser a fonte primária destes compostos para o sistema. É importante ressaltar que esta fonte excede a gerada por fontes naturais (KENNISH, 1997).

Os PAHs podem ser divididos em dois grupos: os de baixo peso molecular, considerados os compostos com 2 e 3 anéis aromáticos fundidos (antraceno, acenafteno, fluoreno, naftaleno e fenantreno), e os de alto peso molecular com 4, 5 e 6 anéis aromáticos fundidos (pireno, fluoranteno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)pireno e criseno). Os compostos de baixo peso molecular não são carcinogênicos para um grande número de organismos marinhos, porém são muito tóxicos. Já os de alto peso molecular são menos tóxicos, mas apresentam alto potencial carcinogênico.

Estes compostos são transformados ou degradados pelo processo de foto-oxidação, oxidação química e metabolismo biótico sendo que a foto-oxidação é o fator chave de remoção de PAHs na água. A transformação biológica por bactérias, fungos e fauna aquática pode ser também significativa. O metabolismo microbiano, especialmente por bactérias, é mais eficiente do que o de outros organismos, particularmente nas áreas altamente contaminadas como as impactadas por derrames de óleo. A degradação de PAHs pelos microorganismos ocorre mais rapidamente em condições aeróbias. A fauna aquática exibe capacidade variável de metabolizar PAHs (KENNISH,1997).

Estes compostos são importantes de serem determinados em ambientes marinhos e estuarinos pois apresentam potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico tanto para organismos aquáticos como para o homem. Como não são todos os PAHs que podem causar estes efeitos, o impacto ambiental para a maioria dos compostos deste grupo permanece incerta, existindo apenas um conhecimento rudimentar dos processos físicos, químicos e biológicos que controlam o seu comportamento no ambiente aquático. Desta forma estes compostos tem sido foco de investigações em andamento para avaliar o destino dos mesmos em vários compartimentos do ambiente e na biota.

Os PAHs são prontamente adsorvidos a partículas em suspensão presentes tanto na atmosfera como no ambiente aquático.

Determinações de PAHs no ar de Cubatão apresentaram valores totais de 167 ng.Nm⁻³ na Vila Parisi e 33 ng.Nm⁻³ no Vale dos Pilões (CETESB, 1996). Estes valores estão próximos aos observados na cidade de São Paulo, nas redondezas do incinerador municipal do Bom Retiro (136 ng.Nm⁻³), e no parque do Ibirapuera (38 ng.Nm⁻³).

No entanto, considerando-se a análise em termos de equivalentes tóxicos, o valor da Vila Parisi (5.378 pg BaP eq.m⁻³) é superior ao observado no Vale dos Pilões (85 pgBaP eq. m⁻³), no Bom Retiro (1.867 pg BaP eq.m⁻³) e no parque do Ibirapuera (424 pg BaP eq. m⁻³), sendo o benzo(a)pireno responsável pela maior parte do valor total de equivalentes tóxicos na Vila Parisi (3.853 pgBaP eq. m⁻³).

Com relação a deposição, foram observados valores observados em Cubatão entre 0,8 e 76,7 µg.m⁻² dia, enquanto na cidade de São Paulo foram observados valores entre 12 e 27 µg.m⁻² dia.

No ambiente marinho, estes compostos, assim que entram na água, distribuem-se e são adsorvidos pelo material particulado em suspensão sendo posteriormente depositados nos sedimentos. Estas substâncias possuem aromaticidade, hidrofobicidade, baixa solubilidade em água e relativa baixa pressão de vapor. Assim, os sedimentos marinhos e estuarinos servem como um grande depósito destes compostos, servindo também com fonte contínua para as comunidades biológicas.

A concentração total de PAHs em águas de rios de regiões com altos níveis de contaminação, provenientes de atividades industriais, varia de 1 a 5 µg.L⁻¹. Em rios não poluídos e em águas marinhas os níveis encontrados são menores que 0,1 µg.L⁻¹. Matéria orgânica coloidal ou dissolvida (isto é ácidos húmicos e fúlvicos) em água marinha podem agir como solubilizadores de PAHs.

Na Baixada Santista não existem dados históricos de contaminação por PAHs nas águas, sedimentos ou organismos aquáticos, o que impede uma análise em escala temporal desses poluentes. O primeiro estudo sistemático foi realizado pela CETESB em 1997² que deu origem ao estudo desenvolvido por PRÓSPERI *et al.*(1998) visando avaliar o grau de contaminação dos sedimentos a serem dragados no Canal de Santos. Estes estudos não envolveram a análise de água ou organismos, mas constituíram os primeiros indicativos de intensa contaminação por hidrocarbonetos aromáticos na região. No estudo da CETESB de 1997² o valor máximo de benzo(a)pireno foi 194.000 ppb (µg.kg⁻¹) encontrado na margem do canal dragado próximo à Cosipa (tabela 35).

As concentrações de PAHs nas águas doces, salobras e salinas amostradas neste estudo foram inferiores ao limite de detecção da metodologia adotada (entre 0,1 e 1,0 µg.L⁻¹). Estes resultados podem ser decorrentes da baixa solubilidade desses compostos, tendo em vista que os mesmos tendem a estar presentes em baixas concentrações na água, sendo frequentemente encontrados no material particulado suspenso e no sedimento.

² MEMORANDO INTERNO CETESB DA/2470/99 (anexos).

Nos sedimentos, a concentração de PAHs pode chegar a níveis 1.000 vezes superiores em relação à coluna de água. A oxidação fotoquímica e biológica dos PAHs (processo de degradação destes compostos) é maior nos sedimentos anóxicos, sendo este fato responsável pela ampla variação de concentrações destes contaminantes nesta condição.

Os sedimentos de áreas que recebem efluentes industriais podem apresentar um total de PAHs da ordem de 100 mg.kg⁻¹ (ppm) ou mais. Em regiões sem atividade antrópica, os valores de PAHs estão frequentemente na faixa de ppb (µg.kg⁻¹). Regiões remotas provavelmente recebem a contribuição destes compostos devido aos aerossóis e partículas resultantes de combustão transportadas pelo vento.

Na tabela 34 é apresentada a concentração de PAHs em sedimentos de diferentes estuários e ambientes marinhos poluídos nos Estados Unidos e Europa. Verifica-se que algumas áreas costeiras encontram-se bastante contaminadas como o porto de Boston e o estuário do Hudson-Raritan.

Os valores de PAHs totais encontrados nos ambientes costeiros da Baixada Santista (Figuras 30 a 41) indicam que a região próxima à Cosipa apresenta elevadas concentrações destas substâncias. Os níveis de PAHs encontrados (109.200 a 733.700 µg.kg⁻¹ peso seco) no sedimento do canal da Cosipa (ponto 5) são muito superiores àqueles determinados em ambientes considerados poluídos. O valor máximo encontrado nessa região é quatro vezes superior ao maior valor, em base seca, levantado na literatura (estuário do Hudson-Raritan) (tabela 34).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos também estão presentes ao longo dos rios de Cubatão, possivelmente associados a outras fontes potenciais como a refinaria da Petrobrás - RPBC. Outra forma possível de contribuição de PAHs para o estuário seria através da queima de combustíveis no pólo industrial que gera material particulado atmosférico, o qual se deposita nos solos e nas águas.

Tabela. 34- Concentrações de PAHs totais encontrados em sedimentos de áreas estuarinas e marinhas nos Estados Unidos e Europa.

Local	Concentração de PAHs totais (µg.kg⁻¹ peso seco)
Baía de Penobscot (EUA)	286 a 8.794
Golfo do Maine (EUA)	200 a 870 18 a 160 (oceano)
Porto de Boston (EUA)	120.000 160 (a 64 Km da costa)
Estuário do Hudson-Raritan (EUA)	9.900 a 182.000
New York Bight, bacia de Chrstiaensen (EUA)	6.000 22 (oceano)
Rio Elizabeth, subestuário da baía de Chesapeake (EUA)	390
Baía Puget Sound (EUA)	16 a 2.400
Estuário Tamar (Inglaterra)	100 a 1.000
Mar Adriático (Europa)	30 a 527
Delta do Rhone (França)	179 a 2.427

Fonte: KENNISH, 1997

[Figura 30 – Mapa da contaminação por Acenafteno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 31 – Mapa da contaminação por Acenaftileno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 32 – Mapa da contaminação por Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 33 – Mapa da contaminação por Benzo \(a\) Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 34 – Mapa da contaminação por Benzo \(a\) Pireno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 35 – Mapa da contaminação por Criseno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 36 – Mapa da contaminação por Dibenzo \(a\) Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 37 – Mapa da contaminação por Fenantreno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 38 – Mapa da contaminação por Fluoranteno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 39 – Mapa da contaminação por Fluoreno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 40 – Mapa da contaminação por Naftaleno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

[Figura 41 – Mapa da contaminação por Pireno na Baixada Santista em 1999](#)

(clique para visualizar)

No sedimento da entrada do canal de Bertiooga (ponto 7), verifica-se uma intensa acumulação destes poluentes, muito embora bem inferior aos níveis encontrados na região da Cosipa (tabela 35) (figuras 30 a 41). Este local não possui fontes próximas de PAHs, mas trata-se uma região que favorece a deposição de sedimentos oriundos das bacias contribuintes de Cubatão. Isso pode ser justificado pela presença de sedimentos finos, variando de argila a silte médio, sendo essa uma das raras áreas da Baixada Santista onde foi assinalada predominância de argilas (FÚLFARO & PONÇANO, 1976).

No canal de navegação da Cosipa e do Porto de Santos (pontos 6 e 9) os níveis de PAHs são bastante inferiores quando comparados aos locais de lançamento dos efluentes industriais da própria Cosipa (ponto 5) e aos locais de deposição natural dos sedimentos contaminados. Este fato, provavelmente, está relacionado à remoção sistemática dos sedimentos pelas dragagens destinadas à manutenção da navegabilidade dos canais.

Na ilha da Moela (ponto 21) foram encontrados níveis bastante elevados de PAHs, cuja presença dos diferentes hidrocarbonetos é associada a resíduos de atividades industriais semelhantes às desenvolvidas pela Cosipa (ponto 5). A concentração dos diferentes PAHs, exceto o acenafteno, em uma das réplicas de sedimento, foi bastante elevada, encontrando-se acima dos níveis que causam efeito tóxico à biota. Com relação ao benzo(a)pireno, composto reconhecidamente carcinogênico (muito ativo) foi encontrado valor similar ao observado em algumas réplicas da bacia de evolução da Cosipa. Também para o naftaleno, composto altamente tóxico, foi observado um valor acima do PEL nesta réplica. Este fato também foi observado na região da Cosipa.

Na ponta do Itaipú (ponto 19), local utilizado, até 1974 para descarte de material dragado do canal de Santos, foram encontrados pireno, fluoranteno, fenantreno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, antraceno e acenaftileno, nos sedimentos, em concentrações que causam efeito tóxico à biota. Este fato revela a persistência desses compostos em áreas utilizadas para descarte de material dragado contaminado.

No rio Casqueiro (ponto 10) observa-se, também, a acumulação de diversos PAHs, cuja origem pode estar relacionada à queima incompleta em condições redutoras de resíduos depositados no lixão da Alemoa e/ou à contribuição de sedimentos provenientes do estuário de Santos, cabendo assim um estudo para confirmar estas hipóteses.

A presença de despejos de óleos e outros combustíveis por marinas ou embarcações existentes no rio Santo Amaro (ponto 8) podem ser também responsáveis pela presença desses compostos aromáticos naquela região. Salienta-se que os níveis encontram-se acima do TEL para o acenafteno e uma das réplicas em concentrações acima do PEL para o acenaftileno.

A concentração de PAHs em organismos aquáticos é altamente variável, tendo sido relatados valores de 0,01 até 5.000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso seco para os diferentes compostos aromáticos. Essas concentrações dependem de uma série de fatores tais como variação da concentração nos ambientes costeiros, grau de biodisponibilidade e capacidade dos organismos em metabolizar estes compostos.

Um grande número de PAHs tem sido encontrados em organismos estuarinos e marinhos de todo o mundo, especialmente em moluscos bivalves (ostras e mexilhões). Estes organismos são adotados como indicadores desses poluentes, uma vez que os mesmos bioacumulam rapidamente hidrocarbonetos aromáticos e tem pouca capacidade para metabolizá-los. De todos os PAHs, o mais estudado é o benzo(a)pireno que, de uma forma geral, é encontrado em concentrações da ordem de ppb (partes por bilhão).

Dentre os PAHs avaliados, o benzo(a)pireno apresentou acumulação acima do critério para consumo humano em ostras do estuário de Santos (ponto 6) e em mexilhões do ponto 22 (figura 34). Nas ostras analisadas do ponto 6 também foram encontradas concentrações de dibenzo(a)antraceno acima do limite para consumo humano. Estes são compostos de alto peso molecular, menos tóxicos, mas apresentam alto potencial carcinogênico.

Os demais organismos aquáticos avaliados no presente estudo apresentaram, de forma geral, níveis de PAHs mais reduzidos. Com exceção do naftaleno, composto de baixo peso molecular (mais tóxico), que apresentou bioacumulação mais frequente nos organismos, a maior parte dos PAHs encontraram-se abaixo do limite de detecção do método analítico (10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ peso seco). Em termos gerais os PAHs apresentaram baixa bioacumulação nas amostras analisadas, mas os valores de naftaleno indicam que este composto apresenta maior biodisponibilidade que os demais (Tabela 36).

Apesar dos baixos valores de bioacumulação na musculatura, organismos bentônicos que mantém contato direto com estes poluentes nos sedimentos contaminados podem apresentar efeitos adversos, sobretudo em áreas altamente contaminadas, como no Canal da Cosipa.

Salienta-se que este trabalho enfocou organismos de diferentes hábitos alimentares e níveis tróficos, abordagem que permitiu uma melhor avaliação da acumulação desses compostos na biota aquática. Uma complementação ao estudo desenvolvido seria investigar os bagres, que

pelos seus hábitos alimentares e comportamentais estão mais expostos aos poluentes contidos nos sedimentos. Estes peixes foram coletados mas, pelo fato de terem sido priorizadas as espécies mais consumidas pela população, não foram analisados. Os siris e tainhas analisados também interagem diretamente com o sedimento e trouxeram informações fidedignas deste compartimento.

Tabela 35 a- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ peso seco, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista .

ZONA	PONTO	Acena-fteno	Acena-flileno	Antra-ceno	Benzo-Antraceno	Benzo-a-pireno	Criseno	Dibenzo-a-antraceno	Fenantreno	Fluran-teno	Fluoreno	Naftaleno	Pireno	PAHs TOTAIS	
Bacia do Cubatão	A	33	81	140	470	530	530	210	480	470	83	47	480	3.554,00	
	1 B	<1,0	3,8	8,7	24	23	21	8,9	18	23	2,7	3,2	21	157,30	
	C	3,9	4,7	17	33	27	27	13	39	28	7,3	2,2	26	228,10	
	A	5,9	2,4	9,9	48	49	53	35	37	13	5,5	20	31	309,70	
	2 B	1,3	0,86	3	13	14	14	9,9	12	4,4	1,8	<1,0	8,4	82,66	
	C	2,4	2,1	5,6	27	26	31	15	26	15	3,3	12	24	189,40	
	A	1,3	0,35	2,2	1,5	3,8	2,9	3,3	5,6	1,3	0,48	1,1	1,8	25,63	
	3 B	7	23	38	110	100	110	58	81	85	12	<1,0	93	717,00	
	C	5,2	14	24	70	64	68	33	68	76	11	7,4	66	506,60	
	A	100	120	270	620	510	530	170	460	560	140	55	570	4.105,00	
	4 B	10	28	30	110	110	98	42	75	110	13	24	110	760,00	
	C	43	120	240	730	520	470	140	660	1100	56	29	920	5.028,00	
Estuário de Santos	A	950	3600	5400	18000	1800	18000	950	8900	26000	1500	2100	22000	109.200,00	
	5 B	1000	3400	11000	13000	2700	13000	1300	21000	27000	4500	860	20000	118.760,00	
	C	64000	68000	56000	52000	24000	55000	9700	88000	94000	80000	73000	70000	733.700,00	
	A	11	26	78	130	180	140	48	190	300	34	28	230	1.395,00	
	6 B	2,2	13	7,9	13	60	15	16	23	31	5,1	11	24	221,20	
	C	3	12	12	19	35	20	14	37	49	9	<1,0	36	246,00	
	A	34	140	160	220	700	240	110	250	340	120	140	450	2.904,00	
	7 B	18	180	170	900	860	860	180	380	1200	53	54	1000	5.855,00	
	C	9,2	22	110	950	1000	860	390	150	1100	16	15	1000	5.622,20	
	A	9,8	4,6	9	43	36	30	11	42	41	21	7,2	35	289,60	
	8 B	8,4	8,1	8	67	42	27	24	39	49	9,6	<1,0	47	195,60	
	C	44	160	<1,0	<1,0	25	<1,0	<1,0	54	64	69	<1,0	34	221,00	
	A	<1,0	1,1	1,6	5,6	13	4	3,7	5,8	5,2	0,48	2,1	6,4	27,68	
	9 B	1,4	5,3	11	34	38	33	7,5	27	68	2	<1,0	57	194,50	
	C	0,16	0,64	<1,0	2,9	6	2	2	5,4	5,3	0,38	1,8	3,5	20,38	
	A	8,2	25	38	140	210	110	90	95	110	15	18	150	588,00	
	10 B	10	63	31	120	410	110	150	40	57	15	<1,0	320	692,00	
	C	1,2	5	5,4	10	26	12	12	9,8	6,8	<1,0	3,2	87	130,80	
	24	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,00
	I	-	-	-	-	-	194000	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	II	-	-	-	-	-	1280	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	III	-	-	-	-	-	410	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	IV	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	0,00
	V	-	-	-	-	-	170	-	-	-	-	-	-	-	0,00
VI	-	-	-	-	-	1210	-	-	-	-	-	-	-	0,00	
VII	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	0,00	
VIII	-	-	-	-	-	<1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,00	

- = amostra não analisada

I a X = amostras coletadas em 1997

A,B,C = réplicas

Tabela 35 b- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	Acena-fteno	Acena-fileno	Antra-ceno	Benzo-Antraceno	Benzo-a-pireno	Criseno	Dibenzo-a-antraceno	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Naftaleno	Pireno	Totais	
Estuário de São Vicente	A	<1,0	<1,0	<1,0	10	3,3	7,3	<1,0	10	5,8	1,4	2,7	6,1	33,30	
	12 B	0,49	0,54	0,82	11	3,7	7,5	<1,0	6,9	9,4	1,6	4,7	6,1	36,20	
	C	0,54	0,71	0,88	15	4,8	11	<1,0	8,3	11	1,5	3,1	8	42,90	
	A	<1,0	<1,0	<1,0	7,6	0,68	5,4	<1,0	1,9	6,2	<1,0	<1,0	1,6	15,10	
	13 B	0,46	0,76	1,7	5	4,8	6,2	1,3	5,4	9,1	0,82	5,4	8,7	36,92	
	C	0,7	1,7	2,1	11	10	9,5	2,6	11	18	1,6	4,2	17	63,90	
	A	0,9	0,79	1,7	3,4	7,3	4,1	2	7,5	7,7	1,1	2,9	7,1	32,40	
	14 B	<1,0	0,48	1,2	8	2,3	<1,0	<1,0	5,6	10	1,3	4	4	24,90	
	C	0,64	0,75	<1,0	<1,0	2,6	<1,0	1	12	19	3	5,8	5,3	46,10	
	A	0,31	0,25	0,9	<1,0	1,1	<1,0	0,34	3,2	3,4	0,68	1,6	2,4	11,62	
	15 B	0,2	0,47	<1,0	<1,0	1,2	<1,0	0,25	5,2	8,8	0,78	<1,0	2	17,03	
	C	0,43	0,59	<1,0	5,3	2,4	3,7	6,2	5,5	11	1	3,2	3,1	33,70	
	A	<1,0	<1,0	<1,0	1,3	3	1,3	2,3	4,5	2,4	<1,0	<1,0	2,1	12,60	
	16 B	<1,0	<1,0	6,2	5,1	4,4	4,1	2,6	6,5	7,3	<1,0	<1,0	6	26,50	
	C	<1,0	1,4	1,2	10	11	8	3,9	5,3	8,9	0,45	<1,0	8,6	35,15	
	25	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,00
	26	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,00
	Baía de Santos	A	<1,0	1,2	<1,0	4,1	9	3,7	3,6	4,2	3,7	<1,0	1	4,4	20,60
17 B		1,3	7,3	4,9	16	77	16	25	17	15	2,5	2,1	16	93,60	
C		<1,0	<1,0	0,77	1,5	1,7	1,3	<1,0	3,4	2	<1,0	<1,0	2	8,70	
A		3,1	7,4	2,5	3,3	4,6	3,8	2,2	11	6,6	6	<1,0	5	34,60	
18 B		0,4	1,4	2,2	6,2	7,5	7,6	2,8	8,5	17	0,9	<1,0	13	49,80	
C		3,0	7,4	3,3	3,5	5,9	4,3	2,4	16	7,9	7,7	2,6	6,3	47,20	
A		1,3	<1,0	6,2	<1,0	10	1,9	3,1	6,2	47	<1,0	<1,0	27	85,20	
19 B		0,2	0,9	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	7,20	
C		4,6	16	110	120	130	160	24	94	260	6,6	20	210	774,60	
A		0,8	3,1	3,2	5,2	13	5,3	6,6	13	15	2,4	<1,0	12	54,30	
20 B		0,4	1,1	2,1	<1,0	12	0,8	4,3	7,4	4,1	1,2	<1,0	2,6	20,40	
C		0,4	1,3	2,2	0,7	1,9	0,9	2,2	10	3,5	2,1	1,9	2,5	23,10	
Zona Marinha Adjacente	A	<1,0	140	550	2300	1700	1600	330	2000	190	26	440	230	4.816,00	
	21 B	0,29	1,4	2,5	8,3	8,9	5,9	3	5,9	4,8	0,66	<1,0	6,4	26,66	
	C	0,88	2,1	3,1	3,1	9	3,6	3,2	6,9	5,90	0,88	2,9	5,7	29,08	
	IX	-	-	-	-	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	0,00	
	X	-	-	-	-	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	0,00	

- = amostra não analisada

I a X = amostras coletadas em 1997

A,B,C = réplicas

Tabela 36 a- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista.

	pto	Espécie	Acenafteno	Antraceno	Benzo (a)	Benzo(a)	Benzo (b)	Benzo (k)	Criseno	Dibenzeno (a)	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno (123cd)	Naftaleno	Pireno		
					Antraceno	Pireno	Fluoranteno	Fluranteno		Antraceno				Pyreno				
Baía do Cubatão	3	Carapeba	4,4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,8	<10	<10	93,5	0,7		
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,0	<10	42,0	<10		
		Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	
			<10	<10	8,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	
	Siri	21,6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	54,0	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	22,68	<10	<10	504,00	<10		
	4	Tilápia	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	532,0	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	65,00	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,26	<10	9,3	<10	186,00	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
		Siri	19,1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	63,0	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	7,80	<10	6,0	<10	165,0	<10
<10			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	100,8	<10	
15,1			0,8	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,32	1,8	<10	<10	0,9	1,2	
<10			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,21	<10	2,3	<10	62,1	<10	
Carapeba	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,32	2,1	6,4	<10	<10	1,6		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,37	<10	6,8	<10	202,4	<10		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8,97	4,0	11,5	<10	291,4	3,4		
	<10	1,4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9,03	2,5	<10	<10	2,00	1,7		
Estuário de Santos	5	Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10,57	<10	<10	<10	<10	<10		
			21,6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	91,8	<10	
			39,6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	7,3	0,0	121,0	<10	
		Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1,74	<10	2,7	<10	57,00	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	49,3	<10	
	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1,96	<10	2,4	<10	65,80	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	69,0	<10		
	Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10		
Caranguejo	<10	3,4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8,75	<10	9,5	<10	250,0	<10			
	<10	6,5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,29	<10	6,8	<10	147,6	<10			
										26,21	<10	17,0	<10	351,0	<10			

Tabela 36 b- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

	pto	Espécie	Acenafteno	Antraceno	Benzo (a)	Benzo(a)	Benzo (b)	Benzo (k)	Criseno	Dibenzeno (a)	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno (123cd)	Naftaleno	Pireno	
					Antraceno	Pireno	Fluoranteno	Fluranteno		Antraceno				Pyreno			
Estuário de Santos	6	Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,44	<10	<10	<10	170,5	<10	
			<10	2,9	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,80	<10	<10	<10	165,3	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9,7	<10	<10	<10	<10
		Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,2	<10	<10	133,2	0,7
			<10	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	<10
		Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,83	<10	3,8	<10	105,6	<10
			<10	<10	24,76	<10	<10	<10	<10	<10	<10	7,73	<10	<10	0,0	0,0	28,2
	<10		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	48,3	<10	
	Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	4,39	<10	<10	0,0	0,0	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,44	<10	3,7	<10	137,7	<10	
	Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,67	<10	<10	<10	151,2	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
		15,3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	122,2	<10	
	Ostra	<10	15,4	104,00	88,0	96,00	96,00	72,0	20,0	32,00	46,0	<10	98,0	460,0	162,0		
		<10	<10	56,02	72,8	56,02	56,02	39,2	36,4	18,48	53,2	<10	170,8	700,0	117,6		
<10		14,6	<10	0,0	0,0	0,0	<10	0,0	55,72	167,4	43,4	<10	1116,0	167,4			
U.de velho	<10	10,8	11,41	9,90	15,31	15,31	8,1	<10	15,01	57,0	<10	75,67	390,0	69,0			
Camarão	<10	<10	<10	0,0	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	89,7	<10		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,9	11,1	<10	297,0	<10			
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9,2	<10	227,7	<10			
7	Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,83	<10	<10	<10	<10	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	35,2	<10		
	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
		5,5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,23	<10	7,4	0,0	194,4	<10		
	Siri	3,1	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,9	0,0	144,0	<10		
		6,6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	82,0	<10		
<10		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10			
Caranguejo	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	7,25	<10	6,5	<10	137,5	<10		
Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	180,0	<10		
Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	50,4	<10		

Tabela 36 c- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

	pto	Espécie	Acenafteno	Antraceno	Benzo (a)	Benzo(a)	Benzo (b)	Benzo (k)	Criseno	Dibenzeno(a)	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno(123cd)	Naftaleno	Pireno	
					Antraceno	Pireno	Fluoranteno	Fluranteno		Antraceno				Pyreno			
Estuário de Santos	8	Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	220,8	<10	
			<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	197,1	<10
	5,6		<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	260,4	<10
	8	Caranguejo	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	<10	<10	54,31	<10	9,2	<10	90,2	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	287,1	<10
	9	Mexilhão	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	6,81	<10	<10	0,0	121,0	<10
			<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	10	Tilápia	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,92	<10	9,0	<10	3,4	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,36	<10	8,0	<10	220,8	<10
		Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,3	<10	<10	170,4	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	2,5	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	223,1	<10
		Tainha	<10	3,6	8,96	<10	<10	<10	<10	6,2	<10	7,00	<10	6,7	<10	165,2	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,36	<10	<10	<10	103,6	<10
	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
		3,8	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,1	<10	113,1	<10	
		3,9	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,9	<10	88,4	<10	
	Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,47	<10	<10	<10	72,2	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,51	<10	<10	<10	68,4	<10	
	Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	11,75	<10	<10	<10	0,0	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10,21	<10	6,7	0,0	300,0	<10	
	Ostra	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
		<10	<10	<10	0,0	0,0	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	280,0	<10
23	Mexilhão	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	860,0	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	120,0	15,13	<10	432,0	26,5	
		<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	299,0	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	153,0	<10	

Tabela 36 d- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

	pto	Espécie	Acenafteno	Antraceno	Benzo (a)	Benzo(a)	Benzo (b)	Benzo (k)	Criseno	Dibenzeno(a)	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno(123cd)	Naftaleno	Pireno	
					Antraceno	Pyreno	Fluoranteno	Fluoranteno		Antraceno				Pyreno			
Estuário de São Vicente	12	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	5,39	<10	<10	0,0	0,0	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,99	<10	<10	0,0	<10	<10
		Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,28	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,93	<10	5,8	0,0	174,6	<10
		Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	44,0	<10
		Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	147,9	<10
	13	Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	0,0	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	88,40	<10
		Tainha	<10	<10	9,90	<10	0,0	0,0	6,8	0,0	17,64	<10	<10	11,8	<10	272,8	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	170,5	<10
		Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10
Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	172,2		
Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	113,4	<10	
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	49,6	<10		
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	160,0	<10	
			<10	2,4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	2,4	<10	

Tabela 36 e- Resultados das determinações de PAHs, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

	pto	Espécie	Acenafteno	Antraceno	Benzo (a)	Benzo(a)	Benzo (b)	Benzo (k)	Criseno	Dibenzeno(a)	Fenantreno	Fluoranteno	Fluoreno	Indeno(123cd)	Naftaleno	Pireno		
			Antraceno	Pireno	Fluoranteno	Fluranteno		Antraceno				Pyreno						
Estuário de São Vicente	14	Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	21,56	<10	<10	<10	50,4	<10		
			<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5,25	<10	<10	<10	<10	14,8	<10
		Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8,00	<10	9,0	<10	220,0	<10	<10
	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,8	<10	3,0	<10	88,0	<10	<10	
	Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	103,2	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,34	<10	<10	<10	<10	136,3	<10	
	Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	93,1	<10	
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	190,0	<10	<10	
	15	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,43	<10	6,4	<10	140,3	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	99,0	<10	
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2,5	<10	2,8	0,0	90,0	<10	
		Tainha	4,2	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,20	<10	<10	<10	121,8	<10	
<10			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	10,14	<10	11,0	<10	319	<10		
Siri	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	0,0	<10		
Caranguejo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8,66	<10	9,9	<10	248,0	<10	<10		
	<10	<10	<10	<10	0,0	0,0	0,0	<10	<10	9,60	<10	<10	<10	330,0	<10	<10		
Robalo	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	12,91	<10	<10	<10	0,0	<10		
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10		
Baía de Santos	20	Mexilhão	36,0	<10	<10	<10	0,0	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
			<10	<10	<10	0,0	0,0	0,0	<10	<10	<10	23,5	<10	<10	0,0	475,0	<10	
Zona Marinha Adjacente	21	Mexilhão	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	151,2	<10		
			<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10,8	<10	<10	<10	118,0	<10	
22	Mexilhão	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	44,8	<10		
		<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	<10		
			0,0	<10	<10	16,1	14,38	14,38	<10	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	<10		

Em resumo, a região da Cosipa (ponto 5) representa o local mais crítico com relação à contaminação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento. No Canal de Bertioga (ponto 7) os níveis de PAHs totais só são inferiores aos da região da Cosipa, possivelmente esta contaminação observada é proveniente da deposição de material particulado suspenso oriundo da bacia de evolução da Cosipa.

Na ilha da Moela (ponto 21) a concentração dos diferentes PAHs, exceto o acenafteno, em uma das réplicas de sedimento, foi bastante elevada, encontrando-se acima dos níveis que causam efeito tóxico à biota. A presença desses compostos se deve ao descarte de material dragado da região da Cosipa.

No rio Casqueiro (ponto 10), observa-se, também, a acumulação de diversos PAHs, cuja origem pode estar relacionada ao lixão da Alemoa e/ou à contribuição de sedimentos provenientes do estuário de Santos, cabendo assim um estudo para confirmar esta hipótese.

A presença de despejos de óleos e outros combustíveis por marinas ou embarcações existentes no rio Santo Amaro (ponto 8) podem ser também responsáveis pela presença desses compostos aromáticos (acenafteno e acenaftileno) naquela região.

No estuário de São Vicente foram encontrados os menores valores, todos inferiores ao TEL, sendo que nos pontos 24 e 25 estes compostos não foram detectados.

Nos organismos aquáticos o benzo(a)pireno apresentou acumulação acima do critério para consumo humano em ostras do estuário de Santos (ponto 6) e em mexilhões do ponto 22 (figura 34). Nas ostras analisadas do ponto 6 também foram encontradas concentrações de dibenzo(a)antraceno acima do limite para consumo humano. Ambos compostos de alto potencial carcinogênico. Em termos gerais os PAHs apresentaram baixa bioacumulação nas amostras analisadas, mas os valores de naftaleno indicam que este composto apresenta maior biodisponibilidade que os demais.

Com base nas considerações acima, inclusive o comprometimento do sedimentos próximos à ilha da Moela, fica evidente que, devido às altas concentrações de compostos policíclicos aromáticos, os quais provocam efeitos tóxicos e carcinogênicos, presentes nos sedimentos da bacia de evolução da Cosipa, recomenda-se que não haja disposição em região costeira ou oceânica de material dragado deste local.

4.9. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são produzidos em diversos processos industriais, sendo a fonte mais importante o fenol, que é usado em vários produtos tais como resinas, náilon, plásticos, anti-oxidantes, aditivos, poliuretano, pesticidas.

A rede estadual de monitoramento de águas interiores realizada pela CETESB avalia os compostos fenólicos através do parâmetro denominado fenóis totais, que são determinados por método espectrofotométrico. Assim, são determinadas as concentrações de um grande grupo de substâncias fenólicas predominantemente de origem antropogênica, mas, também, aquelas de origem natural como as que se encontram na vegetação em os solos.

Dentre os 16 compostos fenólicos, estudados neste trabalho, destaca-se por sua toxicidade e volume produzido o pentaclorofenol, utilizado como conservante de madeira e para outras aplicações. O limite estabelecido pelo CONAMA (1986) para este poluente visando a preservação de vida aquática, é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. No presente estudo, este poluente que já esteve presente em épocas anteriores no ambiente aquático (CETESB, 1990), não foi detectado na água (tabelas 9 e 37) ou no sedimento (tabela 38). Na biota aquática, todas as amostras estiveram abaixo do limite de detecção ($10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ peso seco) sendo que nenhum dos organismos ultrapassou o critério ($900 \mu\text{g.kg}^{-1}$) estabelecido pela USEPA (1997a) (figura 42).

Apenas seis compostos fenólicos foram encontrados em amostras de sedimentos. Embora não existam na literatura internacional critérios consagrados para avaliar o grau de contaminação em sedimentos, os resultados obtidos no presente estudo (tabela 38) indicam uma concentração significativa destes poluentes na bacia de evolução do canal da Cosipa (ponto 5), especialmente o 4-metilfenol e 2,4-dimetilfenol. Este dado pode estar associado ao lançamento de fenóis através dos efluentes industriais desta siderúrgica.

O fenol, em sua forma mais simples, apresenta grande distribuição nos sedimentos da região estudada, merecendo destaque sua presença na bacia de evolução da Cosipa. Os maiores valores foram observados na área de influência da Cosipa, podendo-se destacar concentração máxima de $1.100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de fenol, $2.300 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de 4 metilfenol, $690 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de 2,4 dimetilfenol, $150 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de 3 metilfenol e $70 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de 2 metilfenol.

O fenol também está associado aos esgotos domésticos, observando-se sua presença na zona de diluição do emissário submarino de Santos (ponto 18) e aos depósitos de lixo (lixão da Alemoa, ponto 10) (tabela 38).

Dos cinco compostos fenólicos encontrados em organismos aquáticos na Baixada Santista, três não possuem critérios estabelecidos para consumo humano (2-metil fenol, 3-metil fenol e 4-metil fenol). Quanto ao fenol e 2,4 dimetilfenol encontrados nos organismos, estes ocorrem em níveis inferiores ao critério estabelecido pela USEPA (1997a) (tabela 39). Os demais compostos fenólicos que possuem critério para consumo não foram detectados.

Figura 42 – Mapa da contaminação por Pentaclorofenol na Baixada Santista em 1999
(clique para visualizar)

Em resumo, de uma forma geral, as concentrações dos compostos fenólicos nos sedimentos da Baixada Santista estão associados às fontes industriais e à saída do emissário. O fato do fenol e alguns dos seus derivados apresentarem elevada toxicidade aos organismos aquáticos, requer o monitoramento permanente destes contaminantes, especialmente nas fontes industriais que possuem grande potencial de emissão, como é o caso da Cosipa e da RPBC-PETROBRÁS.

No caso do estuário de São Vicente foram verificados valores muito mais baixos do que aqueles verificados no estuário de Santos.

Tabela 37- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$, realizados em amostras de água coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	2,4-dimetil-fenol	Fenol
Bacia de Cubatão	1	< 1	< 1
	2	< 1	< 1
	3	< 1	< 1
	4	<1	<1
Estuário de Santos	5	< 0,1	< 0,1
	6	< 0,1	< 0,1
	7	< 1	< 1
	8	< 1	2,9
	9	< 1	6,7
	10	< 1	< 1
Estuário de São Vicente	11	< 1	< 1
	12	< 1	< 1
	13	< 1	< 1
	14	< 1	< 1
	15	< 1	< 1
	16	2,4	< 1
Baía de Santos	17	2,9	< 1
	18	< 0,1	< 0,1
	19	< 0,1	< 0,1
	20	< 0,1	< 0,1
Zona Marinha Adjacente	21	< 1	< 1
	22	< 0,1	< 0,1

Tabela 38- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	Fenol	2-metilfenol	3-metilfenol	4-metilfenol	2-clorofenol	2,4-dimetilfenol
Bacia do Cubatão	A	52	< 1,0	< 1,0	42	< 1,0	< 1,0
	1 B	42	< 1,0	< 1,0	14	< 1,0	< 1,0
	C	43	< 1,0	< 1,0	14	< 1,0	< 1,0
	A	42	1,8	< 1,0	52	< 1,0	< 1,0
	2 B	38	< 1,0	< 1,0	11	< 1,0	< 1,0
	C	35	< 1,0	< 1,0	22	< 1,0	< 1,0
	A	50	< 1,0	< 1,0	6,2	< 1,0	8,6
	3 B	19	< 1,0	< 1,0	8,2	< 1,0	9,5
	C	21	< 1,0	< 1,0	8,6	0,98	9,4
	A	52	< 1,0	< 1,0	41	< 1,0	< 1,0
	4 B	70	2,3	< 1,0	48	< 1,0	< 1,0
	C	68	< 1,0	< 1,0	34	< 1,0	< 1,0
Estuário de Santos	A	280	48	100	150	< 1,0	150
	5 B	520	< 1,0	50	20	< 1,0	170
	C	1100	70	150	2300	< 1,0	690
	A	38	< 1,0	1,4	3,0	< 1,0	< 1,0
	6 B	94	1,4	3,4	5,8	< 1,0	< 1,0
	C	180	< 1,0	12	22	< 1,0	< 1,0
	A	46	2,6	4,3	11	< 1,0	< 1,0
	7 B	56	3,9	8,9	7,0	< 1,0	< 1,0
	C	56	0,99	1,8	10	< 1,0	5,1
	A	46	< 1,0	< 1,0	1,0	< 1,0	< 1,0
	8 B	56	< 1,0	< 1,0	17	< 1,0	< 1,0
	C	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
	A	22	< 1,0	< 1,0	5,7	< 1,0	< 1,0
	9 B	130	< 1,0	< 1,0	3,8	< 1,0	< 1,0
C	48	< 1,0	< 1,0	3,6	< 1,0	7,8	
A	56	< 1,0	< 1,0	35	< 1,0	28	
10 B	57	< 1,0	< 1,0	12	< 1,0	58	
C	270	< 1,0	< 1,0	4,2	< 1,0	8,8	
24	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
Estuário de São Vicente	A	36	1,2	< 1,0	22	3	< 1,0
	12 B	33	< 1,0	< 1,0	28	< 1,0	< 1,0
	C	31	< 1,0	< 1,0	26	< 1,0	< 1,0
	A	16	< 1,0	< 1,0	3,2	1,2	< 1,0
	13 B	34	0,42	0,0	30	< 1,0	< 1,0
	C	41	< 1,0	< 1,0	84	< 1,0	< 1,0
	A	28	0,95	< 1,0	25	< 1,0	< 1,0
	14 B	36	1	< 1,0	17	< 1,0	< 1,0
	C	57	1,4	< 1,0	53	< 1,0	< 1,0
	A	15	0,41	< 1,0	4,4	< 1,0	< 1,0
	15 B	24	0,71	< 1,0	13	< 1,0	< 1,0
	C	63	< 1,0	< 1,0	19	< 1,0	< 1,0
	A	39	< 1,0	< 1,0	7,9	< 1,0	< 1,0
	16 B	39	< 1,0	< 1,0	9,2	< 1,0	< 1,0
C	42	< 1,0	< 1,0	11,0	< 1,0	< 1,0	
25	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
26	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
Baía de Santos	A	32	< 1,0	< 1,0	5,2	< 1,0	< 1,0
	17 B	36	< 1,0	< 1,0	8,8	< 1,0	< 1,0
	C	39	< 1,0	< 1,0	10	< 1,0	< 1,0
	A	120	0,6	1,1	4,5	< 1,0	< 1,0
	18 B	58	< 1,0	1,4	88	< 1,0	< 1,0
	C	140	0,6	1,2	14	< 1,0	< 1,0
	A	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5,0	< 1,0	1,4
	19 B	< 1,0	< 1,0	< 1,0	3,8	< 1,0	< 1,0
	C	35	0,5	0,87	3,6	< 1,0	1,5
	A	45	0,4	1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
20 B	79	0,4	0,9	1,9	< 1,0	< 1,0	
C	70	0,3	0,9	15	< 1,0	< 1,0	
Zona Marinha Adjacente	A	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
21 B	73	< 1,0	< 1,0	5,8	< 1,0	< 1,0	
C	57	< 1,0	< 1,0	13	< 1,0	< 1,0	

A,B,C =réplicas

Tabela 39 a- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista.

ZONA	PONTO	ESPÉCIE	2,4-Dimetil fenol	Fenol	2-Metil fenol	3-Metil fenol	4-Metil fenol	Fenóis Totais
Bacia do Cubatão	3	Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	0,0
			<10	<10	<10	<10	<10	0,0
			0,00	<10	0,00	0,0	0,00	0,0
		Robalo	<10	221,08	66,32	0,0	204,08	491,5
			<10	<10	<10	0,0	34,00	34,0
	Siri	<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	
		95,23	<10	103,64	0,0	252,10	451,0	
	Tilápia	<10	103,64	336,13	0,0	784,31	1224,1	
		<10	25,00	57,50	<10	250,00	332,5	
	Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	0,0	
		495,35	185,75	1782,60	0,0	340,55	2804,3	
	4	Siri	<10	13,44	35,71	0,0	86,13	135,3
			0,00	15,01	66,06	0,0	177,17	258,2
		Tainha	151,07	2,13	23,50	0,0	67,14	243,8
			<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
		Robalo	206,89	25,28	62,06	0,0	204,59	498,8
<10			63,02	<10	<10	<10	63,0	
Tilápia		<10	<10	<10	<10	<10	0,0	
	<10	24,17	87,91	0,0	186,81	298,9		
Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	0,0		
	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0		
	<10	6,59	19,49	0,0	49,47	75,6		
Estuário de Santos	5	Siri	0,00	68,96	55,17	0,0	170,11	294,2
			<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
		Robalo	0,00	3,99	8,93	0,0	30,41	43,3
			<10	<10	16,49	0,0	45,91	62,4
		Carapeba	3,08	<10	24,21	0,0	75,63	102,9
	137,93		0,00	156,32	0,0	275,86	570,1	
	Tainha	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	
		<10	1120,00	64,00	0,0	190,00	1374,0	
	Caranguejo	140,00	47,50	95,00	0,0	400,00	682,5	
		<10	12,58	19,78	0,0	91,72	124,1	
	6	Caranguejo	<10	29,79	45,94	0,0	148,64	224,4
			<10	7,59	36,30	0,0	82,50	126,4
		Tainha	34,65	9,73	16,50	0,0	51,15	112,0
			0,00	12,21	31,35	0,0	75,90	119,5
		Carapeba	<10	<10	<10	<10	<10	0,0
<10			<10	<10	<10	0,82	0,8	
Robalo		<10	<10	<10	0,0	21,14	21,1	
		0,00	11,51	40,76	0,0	31,05	83,3	
Siri		0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	
		0,00	<10	0,00	0,0	0,00	0,0	
Ostra	<10	<10	46,15	0,0	173,62	219,8		
	308,12	<10	23,80	0,0	122,44	155,8		
U.deVelho	0,00	64,86	51,35	0,0	181,08	297,3		
	<10	106,44	47,61	0,0	168,06	322,1		
Camarão	0,00	88,31	83,11	0,0	205,19	376,6		
	<10	11,40	118,00	0,0	400,00	529,4		
344,82	308,12	32,43	280,11	0,0	1064,42	1685,1		
	117,64	<10	<10	0,0	216,71	334,4		
<10	15,91	117,11	0,0	390,39	523,4			
<10	<10	<10	<10	<10	0,0			
<10	<10	<10	<10	<10	0,0			
344,82	17,47	101,14	0,0	390,80	854,2			

Tabela 39 b- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	ESPÉCIE	2,4-Dimetil fenol	Fenol	2-Metil fenol	3-Metil fenol	4-Metil fenol	Fenóis Totais
Estuário de Santos	7	Tainha	<10	<10	<10	<10	<10	0,0
			<10	<10	60,70	0,0	287,53	348,2
		Carapeba	<10	250,00	57,50	0,0	180,00	487,5
			237,41	<10	74,34	0,0	163,06	474,8
			0,00	<10	<10	0,0	<10	0,0
	Siri	0,00	22,00	46,00	0,0	118,00	186,0	
		<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	
	Caranguejo	727,27	457,14	311,68	0,0	935,06	2431,2	
		0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	
		<10	23,00	25,00	0,0	82,50	130,5	
	Robalo	<10	33,03	69,06	0,0	171,17	273,3	
		58,82	<10	15,96	0,0	142,85	217,6	
	8	Siri	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
	Caranguejo	<10	58,82	160,99	0,0	402,47	622,3	
		<10	12,77	60,70	0,0	130,99	204,5	
	9	Mexilhão	<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
	10	Tilápia	59,34	4,61	92,30	0,0	329,67	485,9
			<10	11,42	<10	<10	<10	11,4
		Siri	<10	364,14	<10	756,30	<10	1120,4
			<10	31,94	118,21	0,0	543,13	693,3
		Tainha	158,27	0,00	122,30	0,0	237,41	518,0
			<10	<10	<10	0,0	<10	0,0
		Carapeba	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			<10	<10	<10	0,0	22,40	22,4
		Robalo	89,63	7,28	53,22	0,0	140,05	290,2
			<10	<10	<10	<10	<10	0,0
	Caranguejo	<10	<10	0,00	0,0	0,00	0,0	
		<10	<10	0,00	0,0	0,00	0,0	
	23	Ostra	0,00	<10	0,00	0,0	0,00	0,0
			<10	<10	<10	<10	<10	0,0
	Mexilhão	0,00	<10	<10	0,0	131,91	131,9	
<10		<10	<10	<10	<10	0,0		
		0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	
		<10	<10	99,09	0,0	219,21	318,3	

Tabela 39 c- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	ESPÉCIE	2,4-Dimetil fenol	Fenol	2-Metil fenol	3-Metil fenol	4-Metil fenol	Fenóis Totais
Estuário de São Vicente	12	Carapeba	<10	<10	107,91	0,0	269,78	377,7
			<10	<10	100,76	0,0	342,20	443,0
		Caranguejo	<10	8,96	58,82	0,0	39,21	107,0
			0,00	<10	32,37	0,0	37,76	70,1
			<10	<10	26,37	0,0	59,95	86,3
		Tainha	<10	12,00	2,75	<10	8,25	23,0
			<10	15,60	52,74	0,0	<10	68,3
			<10	9,18	86,48	0,0	432,43	528,1
		Siri	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			<10	2,55	117,11	0,0	153,15	272,8
	<10		<10	0,00	0,0	0,00	0,0	
	13	Robalo	<10	980,00	46,00	0,0	162,00	1188,0
			<10	<10	24,93	0,0	80,51	105,4
		Tainha	0,00	26,31	71,20	0,0	402,72	500,2
			92,87	9,59	77,39	0,0	173,37	353,2
			637,36	<10	112,08	0,0	483,51	1233,0
		Siri	<10	<10	<10	<10	<10	0,0
			0,00	<10	<10	0,0	<10	0,0
	Carapeba	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	
		<10	<10	17,60	0,0	46,40	64,0	
	Caranguejo	<10	4500,00	101,14	0,0	197,70	4798,8	
		830,67	120,00	51,31	0,0	351,43	1353,4	
			0,00	<10	20,80	0,0	32,00	52,8
	14	Tainha	45,56	<10	<10	0,0	86,33	131,9
			<10	2125,00	165,00	0,0	400,00	2690,0
			0,00	<10	<10	0,0	<10	0,0
		Robalo	<10	<10	<10	0,0	<10	0,0
<10			<10	152,50	0,0	475,00	627,5	
Carapeba		<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	
		96,00	<10	26,00	0,0	90,00	212,0	
Caranguejo		<10	<10	<10	0,0	<10	0,0	
		<10	7,91	26,37	0,0	62,35	96,6	
Siri		118,84	0,00	46,37	0,0	86,95	252,2	
	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0		
	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0		
		0,00	<10	<10	0,0	<10	0,0	

Tabela 39 d- Resultados das determinações de compostos fenólicos, expressos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

ZONA	PONTO	ESPÉCIE	2,4-Dimetil fenol	Fenol	2-Metil fenol	3-Metil fenol	4-Metil fenol	Fenóis Totais
Estuário de São Vicente	15	Carapeba	<10	1333,33	14,71	0,0	50,57	1398,6
			0,00	<10	13,18	0,0	70,32	83,5
			<10	<10	17,75	0,0	107,50	125,3
		Tainha	<10	<10	136,55	0,0	714,28	850,8
			0,00	<10	<10	0,0	24,63	24,6
			<10	12,00	50,00	0,0	157,50	219,5
		Siri	0,00	16,70	65,93	0,0	182,41	265,0
			<10	467,53	189,61	0,0	493,50	1150,6
			0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
		Caranguejo	<10	16,40	65,01	0,0	526,31	607,7
			<10	36,03	126,12	0,0	279,27	441,4
			<10	<10	45,04	0,0	246,24	291,3
Robalo	<10	0,00	<10	<10	<10	0,0		
	7,35	<10	135,63	0,0	390,80	533,8		
	0,00	36,78	62,06	0,0	202,29	301,1		
Baía de Santos	20	Mexilhão	<10	<10	<10	<10	0,0	
			105,00	<10	<10	0,0	77,50	182,5
Zona Marinha Adjacente	21	Mexilhão	<10	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0
			28,00	<10	<10	<10	116,00	144,0
	22	Mexilhão	415,33	118,21	143,76	0,0	638,97	1316,3
			<10	375,00	375,00	0,0	925,00	1675,0
			<10	276,59	983,21	0,0	1606,71	2866,5

4.10. Dioxinas e Furanos

As dibenzo-p-dioxinas cloradas (CDDs) e os dibenzofuranos clorados (CDFs), pertencem a duas classes relacionadas de compostos aromáticos heterocíclicos. Existem 75 possíveis compostos de dioxinas e 135 de furanos. Dentre estes isômeros, os de maior importância ambiental e toxicológica são os compostos contendo 4 átomos de cloro (tetracloro dibenzodioxinas). Esses compostos têm alto ponto de fusão apresentando-se associados a partículas em matrizes ambientais (CETESB, 1996).

O grau de toxicidade varia nas duas classes, sendo que alguns compostos são extremamente tóxicos como o 2,3,7,8,-TCDD e o 2,3,7,8,-TCDF (RICE & O'KEEFE, 1995). O 2,3,7,8,-TCDD tem se mostrado um composto embriotóxico, teratogênico e carcinogênico para animais.

Os CDDs e CDFs, em geral, são hidrofóbicos, lipofílicos e resistentes à degradação, apresentando persistência de vários meses até anos nos solos e sedimentos (USEPA, 1999 b). Apresentam a tendência de serem retidos no sedimento, acumulando-se neste compartimento e podendo ser disponibilizados por longos períodos. (KENNISH, 1997). Estes poluentes são acumulados por organismos aquáticos, podendo atingir níveis centenas ou milhares de vezes maiores do que as concentrações observadas na água e nos sedimentos (EHRlich *et al.* 1994, *apud* KENNISH, 1997).

As dioxinas podem ser formadas em processos industriais, podendo ser encontradas tanto nos produtos quanto nos efluentes. As principais fontes de dioxinas e furanos para o meio ambiente são os processos de combustão, sendo lançados diretamente na atmosfera e transportados à distância, em geral associados a partículas de poeira fina (CETESB, 1996). A deposição atmosférica é uma fonte significativa de dioxinas e furanos nos sedimentos devido, principalmente, à emissões geradas pela incineração de resíduos industriais e domésticos (USEPA, 1997 a).

São exemplos de fontes de CDDs/Fs:

Fontes industriais:

- Processos e produtos de indústria química (PCB, Pentaclorofenol.); Produção de papel e celulose; Processos metalúrgicos.

Processos térmicos:

- Fontes estáticas: Incineração de lixo doméstico; Incineração de lixo especial; Incineração de lixo hospitalar; Incineração de lodo; Procedimentos térmicos de recuperação de metais.
- Fontes difusas: Gás de escapamento de veículos; Combustível caseiro (óleo, carvão, madeira); Fumaça de cigarro; Erupção vulcânica.
- Acidentes: Incêndios de casas, armazéns, florestas, etc.

Fontes secundárias:

- Aterros, lodo de esgoto, regiões contaminadas.

Além da deposição atmosférica, outras vias de entrada mais comuns destes compostos no ambiente estuarino e marinho são os esgotos e as águas de drenagem. Estudos realizados mostram que CDDs e CDFs são amplamente distribuídos no solo, ar e sedimentos e águas naturais em concentrações de partes por trilhão, que aumentam à medida em que se aproxima de regiões industrializadas e densamente habitadas (KENNISH, 1997).

Análises de algumas amostras de ar em Cubatão revelaram concentrações de dioxinas e furanos entre 38 e 48 fg.ITEQ.m⁻³, em Vila Parisi e no Vale dos Pilões respectivamente. Estes valores foram inferiores aos encontrados na cidade de São Paulo (86 a 169 fg.ITEQ.m⁻³). Deve-se ressaltar, no entanto, que no dia anterior à coleta em Vila Parisi havia chovido, o que pode ter subestimado o resultado, em virtude do arraste das partículas em suspensão no ar e, conseqüentemente, das dioxinas e furanos associados as mesmas (CETESB, 1996). Nesse mesmo estudo, foram também analisadas amostras de deposição atmosférica destes poluentes. Os valores obtidos em Cubatão (8 pg ITEQ.m⁻² no Vale dos Pilões e 72 pg ITEQ.m⁻² dia no Vale do Mogi próximo a uma indústria de fertilizantes), são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos no centro da cidade de São Paulo (34 a 87 pg ITEQ.m⁻² dia) (CETESB, 1996).

MAHNKE *et al.* (*apud* CETESB, 1996), analisando algumas amostras de material presente em folhas depositadas na superfície do solo, observou valores elevados em Cubatão (entre 10 e 49 ng. ITEQ.kg⁻¹) quando comparado aos valores observados em Araraquara (1 a 4 ng.ITEQ.kg⁻¹) e na região serrana do Rio de Janeiro (0,4 a 2,6 ng.ITEQ.kg⁻¹).

Nos solos, os valores foram igualmente elevados (entre 11 e 341 ng.ITEQ.kg⁻¹), sendo superiores aos observados em Araraquara (0,1 a 1,0 ng.ITEQ.kg⁻¹) e na região serrana do Rio de Janeiro (0,03 a 1,8 ng ITEQ.kg⁻¹) (MAHNKE *et al.* *apud* CETESB, 1996).

Os dados acima, encontrados no solo e na vegetação naquela época, sugerem que a contaminação de dioxinas e furanos em Cubatão tinha origem industrial.

Os dados relativos aos sedimentos da Baixada Santista (tabelas 33, 34 e 35) mostraram que, de um modo geral, o estuário de Santos apresentou os maiores valores de equivalentes tóxicos totais (pontos 5 a 10) quando comparados às demais zonas. Além disso, apresentou 2,3,7,8-TCDD em 3 das 7 amostras analisadas (pontos 7, 8 e 10). No estuário de São Vicente apenas o ponto 16 apresentou o 2,3,7,8-TCDD. Conforme apontado anteriormente, a presença desta substância (2,3,7,8 TCDD), mesmo nas concentrações encontradas, suscita preocupação com relação aos possíveis efeitos ambientais da mesma devido à suas conseqüências para a biota.

Ressalta-se que os pontos 4 e 10 foram os que apresentaram os maiores valores de equivalentes tóxicos (21 e 19 ppt ITEQ total, respectivamente). No ponto 4 (rio Piaçaguera, próximo a região da Cosipa), ocorre possivelmente a acumulação destes poluentes devido a maior proximidade de fontes industriais de combustão (tabela 42).

Segundo USEPA (1993 *apud* BONN, 1997) valores nos sedimentos até 60 pg.g⁻¹ de 2,3,7,8 TCDD (peso seco) apresentam baixa probabilidade de causar efeito tóxico significativo sobre espécies de peixes sensíveis, sendo que para mamíferos e aves são estabelecidos os critérios de 2,5 e 21 pg.g⁻¹ de 2,3,7,8 TCDD (peso seco), respectivamente. Conforme pode ser observado na tabela 42, 26 % dos pontos avaliados apresentam valores de equivalentes tóxicos de 2,3,7,8 TCDD acima do critério para mamíferos, apenas o ponto 4 apresenta o valor do critério para aves e nenhum dos pontos está acima do critério para peixes.

Deve-se ressaltar que a exposição de aves e mamíferos também ocorre no ambiente terrestre, e os estudos apresentados anteriormente (CETESB, 1996; MAHNKE *et al.* *apud* CETESB, 1996) indicaram a presença de dioxinas e furanos no ar, solo e em de material presente em folhas depositadas na superfície do solo. Portanto, uma análise de risco para estes organismos deve considerar também estas vias de exposição.

Dioxinas e furanos têm sido objeto de intensa pesquisa mundial quanto aos critérios ambientais, determinação do grau de toxicidade dos diferentes congêneres e rotas de transferência entre os compartimentos (água, sedimento e comunidades) (BONN, 1998, USEPA, 1994).

As respostas biológicas e toxicológicas dos organismos marinhos e estuarinos expostos aos CDDs e CDFs são variáveis e altamente dependentes da espécie. A resposta mais comum é uma síndrome que se caracteriza pela perda progressiva de peso, alteração na reprodução e indução de numerosas enzimas. Outros impactos evidentes são a imunossupressão, o dano às funções enzimáticas, as alterações cardiovasculares e histopatológicas, o desenvolvimento de anomalias, entre outras (RICE & O'KEEFE, 1995).

Em peixes, observam-se respostas similares para a maioria das espécies expostas a dioxinas e furanos. Quanto menores os indivíduos, menores são as quantidades necessárias para induzir toxicidade, sugerindo que esta é função da massa corporal total. A toxicidade em peixes, assim como em invertebrados, é freqüentemente manifestada com o decaimento do sucesso reprodutivo (KENNISH, 1997).

Com relação a bioacumulação nos organismos, não existe legislação específica no Brasil que estabeleça um limite para o consumo humano de organismos aquáticos contaminados por dioxinas e furanos. Utilizou-se portanto, neste trabalho, o critério da agência ambiental norte-americana (USEPA, 1999 b), em que concentrações acima de 0,15 ppt TEQ total permitem o consumo de, no máximo, três refeições de 227 gramas ao mês.

Abaixo do valor de 0,15 ppt TEQ estiveram apenas as amostras de tainhas dos pontos 5 e 14 e os mexilhões do Laje de Santos (ponto 22). As oito amostras restantes estiveram acima deste critério, sendo os maiores valores observados em mexilhões e ostras do ponto 23 (4,65 e 3,41 ppt TEQ total, respectivamente). Estas amostras do ponto 23 foram coletados no casco do navio naufragado Ais Giorgis no canal de Santos. Portanto, estes organismos se encontravam praticamente inacessíveis para coleta e consumo pela população e, além disso, o maior tamanho destes organismos certamente favoreceu a bioacumulação mais intensa.

Acima de 1,2 ppt TEQ total a USEPA recomenda que não haja nenhum consumo (USEPA, 1999 b). Acima deste valor estiveram, além das duas amostras de mexilhões e ostras do ponto 23 citadas anteriormente, as amostras de siris dos pontos 3 e 5 e de mexilhões do ponto 21 (tabela 43).

Vale ressaltar que os critérios internacionais para consumo humano adotados neste estudo representam apenas um subsídio para interpretação, pois conforme mencionado anteriormente não existe limite nacional para restrição ao consumo de organismos contaminados por estas substâncias. Outros critérios existentes podem vir a ser adotados pelos órgãos de saúde na análise de risco à saúde pública, conforme estes julgarem necessário.

As determinações de dioxinas e furanos realizadas neste estudo são os primeiros resultados consolidados pela CETESB em sedimentos e organismos aquáticos na Baixada Santista. Não há, portanto, dados que permitam uma comparação e uma avaliação histórica da contaminação. A relevância destas substâncias enquanto contaminantes ambientais e, também a presença do 2,3,7,8 TCDD (forma mais tóxica entre as dioxinas e furanos), indicam a necessidade da identificação, controle e monitoramento das fontes de emissão, assim como o monitoramento dos diferentes compartimentos ambientais.

Os resultados obtidos, embora preliminares, também determinam a necessidade de que os órgãos de saúde responsáveis pelo controle sanitário avaliem o risco a que estaria exposta a população consumidora dos organismos aquáticos da região. Esta avaliação deve levar em conta outras fontes de contaminação (ar, solo e outros alimentos), que se somam à contaminação dos organismos aquáticos.

Tabela 40- Resultados das determinações de dioxinas, expressos em ng.kg^{-1} , realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista .

Zona	Ponto	2,3,7,8-TCDD*	1,2,3,7,8-PeCDD*	1,2,3,6,7,8-HxCDD*	1,2,3,4,7,8-HxCDD*	1,2,3,7,8,9-HxCDD*	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD*	OCDD*	TCDD	PeCDD	Hxcdd
Bacia do Cubatão	1 A	<0,20	0,14	0,76	<0,20	<0,20	20	150	1,3	<0,20	3,4
	2 A	<0,20	0,19	1,3	0,14	0,84	47	370	1,1	1,3	3,4
	3 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,3	23	<0,20	<0,20	<0,20
	4 A	<0,20	0,58	24	0	0	790	7400	0,27	9,3	38
Estuário de Santos	5 A	<0,20	<0,20	0	0	9,2	230	2000	0,82	1,7	0
	6 A	<0,20	<0,20	0,3	<0,20	0	87	660	<0,20	1,5	15
	7 A	1,1	0,68	6,5	0	0	120	1000	1,2	8,1	36
	8 A	2,7	<0,20	2	0	0	59	530	<0,20	1,8	12
	9 A	<0,20	<0,20	0,2	<0,20	18	6	65	<0,20	<0,20	0,71
	10 A	1,7	1,4	29	0	0	650	5200	3,3	18	120
Estuário de São Vicente	24	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	2,4	29	<0,20	<0,20	0,53
	12 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	7,7	70	0,19	<0,20	<0,20
	13 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	5,8	50	<0,20	<0,20	<0,20
	14 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	11	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
	15 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	6,3	65	<0,20	<0,20	<0,20
	16 A	0,3	2,4	0,56	0	0	5,3	53	0,38	2,3	4,2
Baía de Santos	25	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	3,9	44	<0,20	<0,20	<0,20
	26	<0,20	<0,20	1,3	<0,20	<0,20	27	190	<0,20	<0,20	5,9
	17 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,8	14	<0,20	<0,20	<0,20
	18 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	3,5	22	<0,20	<0,20	<0,20
Zona Marinha	19 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,53	2,5	<0,20	<0,20	<0,20
	20 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,7	16	<0,20	<0,20	<0,20
	21 A	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	6,4	45	<0,20	<0,20	<0,20

(*) - gêneros utilizados no cálculo dos equivalentes tóxicos totais (ITEQ)

Tabela 41- Resultados das determinações de dioxinas e furanos, expressos em ng.kg⁻¹, realizados em amostras de sedimento coletadas na Baixada Santista .

Zona	Ponto	2,3,7,8-TCDF*	1,2,3,7,8-PeCDF*	2,3,4,7,8-PeCDF*	1,2,3,4,7,8-HxCDF*	1,2,3,6,7,8-HxCDF*	2,3,4,6,7,8-HxCDF*	1,2,3,7,8,9-HxCDF*	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF*	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF*	OCDF*	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF
Bacia do Cubatão	1 A	0,68	0,18	0,31	< 0,2	0,25	0,52	0,13	2,8	< 0,2	5,2	0,65	4,4	2,4	4,8
	2 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,44	0,19	0,42	0,11	3,8	0,39	11	0,41	2,6	4,1	6,1
	3 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,5	N.D	8,8	0,42	< 0,2	0	1,6
	4 A	1,8	1,1	< 0,2	0,0	6,1	< 0,2	< 0,2	130	0,0	470	7,3	10	0,0	370
Estuário de Santos	5 A	1,9	1,1	0,0	2,8	2,8	0,0	< 0,2	38	0,0	140	4,2	3,5	28	90
	6 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,0	1,4	0,0	< 0,2	19	0,0	70	0,32	1,2	0,0	46
	7 A	0,88	0,40	0,0	0,0	2,0	< 0,2	< 0,2	17	0,0	47	1,3	5,9	0,0	43
	8 A	0,65	0,50	0,0	0,0	0,88	< 0,2	< 0,2	7,4	< 0,2	18	1,1	2,7	0,0	13
	9 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,4	< 0,2	6,9	0,23	< 0,2	0,0	3,5
	10 A	1,4	2,3	0,0	0,0	5,2	< 0,2	< 0,2	98	0,0	250	4,0	13	0,0	220
Estuário de São Vicente	24	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,50	< 0,2	0,65	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
	12 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,2	< 0,2	4,4	5,6	< 0,2	< 0,2	5,1
	13 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,77	N.D	2,9	< 0,2	< 0,2	< 0,2	2,2
	14 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,7	< 0,2	5,4	1,8	< 0,2	< 0,2	4,1
	15 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,92	< 0,2	4,9	1,7	< 0,2	< 0,2	3,0
	16 A	0,13	0,59	0,0	1,7	0,76	0,0	< 0,2	2,8	< 0,2	6,5	0,62	1,6	150	2,3
	25	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Baía de Santos	26	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,0	1,1	0,0	< 0,2	10	0,0	38	< 0,2	< 0,2	6,0	14
	17 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,32	< 0,2	1,3	1,1	< 0,2	< 0,2	2,2
	18 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	2,9	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,8
	19 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,17	N.D	0,72	< 0,2	< 0,2	0,0	0,3
Zona Marinha	20 A	0	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Zona Marinha	21 A	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,0	< 0,2	3,2	1,4	< 0,2	< 0,2	3,0

(*) - congêneres utilizados no cálculo dos equivalentes tóxicos totais (ITEQ)

Tabela 42- Totais de equivalentes tóxicos de dioxinas e furanos em sedimentos da Baixada Santista.

Zona	Ponto	Equivalentes Tóxicos
Bacia do Cubatão	1 A	0,85
	2 A	1,3
	3 A	0,06
	4 A	21
Estuário de Santos	5 A	6,5
	6 A	2,2
	7 A	4,9
	8 A	4,3
	9 A	2,0
	10 A	19
Estuário de São Vicente	24	0,06
	12 A	0,16
	13 A	0,12
	14 A	0,13
	15 A	0,14
	16 A	3,5
	25	0,08
Baía de Santos	26	0,93
	17 A	0,04
	18 A	0,06
	19 A	0,01
Zona Marinha	20 A	0,03
	21 A	0,12

A= réplica

Tabela 43 a- Resultados das determinações de dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista.

Ponto 3 - Baía do Cubatão	Siri	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,05	1,00	0,050
1,2,3,7,8-PeCDD	0,41	1,00	0,414
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,60	0,10	0,360
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,36	0,10	0,0360
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,47	0,10	0,047
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,91	0,01	0,0791
OCDD	25,18	0,0001	0,00252
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,68	0,10	0,068
1,2,3,7,8-PeCDF	0,32	0,05	0,016
2,3,4,7,8-PeCDF	0,29	0,50	0,144
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,43	0,10	0,043
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,42	0,10	0,142
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,18	0,10	0,0180
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3,60	0,01	0,0360
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04	0,01	0,0004
OCDF	1,21	0,0001	0,00012
		TEQ TOTAL	1,456

Ponto 5 - Estuário de Santos	Siri	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,15	1,00	0,15
1,2,3,7,8-PeCDD	0,47	1,00	0,47
1,2,3,6,7,8-HxCDD	3,42	0,10	0,342
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,32	0,10	0,032
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10,07	0,01	0,1007
OCDD	37,77	0,0001	0,003777
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	1,13	0,10	0,113
1,2,3,7,8-PeCDF	0,23	0,05	0,0117
2,3,4,7,8-PeCDF	0,45	0,50	0,225
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,50	0,10	0,050
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,01	0,10	0,101
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,47	0,10	0,047
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,88	0,01	0,0288
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	0,00	0,0001	0,0
		TEQ TOTAL	1,67

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

TEQ: Equivalente Tóxico

Tabela 43 b- Resultados das determinações de Dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Ponto 8 - Estuário de Santos	Siri	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,24	1,00	0,240
1,2,3,7,8-PeCDD	0,24	1,00	0,240
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,77	0,10	0,077
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,21	0,10	0,021
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,97	0,01	0,0197
OCDD	7,43	0,0001	0,00074
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	1,18	0,10	0,118
1,2,3,7,8-PeCDF	0,15	0,05	0,0076
2,3,4,7,8-PeCDF	0,36	0,50	0,180
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,14	0,10	0,014
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,36	0,10	0,036
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,16	0,10	0,016
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,43	0,01	0,0043
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	0,36	0,0001	0,000036
		TEQ TOTAL	0,97

Ponto 14 - Estuário de São Vicente	Siri	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,08	1,00	0,08
1,2,3,7,8-PeCDD	0,23	1,00	0,23
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,61	0,10	0,061
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,14	0,10	0,014
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,15	0,10	0,015
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,10	0,01	0,0110
OCDD	6,46	0,0001	0,000646
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,51	0,10	0,051
1,2,3,7,8-PeCDF	0,11	0,05	0,0055
2,3,4,7,8-PeCDF	0,15	0,50	0,077
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,10	0,10	0,010
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,16	0,10	0,016
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,05	0,10	0,005
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,23	0,01	0,0023
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	0,30	0,0001	0,00003
		TEQ TOTAL	0,579

TEF: Fator de Equivalência Tóxica
TEQ: Equivalente Tóxico

Tabela 43 c- Resultados das determinações de Dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Ponto 22 - Zona Marinha Adjacente	Mexilhão		
	Peso Úmido (pg/g)	TEF	TEQ
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,00	1,00	0,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,00	1,00	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,26	0,01	0,0026
OCDD	2,08	0,0001	0,0002
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	0,05	0,0
2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	0,50	0,0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,00	0,01	0,0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	1,05	0,0001	0,000105
		TEQ TOTAL	0,00290

Ponto 23 - Estuário de Santos	Ostra		
	Peso Úmido (pg/g)	TEF	TEQ
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,40	1,00	0,40
1,2,3,7,8-PeCDD	1,10	1,00	1,10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6,20	0,10	0,620
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,88	0,10	0,088
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,74	0,10	0,1740
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	38,00	0,01	0,38
OCDD	186,00	0,0001	0,0186
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	2,00	0,10	0,20
1,2,3,7,8-PeCDF	0,30	0,05	0,015
2,3,4,7,8-PeCDF	0,52	0,50	0,26
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,40	0,10	0,040
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,34	0,10	0,034
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,40	0,10	0,040
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4,20	0,01	0,042
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,26	0,01	0,0026
OCDF	10,00	0,0001	0,0010
		TEQ TOTAL	3,415

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

TEQ: Equivalente Tóxico

Tabela 43 d- Resultados das determinações de Dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Ponto 4 - Baía do Cubatão	Tainha	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,0	1,0	0,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,10	1,0	0,10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,16	0,10	0,016
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,24	0,01	0,0024
OCDD	2,16	0,0001	0,000216
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8-PeCDF	0,07	0,05	0,0035
2,3,4,7,8-PeCDF	0,086	0,50	0,043
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,08	0,01	0,0008
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	0,29	0,0001	0,000029
		TEQ TOTAL	0,164

Ponto 5 - Estuário de Santos	Tainha	TEF	TEQ
	Peso Úmido (pg/g)		
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,00	1,00	0,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,00	1,00	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,00	0,01	0,0
OCDD	0,55	0,0001	0,000055
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	0,05	0,00
2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	0,50	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,00	0,01	0,00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,00
OCDF	0,00	0,0001	0,00
		TEQ TOTAL	0,000055

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

TEQ: Equivalente Tóxico

Tabela 43 e- Resultados das determinações de Dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Ponto 14 - Estuário de São Vicente	Tainha		
	Peso Úmido (pg/g)	TEF	TEQ
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,00	1,00	0,00
1,2,3,7,8-PeCDD	0,00	1,00	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,00
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,00	0,01	0,00
OCDD	0,00	0,0001	0,00
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	0,05	0,00
2,3,4,7,8-PeCDF	0,00	0,50	0,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,00	0,01	0,00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,00
OCDF	0,00	0,0001	0,00
		TEQ TOTAL	0,00

Ponto 23 - Estuário de Santos	Mexilhão		
	Peso Úmido (pg/g)	TEF	TEQ
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	1,02	1,00	1,02
1,2,3,7,8-PeCDD	1,68	1,00	1,68
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5,71	0,10	0,5706
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,84	0,10	0,0841
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,17	0,10	0,1171
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	14,11	0,01	0,1411
OCDD	39,04	0,0001	0,0039
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	4,80	0,10	0,480
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	0,05	0,0
2,3,4,7,8-PeCDF	1,08	0,50	0,54
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,08	0,01	0,0108
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	1,62	0,0001	0,00016
		TEQ TOTAL	4,652

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

TEQ: Equivalente Tóxico

Tabela 43 f- Resultados das determinações de Dioxinas e furanos, expressos em pg.g^{-1} e equivalentes tóxicos, realizados em amostras de organismos coletadas na Baixada Santista (continuação).

Ponto 21 - Zona Marinha Adjacente	Mexilhão		
	Peso Úmido (pg/g)	TEF	TEQ
Dioxinas			
2,3,7,8-TCDD	0,74	1,00	0,74
1,2,3,7,8-PeCDD	0,00	1,00	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,66	0,10	0,066
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,20	0,01	0,042
OCDD	20,00	0,0001	0,002
Furanos			
2,3,7,8-TCDF	2,80	0,10	0,28
1,2,3,7,8-PeCDF	0,00	0,05	0,00
2,3,4,7,8-PeCDF	0,40	0,50	0,20
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,00	0,10	0,0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,62	0,01	0,0062
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,00	0,01	0,0
OCDF	1,40	0,0001	0,00014
		TEQ TOTAL	1,336

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

TEQ: Equivalente Tóxico

4.11. Outros poluentes

O presente levantamento da contaminação ambiental do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente também pesquisou a presença de pesticidas organofosforados (Dimetoato, Disulfoton, Famphur, Forate, Malation, Metilparation, Paration), herbicidas (2,4 D; 2,4,5 T; 2,4,5 TP) e outros pesticidas (Carbamatos, Sulfotep, Tributilestanho - TBT, Tiozanim). Entretanto, tais compostos não foram encontrados nas águas, sedimentos ou organismos da região de estudo.

O TBT, um composto orgânico à base de estanho, utilizado na pintura de casco das embarcações por apresentar efeito altamente nocivo aos organismos incrustantes, constitui uma preocupação em áreas portuárias e de indústria naval, mas não foi detectado em nenhuma das amostras de água, sedimentos ou organismos aquáticos, o que sugere que tais atividades não devem estar causando efeito de contaminação nos compartimentos avaliados.

Com relação às determinações de Fluoreto na água, as concentrações variaram de $0,18$ a $0,65 \text{ mg.L}^{-1}$ nos pontos amostrados (Tabela 44). Os maiores valores, acima de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foram verificados tanto nas áreas industrializadas como naquelas mais afastadas como é o caso da baía de Santos (pontos 18, 19 e 20). Não existe critério nacional para este composto no CONAMA/20 (1986). De acordo com CHAPMAN (1992) os valores naturais de fluoreto nas águas podem variar de $0,05$ a 100 mg.L^{-1} , embora na maioria das situações fiquem abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. A maior preocupação com relação às concentrações de fluoreto na água dizem respeito à água de consumo humano, a qual não deve exceder $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, fato não registrado neste estudo.

Tabela 44 - Concentrações de fluoreto na água (mg.L⁻¹).

Zona	Ponto	Concentração mg.L⁻¹
Bacia do Cubatão	1	0,23
	2	0,18
	3	0,23
	4	0,35
Estuário de Santos	5	0,52
	6	0,44
	7	0,65
	8	0,65
	9	0,45
	10	0,61
Estuário de São Vicente	11	0,62
	12	0,43
	13	0,27
	14	0,57
	15	0,56
	16	0,44
Baía de Santos	17	0,43
	18	0,65
	19	0,65
	20	0,64
Zona Marinha Adjacente	21	0,36
	22	0,47

Tendo em vista os resultados obtidos, estes compostos não constituem contaminantes prioritários para o ambiente aquático, na região da Baixada Santista. Ações específicas de controle e monitoramento podem vir a ser necessárias devido a grande diversidade de atividades desenvolvidas na região.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Considerando-se os resultados deste estudo, os dados históricos de contaminação e aqueles gerados pelo monitoramento dos efluentes líquidos industriais e domésticos da CETESB na Baixada Santista, são apresentadas a seguir as considerações finais e recomendações, produzidas nesta fase preliminar da pesquisa:

5.1 - Quanto ao comportamento genérico de poluentes no ambiente aquático

- As substâncias químicas entram no sistema estuarino de Santos e São Vicente e na zona marinha adjacente por seis formas principais:
 1. através da água de escoamento superficial.
 2. pelo lançamento de efluentes líquidos industriais, portuários e domésticos.
 3. por vazamentos e acidentes ambientais;
 4. por deposição atmosférica de poluentes.
 5. pela disposição inadequada de resíduos sólidos domésticos e industriais em diversos locais das bacias de contribuição, contaminando as águas superficiais e subterrâneas.
 6. através do lançamento de sedimentos contaminados resultante da atividade de dragagem nos canais portuários.
- As substâncias, orgânicas e inorgânicas, afetam em maior ou menor grau a qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos da região em função de:
 1. origem e localização da(s) fonte(s) de poluição;
 2. fluxo e concentração dos poluentes;
 3. formas de entrada e transporte no sistema hídrico;
 4. suas características químicas e ecotoxicológicas; e
 5. seu comportamento e persistência na água, nos sedimentos e na cadeia alimentar.
- O pólo industrial de Cubatão representa a principal fonte de poluentes químicos para os rios de Cubatão, sistema estuarino, baía de Santos e para o ambiente marinho adjacente, pela diversidade e quantidade de substâncias emitidas atualmente e pela contaminação pretérita (passivo ambiental).
- A redução da emissão de alguns dos poluentes industriais (metais pesados e carga orgânica) para o ambiente aquático na Baixada Santista, a partir de meados da década de oitenta, foi resultante principalmente de:
 1. implantação de sistemas de controle da poluição exigidos pela CETESB;
 2. desativação de plantas industriais por obsolescência, questões de natureza econômica ou por problemas de poluição;
 3. modernização tecnológica;
 4. aumento do nível de recirculação da água utilizada no processo produtivo.

5.2 – Quanto a cada grupo de poluentes ou a poluentes específicos

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a necessidade de se elaborar um plano de ação que estabeleça prioridades no levantamento das fontes de poluição. Isto porque, para alguns dos poluentes que serão discutidos a seguir, não foi possível estabelecer todas as fontes de poluição e se as eventuais contribuições são resultantes de atividades recentes ou decorrentes da presença de um passivo ambiental. Além da identificação das fontes é importante que os dados qualitativos dos poluentes sejam complementados com avaliações quantitativas.

De um modo geral, vale lembrar que, além das fontes industriais, os terminais portuários e as áreas contaminadas contribuem para o quadro de poluição do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Essa contribuição é muitas vezes de caráter difuso, dificultando um levantamento das respectivas responsabilidades.

Para alguns dos poluentes encontrados deverá, também, ser determinada a necessidade de monitoramento, definindo-se então as prioridades e a periodicidade da avaliação.

• **ARSÊNIO**

1. O arsênio está presente em sedimentos do sistema estuarino e marinho com uma distribuição difusa, concentrando-se próximo às fontes industriais, locais de deposição de material dragado e do lixão da Alemoa.
2. Os valores encontrados são bastante inferiores aos observados em outros estuários de regiões industrializadas.
3. As concentrações de arsênio dão a indicação da ocorrência de provável efeito adverso à biota nos rios Piaçaguera, Perequê, e Cubatão, no estuário de Santos e na baía de Santos.

• **CÁDMIO**

1. O cádmio está amplamente difundido nos ecossistemas costeiros estudados, concentrando-se próximo às áreas industriais e em rios contribuintes do estuário de São Vicente.
2. A presença deste metal nos sedimentos indica uma manutenção das concentrações encontradas em anos anteriores nos rios de Cubatão e parte do estuário de Santos.
3. Os níveis de cádmio no sedimento apresentam-se em concentrações com possibilidade de causar efeito tóxico à biota.
4. Foi observada uma redução da contaminação dos peixes nos rios de Cubatão e dos peixes e siris no estuário de Santos, em comparação a 1990, estando todas as amostras abaixo do limite para consumo humano.

• **CHUMBO**

1. Os dados obtidos para as águas doces superficiais indicam uma aparente estabilidade deste contaminante em relação a estudos anteriores, estando abaixo do limites do CONAMA.
2. Constata-se que a contaminação por chumbo está relacionada a fontes industriais de Cubatão e apresenta maiores concentrações na região da Cosipa, com presença de contaminação por esse metal, também, nas proximidades da Dow Química, outra fonte provável do poluente.

3. O estuário de São Vicente e o ambiente marinho, com exceção do local sob influência dos sedimentos contaminados na Ilha da Moela, apresentam, de um modo geral, valores inferiores às concentrações com possibilidade de causar efeito tóxico à biota.
4. O valor do metal na biota aquática apresenta uma redução em peixes e siris dos rios de Cubatão e no estuário de Santos em relação a 1990, estando todos os valores observados abaixo dos limites máximos para consumo humano.

- **COBRE**

1. O cobre apresentou, em relação aos levantamentos anteriores, uma aparente redução de seus níveis nas águas e nos peixes e, de forma oposta, concentrações maiores nos siris do estuário de São Vicente e rios de Cubatão.
2. Os locais mais que apresentam as maiores concentrações de cobre no sedimento são os pontos 5 (bacia de evolução da Cosipa) e 8 (rio Santo Amaro).
3. Nos organismos foi observada uma redução dos valores médios em peixes dos rios de Cubatão e dos estuários de Santos e São Vicente, e um aumento nos siris dos rios de Cubatão e do estuário de São Vicente, havendo amostras de siris acima do limite para consumo humano no rio Piaçaguera.

- **CROMO**

1. O cromo apresentou maiores concentrações nos rios Cubatão e Perequê e bacia de evolução da Cosipa onde chega a ultrapassar no sedimento o limiar de provável efeito tóxico à biota.
2. Observou-se um aumento da contaminação dos organismos aquáticos em relação ao estudo de 1979, apesar de nenhuma amostra ter ultrapassado o limite para consumo humano.

- **MANGANÊS**

1. Não existem dados históricos de determinação de manganês em organismos e sedimentos da região, o que impede uma análise temporal.
2. Os maiores níveis de manganês no sedimento foram observados na área de influência da Cosipa, sendo que os valores encontrados em outros locais indicam não haver problemas para o ecossistema aquático.

- **MERCÚRIO**

1. Dados sobre os valores de mercúrio na água realizados em estudos anteriores, provavelmente encerram erros oriundos de interferentes e limitações analíticas, não sendo possível avaliar o comportamento histórico deste poluente nas águas.
2. O mercúrio apresentou-se distribuído nos sedimentos em toda a área de estudo, sendo que a comparação dos níveis atuais de mercúrio nos sedimentos com os encontrados em trabalhos anteriores indicam uma redução nos rios de Cubatão e no estuário de Santos.
3. O mercúrio nos sedimentos do estuário de Santos e de rios contribuintes do estuário de São Vicente ocorre em níveis de concentração capazes de causar efeitos tóxicos à biota aquática.
4. Os organismos aquáticos em termos gerais apresentaram uma redução dos valores médios em comparação a estudos anteriores, principalmente aos obtidos em 1981. Os resultados deste estudo indicaram uma grande amplitude de variação, sendo que algumas amostras

apresentaram concentrações mais elevadas, no entanto nenhuma delas com concentrações acima do limite para consumo humano .

- **NÍQUEL**

1. As concentrações de níquel nos sedimentos dos rios do estuário de São Vicente indicam a necessidade de verificação de fontes, por se encontrarem na faixa de concentrações com possibilidade de causar efeito tóxico à biota.
2. Há uma indicação de aumento dos níveis de níquel nos sedimentos dos rios de Cubatão e porção superior do estuário de Santos, no período 1989/1999, com valores superiores às concentrações capazes de causar efeito tóxico à biota.
3. Este comportamento foi acompanhado por um aumento das concentrações de níquel em siris do rio Cubatão, já se observando amostras acima do limite recomendável para consumo humano.

Recomendações:

1. Os órgãos de saúde devem realizar uma avaliação de risco à saúde das populações locais que consomem com maior frequência os siris da região.

- **ZINCO**

1. Os sedimentos no ambiente marinho e nos rios em Cubatão apresentam valores que não causam efeito tóxico à biota aquática, cujas concentrações podem ser considerados como decorrentes da constituição da matriz mineral.
2. Na porção superior do estuário de Santos (Cosipa) e no rio Santo Amaro, observaram-se concentrações nos sedimentos que exigem medidas de controle, uma vez que são capazes de provocar efeitos tóxicos à biota aquática.
3. Em termos gerais, no período entre 1979 e 1999, com exceção da área da Cosipa não foi observado um incremento deste metal nos sedimentos da região.
4. Determinações de zinco em organismos indicaram uma manutenção dos valores médios em peixes, siris e mexilhões em relação a estudos anteriores, havendo valores mais elevados em ostras e caranguejos, com amostras superando os limites recomendáveis para o consumo humano.

Recomendações:

1. Os órgãos de saúde devem realizar uma avaliação de risco à saúde das populações locais que consomem com maior frequência as ostras e caranguejos da região.

- **SOLVENTES AROMÁTICOS**

1. Os solventes aromáticos não foram detectados nas amostras de água, com exceção do benzeno encontrado em apenas uma amostra proveniente do rio Cubatão (ponto 3), com valor acima do limite estabelecido pelo CONAMA/86.
2. O tolueno foi encontrado em 70% das amostras de sedimentos e o benzeno em menor frequência. As maiores concentrações foram observadas na região da Cosipa, no entanto, não existem critérios de efeito tóxico destes poluentes à biota

Recomendações:

1. Estabelecer padrões de lançamento de BETX em efluentes líquidos, hoje inexistentes na legislação estadual ou federal.
2. Aperfeiçoar as medidas de prevenção de vazamentos de óleo e derivados de petróleo.

- **SOLVENTES HALOGENADOS**

1. O clorofórmio só foi encontrado na água dos pontos 2 e 4 (rios Perequê e Piaçaguera), em concentrações elevadas, atingindo até dez vezes o limite estabelecido pelo Canadá para ambientes de água doce no rio Piaçaguera.
2. Os maiores níveis de clorofórmio nos sedimentos foram encontrados no estuário de São Vicente, indicando uma contaminação por esta substância decorrente de depósitos de compostos organoclorados existentes naquela região.
3. Quanto aos demais solventes halogenados, nenhum foi detectado na água. Nos sedimentos observaram-se valores mais elevados de 1,2 diclorobenzeno e 1,3 diclorobenzeno na saída do estuário de Santos e no rio Santo Amaro.

Recomendações:

1. Reavaliar as fontes de clorofórmio no estuário de São Vicente, nos rios Piaçaguera e Perequê e no rio Santo Amaro.

- **HEXACLOROBENZENO E OUTROS ORGANOCORADOS AROMÁTICOS**

1. O hexaclorobenzeno não foi detectado nas amostras de água. Nos sedimentos o HCB, 1,2-diclorobenzeno e 1,3 -diclorobenzeno foram detectados em 18 %, 48% e 46 % das amostras, respectivamente. Não existem critérios para avaliação de efeito tóxico à biota para estes compostos.
2. Os compostos 2-cloronaftaleno, tetraclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, hexaclorobutadieno, hexaclorociclopentadieno e 1,2,4-triclorobenzeno não foram detectados nos ambientes aquáticos estudados.
3. O valor máximo de hexaclorobenzeno nos sedimentos foi verificado no ponto 2 (rio Perequê) localizado nas proximidades de duas unidades da indústria Rhodia.
4. As concentrações de hexaclorobenzeno nos ambientes avaliados da Baixada Santista indicam uma redução dos níveis de contaminação nos compartimentos água, sedimentos e biota, ao longo dos últimos dez anos no rio Cubatão e estuário de Santos.
5. Ao contrário de 1989, quando cerca de 74% das amostras de musculatura de peixes e 71% das amostras de siris apresentaram contaminação por hexaclorobenzeno, no atual levantamento a maior parte das amostras estiveram abaixo do limite de detecção do método analítico, sendo o hexaclorobenzeno detectado em apenas 2,5% das amostras de peixes e 6% das amostras de siris, o que indica uma redução do poluente no ecossistema aquático da região.
6. A redução dos níveis de contaminação por estes poluentes deve-se, provavelmente, aos projetos de remediação implantados nessas áreas contaminadas. No entanto, o risco potencial de poluição por organoclorados permanece em razão do armazenamento provisório de grandes quantidades desses resíduos na estação de espera (depósito provisório de resíduos

situados no “km 67”) em São Vicente e na Usina Química de Cubatão, à margem esquerda do rio Perequê.

7. Estes poluentes também estão presentes em locais contaminados por resíduos da Rhodia no lixão de Pilões (a montante da principal captação de água da Baixada Santista) e na região do parque ecológico do Perequê, que ainda não tiveram concluídos seus projetos de remediação, trazendo riscos potenciais à saúde pública e ao ambiente.

Recomendações:

1. Remover todos os resíduos organoclorados armazenados provisoriamente na região e proceder o seu tratamento e a destinação final adequada.
2. Em função da captação de água próxima ao lixão de Pilões, devem-se implantar medidas que reduzam o risco de contaminação por organoclorados nos mananciais de água e promovam a recuperação do local.
3. Os resíduos estocados na estação de espera (depósito provisório de resíduos situados no “km 67”) e na Usina Química de Cubatão, precisam ser devidamente removidos, tratados e destinados a um local adequado.
4. A contaminação dos sedimentos da região do rio Perequê requer a implantação de medidas para seu controle ou remediação.

- **PESTICIDAS ORGANOCLORADOS**

1. Analisando-se dados anteriores verifica-se que, em termos gerais, os pesticidas organoclorados apresentam uma indicação de diminuição nos compartimentos água e sedimento, já não sendo mais significativa a sua acumulação pela biota.
2. A contaminação por BHC (principalmente os isômeros alfa e gama) vem decaindo nos últimos anos, mas ainda apresenta níveis elevados nos sedimentos de alguns dos pontos estudados (principalmente no rio Santo Amaro e ilha da Moela), causando sua bioacumulação nos organismos aquáticos.
3. O endossulfan B encontra-se em níveis elevados nas águas dos rios em Cubatão, indicando uma possível fonte ainda presente na região.

Recomendações:

1. Proceder à identificação das fontes do BHC encontrado no sedimento do rio Santo Amaro e nas proximidades da ilha da Moela e propor eventuais medidas corretivas.
2. Investigar uma possível fonte de endossulfan B nas águas dos rios Cubatão, Perequê e Piaçaguera e propor eventuais medidas corretivas.

- **BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs)**

1. As concentrações de bifenilas policloradas na Baixada Santista, sugerem uma contribuição difusa desses poluentes para o meio aquático, ocorrendo em todos os pontos avaliados, com níveis de concentração nos sedimentos acima do limite que causa efeito tóxico à biota na região da saída do emissário submarino de Santos, no rio Cubatão e na região da Cosipa.
2. A contribuição atmosférica é, possivelmente, uma importante via de entrada de PCBs na região, além de outras fontes difusas tais como as águas de escoamento superficial.
3. Verifica-se acumulação de PCBs em alguns organismos coletados no estuário de Santos, especialmente aqueles que são sésseis e filtradores (ostras e mexilhões), ocorrendo alguns valores acima do critério para consumo humano.

Recomendações:

1. Dada a persistência dessa classe de compostos no ambiente, recomenda-se elaborar um plano para avaliação das fontes potenciais de PCBs no ambiente aquático da Baixada Santista (especialmente as fontes de poluição atmosférica).
2. Os órgãos de saúde devem realizar uma avaliação de risco à saúde das populações locais que consomem os organismos da região.

- **HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – PAHs**

1. Os PAHs, especialmente o benzo(a)pireno, encontram-se em concentrações extremamente elevadas nos sedimentos do canal da Cosipa, comprometendo a qualidade ambiental deste local e expondo os organismos aquáticos à contaminação por estes poluentes. Os níveis de PAHs encontrados (109.200 a 733.700 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ peso seco) no sedimento do canal da Cosipa (ponto 5) são muito superiores àqueles determinados em ambientes considerados poluídos em outras regiões do mundo.

2. No Canal de Bertoga (ponto 7) os níveis de PAHs totais só são inferiores aos da região da Cosipa. Esta contaminação é, provavelmente, decorrente da exportação de material particulado suspenso oriundo da bacia de evolução da Cosipa.
3. A presença destes compostos na ilha da Moela está provavelmente relacionada ao lançamento de sedimentos contaminados resultantes de dragagens para a manutenção dos canais portuários. A concentração dos diferentes PAHs, exceto o acenafteno, em uma das réplicas de sedimento, foi bastante elevada, encontrando-se acima dos níveis que causam efeito tóxico severo à biota, fato que só foi verificado em algumas réplicas da bacia de evolução da Cosipa.
4. Na ponta do Itaipú (ponto 19), local utilizado até 1974 para descarte de material dragado do canal de Santos, foram encontrados pireno, fluoranteno, fenantreno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, antraceno e acenaftileno nos sedimentos em concentrações que causam efeito tóxico à biota. Tal fato revela a persistência desses compostos em áreas utilizadas para descarte de material dragado contaminado.
5. No rio Casqueiro (ponto 10), observa-se, também, a acumulação de diversos PAHs, cuja origem pode estar relacionada ao lixão da Alemoa e/ou à contribuição de sedimentos provenientes do estuário de Santos, cabendo assim um estudo para confirmar esta hipótese.
6. A presença de marinas e embarcações no rio Santo Amaro (ponto 8), fontes potenciais de óleos e outros combustíveis para o ambiente aquático, podem ser também responsáveis pela presença desses compostos aromáticos (acenafteno e acenaftileno) naquela região.
7. No estuário de São Vicente foram encontrados os menores valores, todos inferiores aos níveis que causam efeito tóxico à biota, sendo que nos pontos 24 e 25 estes compostos não foram detectados.
8. Dentre os PAHs avaliados neste estudo o benzo(a)pireno apresentou acumulação acima do critério para consumo humano em ostras do estuário de Santos (ponto 6) e em mexilhões do ponto 22 (laje de Santos). Nas ostras analisadas do ponto 6 também foram encontradas concentrações de dibenzo(a)antraceno acima do limite para consumo humano. Ambos são compostos de alto potencial carcinogênico. Em termos gerais os PAHs apresentaram baixa bioacumulação nas amostras analisadas, mas os valores de naftaleno indicam que este composto apresenta maior biodisponibilidade que os demais.

Recomendações:

1. Com base nas considerações acima fica evidente que, devido as altas concentrações de compostos que provocam efeitos tóxicos e carcinogênicos presentes nos sedimentos da bacia de evolução da Cosipa e a persistência desses compostos, recomenda-se que não haja disposição em região costeira ou oceânica de material dragado deste local, visto que ações pregressas de descarte já alteraram significativamente áreas utilizadas para este fim (ponta de Itaipú e ilha da Moela).
2. Deverão ser estudadas alternativas de disposição final e/ou tratamento do material dragado de acordo com seu grau de risco para o ambiente. Esta análise deve se basear em uma avaliação mais detalhada da extensão e distribuição da contaminação dos sedimentos na

região da Cosipa, estudo já realizado pela indústria e que se encontra em fase final de análise pela CETESB.

3. Avaliar e controlar as fontes industriais de poluição hídrica e atmosférica de PAHs na região da Baixada Santista.
4. Reavaliar as concentrações de benzo(a)pireno nos organismos filtradores existentes na laje de Santos uma vez que esta região não apresenta fontes potenciais deste poluente.
5. Os órgãos de saúde devem realizar uma avaliação de risco à saúde das populações locais que consomem com maior frequência os organismos da região.

• **COMPOSTOS FENÓLICOS**

1. Os compostos fenólicos na água, presentes na região no estudo de 1989, não foram detectados no presente trabalho.
2. Dentre os 16 compostos fenólicos determinados, apenas seis foram encontrados nas amostras de sedimentos e os resultados obtidos indicam uma concentração significativa destes poluentes na bacia de evolução do canal da Cosipa, especialmente o fenol, 3-metilfenol, 4-metilfenol e 2,4 dimetilfenol.
3. Além de estarem presentes em efluentes industriais, os compostos fenólicos também estão associados aos esgotos domésticos, observando-se sua presença no sedimento da zona de diluição do emissário submarino de Santos e à depósitos de lixo (lixão da Alemoa, ponto 10).
4. Dos cinco compostos fenólicos encontrados em organismos aquáticos, três não possuem critérios estabelecidos para consumo humano (2-metilfenol, 3-metilfenol e 4-metilfenol). Quanto ao fenol e 2,4 dimetilfenol encontrados nos organismos, estes ocorrem em níveis inferiores aos critérios estabelecidos para o consumo humano. Os demais compostos fenólicos não foram detectados.

Recomendações:

1. Intensificar o controle das fontes potenciais destes contaminantes, especialmente as fontes industriais que possuem grande potencial de emissão, como é o caso da Cosipa.
2. Esse monitoramento periódico dos efluentes das principais fontes potenciais e no ambiente aquático, deverá priorizar a determinação de toda a classe de compostos fenólicos associados à processos industriais, que incluem tanto o fenol quanto os fenóis substituídos.

• **DIOXINAS E FURANOS**

1. Este foi o primeiro estudo de avaliação de dioxinas e furanos realizado pela CETESB em ambientes aquáticos, sendo esta uma avaliação preliminar que necessitará um aprofundamento. Devido ao alto custo das análises destes compostos foram priorizadas 23 amostras de sedimento e 11 de organismos.

2. Os dados relativos aos sedimentos da Baixada Santista mostraram que, de um modo geral, o estuário de Santos apresentou os maiores valores de equivalentes tóxicos totais quando comparados às demais zonas estudadas. Ressalta-se que os pontos 4 (rio Piaçaguera) e 10 (lixão da Alemoa) foram os que apresentaram os maiores valores de equivalentes. A acumulação destes poluentes é provavelmente devida à proximidade de fontes de combustão.
3. Com relação ao risco de efeito carcinogênico para animais, 26 % dos pontos avaliados apresentam valores acima do critério de risco para mamíferos, apenas o ponto 4 apresenta o valor do critério para aves e nenhum dos pontos está acima do critério para peixes.
4. Os valores observados na biota aquática sobretudo em siris, mexilhões e ostras indicam a necessidade de um estudo mais detalhado da contaminação, devido ao fato do número reduzido de amostras. No entanto deve-se ressaltar que os valores obtidos indicam a restrição de consumo de alguns organismos da região.

Recomendações:

1. Elaborar um plano específico para a identificação e o controle das fontes de dioxinas e furanos, incluindo o monitoramento destes contaminantes no ar e no ambiente aquático.
2. Realizar uma melhor caracterização da contaminação dos organismos aquáticos por dioxinas e furanos e uma análise de risco à saúde da população consumidora destes organismos pelos órgãos responsáveis pelo controle sanitário, os quais devem considerar também outras vias de exposição.

• OUTROS POLUENTES

Os pesticidas organofosforados (Dimetoato, Disulfoton, Famphur, Forate, Malation, Metilparation e Paration), os inseticidas carbamatos e Sulfotep, o nematocida Tionazim, e o anti-incrustante TBT, à base de estanho, não foram encontrados nos ambientes aquáticos da Baixada Santista, dispensando ações específicas de controle bem como a necessidade de seu monitoramento, enquanto não ocorrerem fatos que impliquem em poluição por estas substâncias.

Com relação ao fluoreto, este foi detectado nas águas de toda a região estudada. Apesar de não terem sido encontrados critérios para proteção à vida aquática, as concentrações observadas não apresentam risco ao consumo humano, segundo o critério para ingestão de água doce.

5.3 - Quanto aos compartimentos avaliados

- **ÁGUAS**

1. As amostras de águas indicam uma redução dos níveis de concentração de cobre, hexaclorobenzeno e BHC presentes na fase solúvel, quando comparados a estudos anteriores (CETESB, 1990). Para o chumbo, cádmio, mercúrio e zinco, não foram observados sinais de alteração em relação a estudos anteriores (CETESB, 1980; 1990). Acima do critério estabelecido pelo CONAMA 20/86, estiveram algumas amostras (até 9 % do total) dos metais cádmio e chumbo.
2. Não foram detectados cromo, mercúrio, solventes aromáticos (exceto benzeno), solventes halogenados (exceto clorofórmio), pesticidas organoclorados (exceto endossulfan B), organoclorados aromáticos (incluindo hexaclorobenzeno) e compostos fenólicos (exceto fenol e 2,4 dimetilfenol). Poluentes poucos solúveis como PCBs e PAHs também não foram encontrados nas águas, uma vez que ocorrem preferencialmente associados a partículas em suspensão, as quais são eliminadas por filtragem na preparação das amostras para análise.
3. Limitações analíticas associadas a critérios de detecção usuais não permitiram uma avaliação mais detalhada para alguns contaminantes pouco solúveis, como os PCBs totais, e alguns organoclorados, voláteis e semivoláteis, que ocorrem normalmente em baixas concentrações. Tais resultados possibilitam considerar que a água não é um compartimento fidedigno para a avaliação da contaminação por esses poluentes.
4. As demais análises físico-químicas (incluindo-se nutrientes), microbiológicas e ecotoxicológicas nas águas serão apresentadas em relatório posterior.

- **SEDIMENTOS**

1. O compartimento sedimento foi o que apresentou, em comparação com a água e organismos, a maior variedade de contaminantes, bem como maior frequência de detecção. Os sedimentos da Baixada Santista concentram essas substâncias, as quais podem ser disponibilizadas para a coluna d'água e organismos aquáticos mediante alterações ambientais. As áreas que apresentaram as maiores concentrações de contaminantes localizam-se próximas às fontes de poluição.
2. Alguns compostos encontrados nos sedimentos da região da Baixada Santista estão muitas vezes acima das concentrações que podem causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, (cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, níquel, zinco), inclusive para alguns compostos acima do limite que provoca efeitos severos, como os PAHs, alfa, delta e gama-BHC. Esta é uma das principais formas de exposição da biota aquática aos poluentes provocando efeitos tóxicos e/ou bioacumulação.
3. A área mais crítica da Baixada Santista quanto a contaminação dos sedimentos é a região da bacia de evolução da Cosipa (ponto 5) onde foram encontradas as maiores concentrações de Bifenilas Policloradas (PCBs), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs), como por exemplo o benzo(a)pireno (em níveis de extremamente elevados). Ressalta-se também, neste

local, a presença de outras substâncias como metais pesados (cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco) e compostos fenólicos em concentrações que podem causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos segundo critérios da agência ambiental canadense.

4. O rio Piaçaguera (ponto 4), que recebe efluentes e águas de drenagem contaminadas de indústrias de fertilizantes e da região do Vale do Mogi e da Vila. Parisi, observaram-se concentrações de PAHs, arsênio, cádmio, níquel e cobre, dioxinas e furanos.
5. O rio Perequê (ponto 2) que apresentou concentrações de arsênio, cádmio, cobre, cromo, níquel, hexaclorobenzeno e BHC.
6. O rio Cubatão (pontos 1 e 3) que apresentou concentrações de cádmio, cromo, níquel, PAHs.
7. O rio Santo Amaro (ponto 8), próximo à indústria Dow Química, onde ocorrem concentrações de cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, níquel, zinco, BHC, PAHs.
8. O estuário de São Vicente (pontos 12, 13, 14, 15, 16, 17) que apresentaram concentrações acima do critério de efeito tóxico para BHC e mercúrio. Na região do rio Queiroz (pontos 12) próximo à indústria CIEL onde são encontrados cádmio, cobre, mercúrio e níquel acima dos critérios.
9. A saída do emissário submarino de Santos (ponto 18), que apresentou concentrações acima do critério de efeito tóxico para cobre, PCBs, PAHs.
10. A região da Ilha da Moela (ponto 21) que provavelmente recebeu disposição de material dragado, apresentou concentrações de PAHs, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, BHC,

Recomendações:

1. Com esse diagnóstico, observa-se a necessidade de um plano de ação para o controle das fontes de emissão desses poluentes, bem como a remediação das áreas mais críticas, de forma a reduzir a exposição da biota aquática aos poluentes e possibilitar a recuperação do ambiente degradado.
2. Sedimentos retirados em futuras operações de dragagem, sobretudo os da região da Cosipa, devem ser destinados a local adequado, devido a sua elevada contaminação.
3. Implantar um monitoramento periódico da contaminação dos sedimentos que contemple uma avaliação dos perfis, bem como um maior detalhamento das áreas que foram utilizadas para disposição de material dragado no passado.

• Aspectos relativos à dragagem e disposição do material dragado

1. Sedimentos da região marinha adjacente à baía de Santos já apresentam concentrações que podem causar efeitos tóxicos à biota residente que são provavelmente provenientes da disposição de material dragado do canal do Porto de Santos e da região da Cosipa.
2. Baseando-se em critérios internacionais (PRÓSPERI *et al.* 1998) e na linha de abordagem adotada neste trabalho, a disposição de material dragado não deverá alterar a qualidade do

sedimento da área de descarte. Portanto, é necessária uma melhor caracterização da área atual de descarte (quadrante 24° 04' S - 24° 05' S; 46° 18' W - 46° 19' W) visando determinar as concentrações dos poluentes neste local.

3. Com relação aos sedimentos considerados altamente contaminados, deverá ser avaliada a solução de confinamento do material dragado em áreas especificamente determinadas, desde que também se obtenha a racionalização do volume a ser acondicionada através de técnicas específicas a serem definidas, dentre outras a separação por faixas granulométricas.
4. Estabelecer um programa específico de controle e monitoramento da disposição do material dragado em ambiente marinho na região da Baixada Santista, envolvendo os órgãos competentes (Marinha, CETESB e outros). Este programa deverá contemplar a avaliação de parâmetros físico-químicos, biológicos e ecotoxicológicos visando a proteção dos ecossistemas aquáticos.

- **ORGANISMOS**

1. Observou-se uma redução da contaminação dos organismos, em relação aos estudos anteriores, para alguns metais (cádmio, chumbo, mercúrio), e alguns compostos orgânicos (hexaclorobenzeno).
2. Alguns grupos de contaminantes (PCBs, PAHs, dioxinas e furanos), que ainda não haviam sido estudados pela CETESB em organismos aquáticos da região, apresentaram bioacumulação em várias espécies, o que indica a necessidade do monitoramento da biota local com relação a presença destes poluentes.
3. As zonas com maior bioacumulação foram a Bacia do rio Cubatão e o estuário de Santos, locais em que foram observados, em termos gerais, os maiores valores nos sedimentos, o que sugere ser este compartimento uma importante fonte de contaminação para os organismos aquáticos.
4. Os mexilhões e siris, por suas características ecológicas, apresentaram-se como os melhores indicadores de bioacumulação na área de estudo, devendo ser priorizados em futuros programas de monitoramento.

Recomendação:

1. Deve-se implantar o monitoramento da contaminação dos organismos.

- **Aspectos relativos ao consumo humano dos organismos aquáticos**

1. Os organismos aquáticos do sistema estuarino apresentaram algumas amostras com concentrações de Cobre, Níquel, Zinco, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a)antraceno, PCBs, Dioxinas e Furanos acima dos critérios para consumo humano no Brasil e Estados Unidos adotados neste estudo.

2. Os peixes, siris e caranguejos representam uma fonte de alimento importante para as comunidades locais, bem como sustentam uma atividade econômica realizada por famílias de baixa renda. Os pescadores e coletores, juntamente com suas famílias, provavelmente são o grupo mais exposto aos poluentes acumulados pelos organismos. Dessa forma, esse grupo deve ser priorizado no estudo de avaliação de risco.

Recomendações:

1. As concentrações de alguns poluentes em organismos da Baixada Santista indicam a necessidade de realização de uma análise de risco à saúde humana pelos órgãos responsáveis (Vigilância Sanitária e outros órgãos do sistema de saúde).
2. Devem ser identificadas as populações mais expostas, assim como determinadas as taxas de consumo de organismos aquáticos. Pelo fato de alguns destes poluentes também estarem presentes no ar e no solo de parte da região de estudo, a exposição por estas vias também deve ser considerada nesta análise.

6. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AWWA, WPCF). 19ª Ed. Washington, 1995.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D-5673/96- *Elements in Water by ICP-MS*. Philadelphia, ASTM, 1996.
- AGUDO, E.G. *et al.* *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. São Paulo, 1989. 150p.
- ANDREW, R. W.; BIESINGER, K. E. and GLASS, G. E. Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Water Research*. 11, 309-315, 1977.
- BERTACINI, P.V. *Biodegradação bacteriana de bifenilos policlorados (PCBs) na região do Estuário Santista – São Paulo*. Dissertação de Mestrado. ICB-USP. 87 p. e anexos. 1998.
- BONN B. A. Dioxins and furans in bed sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon, 1992-1995. *Water Resources Investigations Report 97-4082-D*. U.S. Geological Survey. 12 p. 1997.
- BONN B. A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran concentration profiles in sediment and fish tissue of the Willamette Basin, Oregon. *Environmental Science and Technology* 32 (6): 729-735. 1998.
- BRASIL. Leis, Decretos, etc. *Decreto nº 55871 de 26 de Março de 1965*. publicada no D.O.U. Brasília 09/04/65 Sec.1 pt1. p. 3611. 1965.
- Ministério da Saúde. Secretaria Nacional de Saúde- Comissão de Normas e Padrões para alimentos. *Resolução nº 18, de agosto de 1975*. Diário Oficial, Brasília, 9 dez. 1975. Seção 1, pt. 1 p.16378. 1975.
- Ministério da Saúde. Secretaria Nacional de Saúde- Comissão de Normas e Padrões para alimentos. *Portaria 56, de 14 de março de 1977*. Diário Oficial, Brasília, 22 de março de 1977. Seção 1, pt. 1 p.3304. 1977.
- Ministério da Agricultura. Portaria nº 329 de 02 de setembro de 1985. Dispõe sobre a proibição, em todo território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, destinados a agropecuária dentre outros. *Diário Oficial da União, 03 de setembro de 1985*. Seção I, p. 12.941. 1985.
- *Portaria nº 36 de 19 de janeiro de 1990*: publicada no Diário Oficial da União de 23/01/90.
- Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. *Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998*. Diário Oficial, Brasília, 24 de setembro de 1998. Parte I ISSN 1415-1537. 1998

CETESB. *Poluição das Águas no Estuário e Baía de Santos*. Relatório Técnico CETESB. Volume I. 71p. 1979.

----- *Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB. 231 p. 1981.

----- *Avaliação da toxicidade das águas e sedimentos dos rios e efluentes industriais da região de Cubatão*. Relatório Técnico CETESB. 226p. 1986.

----- *Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP)*. Relatório Técnico CETESB. 28 p. mais anexos. 1989.

----- *Contaminantes na Bacia do rio Cubatão e seus Reflexos na Biota Aquática*. Relatório Técnico CETESB. 81p. mais anexos e mapas. 1990.

----- *Avaliação de Compostos Orgânicos Provenientes da Queima de Palha de Cana-de-Açúcar em Araraquara e Comparação com Medições Efetuadas em São Paulo e em Cubatão – Resultados Parciais*. Relatório Técnico CETESB. 1996.

----- *Estabelecimento de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Relatório Parcial. Relatório Técnico CETESB 110 p. 1997.

----- *Contribuição da toxicologia para as atividades de controle ambiental. 1- agentes carcinogênicos* 119 p. Relatório Técnico CETESB. 1998.

----- *Monitoramento Integrado das Bacias do Alto e Médio Tietê – Avaliação da Qualidade da Água, Sedimento e Peixes*. Relatório Técnico CETESB. 312p. 1999.

CHAPMAN, D. (Ed.) *Water Quality Assessments – A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. Chapman & Hall/UNESCO/WHO/UNEP. 585p. 1992.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 20, 18 de junho de 1986: publicada no D.O.U. de 30/07/86. *In: Resoluções CONAMA 1984-1986*. Brasília, SEMA, p. 72-89. 1986

DEPARTMENT OF ECOLOGY, WASHINGTON STATE, EUA. Sediment Management- Sediment Quality Chemical Criteria. <http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/smu>. 1998.

DIEGUES, A. C. Conservação e desenvolvimento sustentado de ecossistemas litorâneos no Brasil. *In: Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*. Cananéia, 1987. Anais. São Paulo, ACIESP. 3: 196-243. 1987.

ENVIRONMENT CANADA. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables*. <http://www.ec.gc.ca>. 1999a.

ENVIRONMENT CANADA. *Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables*. <http://www.ec.gc.ca>. 1999b.

- EYSINK, G.G.J.; LAMPARELLI, M .C.; VARGAS-BOLDRINNI, C.; MARTINS, M.C. *Contaminants in the Cubatão Riverbasin and its Estuary (SP, Brazil), relating to the Aquatic Biota. Part 1. Heavy Metals, arsenic and Cyanide.* 11th Biennial International Estuarine Research Conference - San Francisco USA. Session: Inputs and Cycling of Natural and Contaminant Materials in Estuaries. 1991.
- .; BACILIERI, S.; BERNARDO, M.P.S.L.; SILVA, L.S.; SIQUEIRA, M.C.; SUMMA, D.; ACKAR, S.M. & VIGAR, N.D. *Recuperação de manguezais degradados através do uso de propágulos de Rhizophora mangle acondicionados em estufa.* In: Reunião Anual Do Instituto Biológico, 10., São Paulo, SP. Resumos. p.26, 012, *Arq. Int. Biol. São Paulo*, v.64, p.1-95, 1997 Suplemento.
- .; BACILIERI, S.; SIQUEIRA, M.C.; BERNARDO, M.P.S.L.; SILVA, L.S.; SUMMA, D.; ACKAR, S.M. & VIGAR, N.D.(MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).. *Avaliação da manutenção da viabilidade de propágulos de Rhizophora mangle acondicionados em estufa, visando o seu uso na recuperação de manguezais degradados.* Anais do IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros. Águas de Lindóia, SP. Pub. Aciesp Vol. I p.38-47. 1998a.
- .; BERNARDO, M.P.S.L.; SILVA, L.S BACILIERI, S.; SIQUEIRA, M.C.; SUMMA, D.; VIGAR, N.D. & ACKAR, S.M. *Replântio de plântulas de Laguncularia racemosa visando o seu uso em programas de recuperação de manguezais degradados.* Anais do IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros. Águas de Lindóia, SP. Pub. Aciesp Vol. I p.48-55. 1998b.
- FDEP. *Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters. Vol. 1 Development and evaluation of sediment quality assessment guidelines.* Prepared for Florida Department of Environmental Protection, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.
- FÚLFARO, V.J. & PONÇANO, W.L. *Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária.* Anais do I Congresso Brasileiro de Geologia e Engenharia, volume 2, p. 67-90. 1976.
- GUTBERLET, J. *Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão Social e Degradação Ambiental.* Editora da Universidade de São Paulo, FAPESP. 244 p. 1996.
- HEATH, A.G.. *Water pollution and fish physiology.* 2nd. Ed. CRC Press. 259 p. 1995.
- HERZ, R. *Estrutura física dos manguezais da Costa do Estado de São Paulo.* In: *Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. Síntese dos conhecimentos.* Cananéia. Anais. São Paulo, ACIESP. 54 (1):117- 126. 1987.
- JOHNSCHER-FORNASARO, G. & ZAGATTO, P.A. *Utilização da Comunidade Bentônica como Indicador da Qualidade de Rios da Região de Cubatão.* Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental N° 105. 8p. 1985.
- KENNISH, M.J. *Practical handbook of Estuarine and Marine Pollution.* CRC Press. Boca Raton. 524 p., 1997.

- MENEZES, G.V.; POFFO, I.R.F.; EYSINK, G.G.J.; HATAMURA, E.; MORAES, R. P. & POMPÉIA, S. L. Manguezais: Projeto de revegetação na Baixada Santista SP, Brasil. In *Primeiro Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas*, Foz do Iguaçu, Anais. Foz do Iguaçu. 487- 498. 1994.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. *Organic Chemicals in Natural Waters – Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer-Verlag. 289 p. 1984.
- MOORE, J.W. *Inorganic contaminants of Surface Water. research and monitoring priorities*. Springer Series on Environmental Management. Springer Verlag, New York. 334 pp. 1991.
- NOAA. International Mussel Watch Project. Initial Implementation Phase. Final Report. *NOAA Tech. Mem. NOS ORCA 95*. National Oceanic and Atmospheric Administration. Silver Spring, Maryland. 1995.
- POFFO, I.R.; EYSINK, G.G.J.; MENEZES, G.V.; HEITZMANN, S. FACHINI, R. G. Educação ambiental junto com os pescadores e seus filhos na recuperação de manguezais degradados. *Anais do IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros*. Águas de Lindóia, SP. Pub. Aciesp Vol. III. 1998.
- PRÓSPERI, V.; EYSINK, G.G.J.; SAITO, L.M. Avaliação do grau de contaminação do sedimento ao longo do canal de navegação do porto de Santos. Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 33p. mais anexos. 1998.
- RICE, C.P. & O'KEEFE, P. Source, pathways, and effects of PCBs, dioxins and dibenzofurans, In: *Handbook of Ecotoxicology*. HOFFMAN, D.J.; Rattner, B.A.; BURTON, G. A. Jr. and CAIRNS, J. Jr. (Eds.). Lewis Publishers. Boca Raton, FL. 1995. 424 p.
- RODRIGUES, F.O. & ROQUETTI-HUMAYTÁ, M.H. *Estudo dos Manguezais da Baixada Santista..* Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 70p. 1988.
- SANTOS FILHO, E.; SOUZA E SILVA, R.; SAKUMA, A.M.; SCORSAFAVA, M. A.; BARRETO, H.H.C; INOMATA, O.N.K. & LEMES, V.R.R.. *Concentrações de metais pesados e pesticidas organoclorados em crianças residentes em bairros situados as margens dos rios do município de Cubatão (SP)*. Secretaria de Estado da Saúde. Centro de Vigilância Sanitária. Programa de Saúde e Meio Ambiente. Instituto Adolfo Lutz. 1991.
- SILVA, I.X.; MORAES, R.P.; SANTOS, R.P. DOS; POMPÉIA, S.L. & MARTINS, S.E. *Avaliação do estado de degradação dos ecossistemas da Baixada Santista - SP*. Relatório Técnico CETESB. São Paulo. 45p. 1991.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. *Aquatic Chemistry*. New York. John Wiley & Sons, 779p. 1981.
- TANIGUCHI, S. *Pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em bivalves ao longo da costa brasileira - International Mussel Watch*. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 65 pp. 1995.

- TOMMASI, L.R. *Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP)*. Tese de Livre-Docência. USP, Inst. Oceanográfico. 2V. 489p. 1979.
- USEPA Method 3051- *Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils* U.S. Environmental Protection Agency 1994.
- *Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods (SW-846)*. CD-ROM USEPA, Revision 0 – september, 1994. Method 8290 – Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) high-resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency. 1994a.
- *Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods (SW-846)*. CD-ROM USEPA, Revision 2 – september, 1994. Method 8270B – Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): capillary column technique. 1994b.
- *The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States*. Volume 1: National Sediment Quality Survey. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Science and Technology Washington, DC.. EPA 823-R-97-006. 1997a
- *Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Volume 2 - Risk Assessment and Fish Consumption Limits - Second Edition*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, DC. 1997b.
- *Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Update: Impact on Fish Advisories*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, DC. EPA-823-F-99-019. 1999a.
- *Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds Update: Impact on Fish Advisories*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, DC. EPA-823-F-99-015. 1999b.
- VAN DEN BERG, M; BIRNBAUM, L.; BOSVELD, A.T.C.; *et al.* Toxic equivalent factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106 (12):775-792. 1998.
- VARGAS-BOLDRINI, C.; EYSINK, G.G.J.; LAMPARELLI, M.C.; MARTINS, M.C. *Contaminants in the Cubatão River basin and its Estuary (SP, Brazil), relating to the Aquatic Biota. Part 2. Organic Compounds*. 11th Biennial International Estuarine Research Conference - San Francisco USA. Session: Inputs and Cycling of Natural and Contaminant Materials in Estuaries. November 1991.
- WEDEPOHL, K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta*: 59(7):1217-1232
- WHO. *Environmental Health Criteria 50. Trichloroethylene*. Geneva. World Health Organization. 1985.

7. EQUIPE TÉCNICA

Marta Condé Lamparelli - Coordenador a partir de out/2000
José Eduardo Bevilacqua - Sub-coordenador a partir de out/2000
Marcelo Pires da Costa - Biólogo, Mestre em Ecologia
Valéria A. Prósperi - Bióloga, Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental
Rosalina P. A. Araújo - Farmacêutica Bioquímica, Mestre em Ecologia
Marise C. Chamani - Geógrafa
Edgard Bistulfi Júnior - Estagiário
Queila Cristina Carbone - Estagiária
Denis de Souza Abrantes - Estagiário

Sérgio Pompéia - Coordenador até out/2000
Geraldo G. J. Eysink - Sub-coordenador até set/2000

8. COLABORADORES

- **Diretoria de Controle da Poluição**

Agência Ambiental de Santos

Agência Ambiental de Cubatão

Agência Ambiental de Americana

- **Diretoria de Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia**

Departamento de Análises Ambientais

Setor de Amostragem de Água

Divisão de Análises Hidrobiológicas

Setor de Ecotoxicologia Aquática

Setor de Comunidades Aquáticas

Divisão de Análises Microbiológicas Ambientais

Setor de Mutagênese e Citotoxicidade

Setor de Microbiologia e Parasitologia

Divisão de Análises Físico-Químicas

Setor de Química Inorgânica e Radioatividade

Setor de Química Orgânica

- **Diretoria de Recursos Hídricos e Engenharia Ambiental**

Departamento de Qualidade Ambiental

Setor de Ecossistemas Terrestres

- **PROCOP**

- **Setor de Contratações de Serviços e Importação**

- **Setor de Custos**

- **Setor de Controle de Recursos**

- **UNIVERSIDADES**

Universidade de São Paulo - USP - São Paulo
Instituto de Biociências - Departamento de Ecologia
Prof. Roberto Shimizu - Biólogo, Doutor em Ecologia

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Química
Prof. Wilson F. Jardim - Químico, Doutor em Química - Prof. Titular

- **INSTITUTOS**

Instituto de Pesca

Instituto Adolfo Lutz – São Paulo

- **SECRETARIA DA SAÚDE**

Secretaria da Saúde (Regional da Baixada Santista)

Vigilância Sanitária de Santos

Agradecimentos

Aos pescadores e coletores de caranguejos e siris da Baixada Santista, em especial aos senhores Inácio, Geraldo e Aluísio pela colaboração durante o período de coleta.

9. ÍNDICE DE IMAGENS

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo

(clique para visualizar)

Figura 2 – Localização dos pontos de amostragem

(clique para visualizar)

Figura 3 – Localização das indústrias e terminais na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 4 – Localização das fontes de poluição associadas ao saneamento básico na Baixada Santista em 1999 (clique para visualizar)

Figura 5 – Localização das áreas contaminadas na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 6 – Mapa da contaminação por Arsênio na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 7 – Mapa da contaminação por Cádmiio na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 8 – Mapa da contaminação por Chumbo na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 9 – Mapa da contaminação por Cobre na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 10 – Mapa da contaminação por Cromo na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 11 – Mapa da contaminação por Manganês na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 12 – Mapa da contaminação por Mercúrio na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 13 – Mapa da contaminação por Níquel na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 14 – Mapa da contaminação por Zinco na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 15 – Mapa da contaminação por 1,2 Diclorobenzeno na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 16 – Mapa da contaminação por 1,4 Diclorobenzeno na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 17 – Mapa da contaminação por Hexaclorobenzeno na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 18 – Mapa da contaminação por Alfa BHC na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 19 – Mapa da contaminação por Beta BHC na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 20 – Mapa da contaminação por Delta BHC na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 21 – Mapa da contaminação por Gama BHC na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 22 – Mapa da contaminação por DDT na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 23 – Mapa da contaminação por DDD na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

Figura 24 – Mapa da contaminação por DDE na Baixada Santista em 1999

(clique para visualizar)

[Figura 25 – Mapa da contaminação por Endrin na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 26 – Mapa da contaminação por Dieldrin na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 27 – Mapa da contaminação por Alfa Clordane na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 28 – Mapa da contaminação por Gama Clordane na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 29 – Mapa da contaminação por PCBs Totais na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 30 – Mapa da contaminação por Acenafteno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 31 – Mapa da contaminação por Acenaftileno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 32 – Mapa da contaminação por Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 33 – Mapa da contaminação por Benzo \(a\) Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 34 – Mapa da contaminação por Benzo \(a\) Pireno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 35 – Mapa da contaminação por Criseno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 36 – Mapa da contaminação por Dibenzo \(a\) Antraceno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 37 – Mapa da contaminação por Fenantreno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 38 – Mapa da contaminação por Fluoranteno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 39 – Mapa da contaminação por Fluoreno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 40 – Mapa da contaminação por Naftaleno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 41 – Mapa da contaminação por Pireno na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)

[Figura 42 – Mapa da contaminação por Pentaclorofenol na Baixada Santista em 1999](#)
(clique para visualizar)