

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E
GEOLÓGICA



**Avaliação de metais na forma lábil no sedimento e na água de marinas
e áreas portuárias de Rio Grande, RS, na Lagoa dos Patos sob
influência do uso de tintas anti-incrustantes em embarcações.**

LUIZA DY FONSECA COSTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Oceanografia Física, Química e Geológica,
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor(a) em Oceanografia Física,
Química e Geológica.

Orientadora: Dra. Mônica Wallner-Kersanach

RIO GRANDE
2012

**Avaliação de metais na forma lábil no sedimento e na água de marinas
e áreas portuárias de Rio Grande, RS, na Lagoa dos Patos sob
influência do uso de tintas anti-incrustantes em embarcações.**

LUIZA DY FONSECA COSTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor(a) em Oceanografia Física, Química e Geológica.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Mônica Wallner- Kersanach – Orientadora– IO/FURG

Prof. Dr. Júlio Cesar Wassermann – UFF

Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani – EQA/ FURG

Prof. Dr. Nicolai Mirlean –IO /FURG

Prof. Dr. João Sarkis Yunes –IO/FURG

RIO GRANDE
2012

"Toda a nossa ciência, comparada
com a realidade, é primitiva e
infantil e, no entanto, é a coisa mais
preciosa que temos.
O importante é não parar de
questionar..."

(Albert Einstein)

*A minha mãe Vera,
ao meu marido Antero e
minha sogra América*

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe pelo apoio, sempre, para sempre e desde sempre. Por ser mais que mãe, minha amiga de todas as horas.

Ao Antero, meu eterno amor, que não só me apoia, mas me incentiva e me faz seguir em frente, a América por me aconselhar, acreditar e rezar por mim sempre. E me tratar como uma verdadeira filha.

A Profa. Dra. Mônica Wallner-Kersanach pela orientação, por me apresentar “meus bichinhos de plástico (DGT)”, pela confiança depositada a mim de que conseguiria fazer os géis, pela amizade, pois reconheço que não sou nada fácil...

Ao Prof. Dr. Nicolai Mirlean e a técnica Elisa pelas análises das tintas;

A Banca examinadora por aceitar fazer parte desta etapa, ao Prof. Dr. Júlio Cesar Wassermann, ao Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani, ao Prof. Dr. Nicolai Mirlean e ao Prof. Dr. João Sarkis Yunes, contribuindo em minha formação. Pois quanto mais estudamos mais percebemos que não sabemos nada e que é preciso continuar sempre...e sempre...

A Dra. Maria Regina O. Casartelli, pelo aprendizado que foi o Projeto da Ilha, a mega duna, os dias de chuva, o cheiro de mato, a mata... as dúvidas trocadas, o respaldo, os ensinamentos, a amizade...

Aos alunos de graduação que me auxiliaram e que fizeram ou ainda fazem parte do grupo de pesquisa da Profa. Dra. Mônica Wallner-Kersanach em especial a Célia, Diego, Érica, Fabrício, Júlia, Laís, Marlon, Tanise, Yana, e as mestrandas Fabiane Furlan e Natália Inocência, muito obrigada com certeza aprendemos muito juntos.

Aos colegas da sala dos alunos, aos técnicos, aos professores do Laboratório de Hidroquímica, extensivo aos alunos e professores do laboratório CONECO. A todos que direta ou indiretamente me auxiliaram, não somos nada sozinhos...

A SAMC pelas viaturas, em especial ao Sr. Miro, Sr. Aldair e o motorista Dias “como diz o Marlon: o motorista científico”, ao Gilberto “Milico” pelas saídas de campo, muito frio, muita lama, muita água, muitas DGTs... grata por tudo.

Ao Sr. Claiton do Estalerio Santos, Sr. Carlos do Estaleiro Gustavo Fernandes Filho, Srs. Oberdan e Celso do Porto Novo na época, Sr. Leonardo do Posto marine a ao Comodoro do *Yacht Club* do Rio Grande Sr. Fernando Chim Brancão por permitirem a entrada e acesso aos locais amostrais.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado, ao Programa de Pós Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica,

Ao secretário Clabisnei e ao Professor Dr. Coordenador do Programa de Pós Graduação Maurício Mata estando sempre prontos a ajudar.

Muito obrigada!

Sumário

<i>Agradecimentos</i>	iv
Resumo Geral	8
General Abstract.....	9
INTRODUÇÃO GERAL	10
HIPÓTESE.....	15
OBJETIVO GERAL.....	15
Objetivos Específicos	15
Capítulo I.....	15
Capítulo II.....	16
Capítulo III.....	16
CAPÍTULO I.....	17
Variabilidade sazonal e espacial de metais lábeis em sedimento estuarino de áreas sob influência de tintas anti-incrustantes,	18
Resumo.....	18
1. Introdução	19
2. Material e métodos.....	21
2.1. Área de estudo.....	21
2.2. Amostragem de sedimento.....	23
2.3. Amostras de tintas	24
2.4. Técnicas Analíticas.....	25
2.4.1. Metais na fração lábil no sedimento.....	25
2.4.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	26
2.4.3. Tintas anti-incrustantes	26
3. Tratamento estatístico dos dados.....	27
4. Resultados e Discussão.....	27
5. Conclusão.....	38
Agradecimentos.....	39
Referências	39
CAPÍTULO II	43

Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in southern Brazil	44
Abstract.....	44
1. Introduction	44
2. Materials and methods.....	47
2.1. Study area.....	47
2.2. DGT system and <i>in situ</i> deployment.....	47
2.3. Laboratory procedure.....	50
3. Results and Discussion	51
3.1. Physicochemical parameters of estuarine water	51
3.2. DGT-labile concentrations of Cu and Zn.....	53
3.3. Labile particulate concentrations of Cu and Zn.....	58
4. Conclusion.....	63
Acknowledgment.....	64
References.....	64
CAPÍTULO III.....	68
Labile copper and zinc fractions under different salinity conditions in a shipyard area in the Patos Lagoon estuary	69
Abstract.....	69
1. Introduction	70
2. Materials and methods.....	73
2.1. Study area.....	73
2.2. Diffusive and resin gel preparation	74
2.3. Assembly of DGT devices	75
2.4. DGT deployment	76
2.5. Laboratory procedure	77
3. Results and Discussion	78
3.1. Physicochemical parameters <i>in situ</i>	78
3.1.1. Salinity, temperature and pH.....	78
3.1.2. Suspended particulate matter (SPM).....	79
3.1.3. Dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC).....	80
3.2. DGT-labile metal concentrations.....	81

3.3. Labile particulate concentrations (LPF) of Cu and Zn.....	84
3.4. Labile metal and toxicity.....	86
4. Conclusion.....	87
Acknowledgment.....	88
References.....	88
CONCLUSÃO GERAL	92
CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
REFERÊNCIAS.....	95
ANEXOS	98
Descrição do sistema DGT.....	98
Cálculo das concentrações de metais no sistema DGT.....	99
Exposição DGT em laboratório e <i>in situ</i>	99
LISTAS ABREVIATURAS E SIGLAS.....	101
Introdução	101
Capítulo I.....	101
Capítulo II.....	102
Capítulo III.....	103
LISTAS DE FIGURAS E TABELAS	105
Capítulo I.....	105
Capítulo II.....	107
Capítulo III.....	110

RESUMO GERAL

Estuários e áreas costeiras recebem metais traço provenientes de atividades naturais e antrópicas. O comportamento dos metais traço na água e no sedimento em áreas estuarinas depende dos processos físico-químicos no meio. Áreas portuárias, de marina e estaleiros contribuem com metais provenientes de tintas anti-incrustantes de embarcações, cujos níveis de metais podem atingir concentrações elevadas na fração *potencialmente biodisponível* (lábil), tanto na água como no sedimento. O presente estudo visa determinar as concentrações de metais lábeis no sedimento, dissolvidos na água e no material particulado em áreas de marina, portuária e de estaleiro do estuário da Lagoa dos Patos em distintas épocas do ano e regimes hidrológicos. Os maiores teores de Cu e Zn no sedimento dos estaleiros estão de acordo com as concentrações dos elementos dominantes nas tintas anti-incrustantes. A alta correlação entre Cu e Zn no sedimento comprova que ambos os metais provêm das tintas anti-incrustantes. O estaleiro, com mais de 100 anos de funcionamento, se destacou com valores de Cu e Zn lábeis excedendo a Resolução No. 344 do CONAMA/2004 para o Nível 2, tóxico a biota, o Pb lábil esteve acima do Nível 1, possivelmente tóxico à biota. As concentrações de metais lábeis na água foram determinadas pela técnica de Gradientes Difusivos de Fina Membrana (DGT), na qual os amostradores passivos acumulam metais ao longo do tempo de exposição. As principais marcas de tintas anti-incrustantes utilizadas na região foram analisadas para determinar a sua composição em termos de metais traço. A exposição dos amostradores passivos foi realizada por 72h em sete locais junto ao estuário, 48h em um estaleiro com a maior concentração de metais lábeis na água e amostras de sedimento (<63µm) em oito locais, as tintas mais utilizadas na região também foram analisadas quanto sua composição metálica. Os estaleiros e marina foram os locais com maiores concentrações de Cu e Zn lábeis dissolvidas e na fração particulada na água, sendo a sazonalidade para ambos apenas observados em estaleiros. Uma forte correlação entre a fração lábil na água e o material particulado foi encontrada para o Zn. Nas 48h de exposição do amostrador no estaleiro, o Cu lábil indicou ser dependente da salinidade e do pH. Já o Zn esteve associado com o material em suspensão e o carbono orgânico particulado. Os teores de Cu lábil na água do estaleiro estiveram próximos às concentrações letais para fitoplâncton testado com Cu piritiona em laboratório, enquanto, que os teores de Zn lábil na água foram similares às concentrações de Zn piritiona, quando comparados com a literatura. Os resultados do presente estudo indicam a necessidade de aplicar diretrizes para a gestão dos resíduos gerados pelas tintas anti-incrustantes em estaleiros e marinas. Os dados obtidos servirão de base para estudos futuros com a fração lábil de metais traço no estuário, dado o alto desenvolvimento da construção naval na cidade do Rio Grande.

Palavras-chave: metal lábil, DGT, material em suspensão, sedimento, tintas anti-incrustantes, estuário

GENERAL ABSTRACT

Estuaries and coastal areas receive trace metals from natural and human activities. The behavior of the trace metals in water and sediment of estuarine areas depend on the environmental physical-chemical processes. Port, marina and shipyards areas contribute with metals from anti-fouling paints of vessels, whose levels of metals can reach high concentrations in the fraction potentially bioavailable (labile), both in the water and the sediment. The aim of the present study is to determine labile metal concentrations in the sediment, in the water and in the suspended particulate matter of port, marina and shipyards areas of the Patos Lagoon estuary, considering different times of the year and hydrologic regimes. Cu and Zn highest concentrations in shipyards sediment are in agreement with the dominant elements in the anti-fouling paints. The high correlation between Cu and Zn in the sediment proves that both metals come from the anti-fouling paints. The shipyard with more than 100 years of operation indicated Cu and Zn labile concentrations exceeding the Resolution No. 344 of CONAMA/2004 for the Level 2, toxic to the biota; the Pb labile concentrations were above the Level 1, probably toxic to the biota. The present study indicates the need to apply management guidelines for the anti-fouling paints residue generate in shipyards and marina. The labile dissolved metal concentrations in the water were determined using the diffusive gradients in thin films technique (DGT). This passive sampler accumulates metals along the exposure time. The mainly brands of antifouling paints used in Patos Lagoon estuary area were also analyzed for trace metal composition. The DGT devices were deployed *in situ* during 72h at seven locations in the estuary and 48h at a shipyard with the highest concentration of labile metals in the water. Sediment samples (<63 μ m) were also sampled at eight locations in the estuary. The shipyards and marina areas showed the highest concentrations of labile Cu and Zn in water and in the suspended particulate matter, being the seasonality difference for both metals only observed in shipyards areas. A strong correlation between the labile fraction in the water and the suspended particulate matter was found for Zn. The labile concentration of Cu in the water of the shipyard area indicated to be dependent of the salinity and pH during the 48h of DGT devices employment. The Zn labile concentration was associated with the suspended particulate matter and the particulate organic carbon. Compared to the literature, the Cu labile levels in the water of the shipyard area were close to the lethal concentration for phytoplankton tested with Cu pyrithione in the laboratory, while Zn labile levels reached the similar concentration of Zn pyrithione. The obtained data will serve as base for future studies with labile fractions of trace metals in the estuary, given the high development of the shipbuilding industry in the city of Rio Grande.

Keywords: metal labile, DGT, suspended particulate matter, sediment, anti-fouling paints, estuary.

INTRODUÇÃO GERAL

Metais traço têm sido importantes constituintes de contaminação em sedimentos (Buruaem et al., 2012) e em águas (Montero et al., 2012) costeiras e estuarinas, principalmente em áreas portuárias, de marinas e de estaleiros. Nestas áreas, há uma variedade de atividades associadas à navegação, que podem contribuir com metais, incluindo exaustão dos motores, anodos de sacrifício e liberação de óleo na água, mas tendo as tintas anti-incrustantes como a maior fonte de metais (Schiff, et al., 2004).

O *biofouling* é onipresente no ambiente marinho e é um problema para as indústrias de navegação (Dafforn et al., 2011). O crescimento de organismos no casco de embarcações aumenta o atrito friccional, reduzindo a velocidade e requerendo um aumento no consumo de combustível (Abbot et al., 2000), podendo ocorrer ainda a potencial introdução de espécies exóticas dentro de novos ecossistemas (Yebra et al., 2004).

As tintas anti-incrustantes são aplicadas em cascos de embarcações e em estruturas submergíveis para prevenir a colonização desses organismos, incluindo macroalgas, microalgas e invertebrados (Singh & Turner, 2009). Estas possuem uma combinação de biocidas, resinas e solventes para desenvolver o seu efeito repelente (Okamura & Mieno, 2006).

Com o banimento do tributil estanho (TBT) em 2008 (IMO, 2001), formulações de tintas anti-incrustantes a base de óxidos de cobre, óxidos de zinco e tiocianato de cobre têm sido elaboradas (Watermann et al., 2005). Como algumas diatomáceas e algas são resistentes ao Cu e Zn inorgânicos, as formulações contemporâneas são enriquecidas com co-biocidas secundários como: cobre e zinco piritionas, Irgarol 1051, Clorotalonil, TCMS piridina, Sea-Nine 211, Ziram, Zineb, Diclofluanida e Diuron (Turner, 2010).

O cobre (CuPT) a zinco (ZnPT) piritionas são complexos metálicos que podem interagir com íons metais livres na água do mar pela troca de seus íons metálicos (Thomas et al., 2000). O cobre e o zinco das CuPTs e ZnPTs podem formar novos complexos com outros ligantes presentes na água (Maraldo & Dahllöf, 2004). Estes são comercializados como co-biocidas anti-incrustantes não persistentes, uma vez que sofrem fotólise e são rapidamente degradados em compostos menos tóxicos. Entretanto,

em situações de baixa luminosidade, ou a noite outros processos podem determinar seu destino (Maraldo & Dahllöf, 2004).

O ZnPT é liberado junto com o cobre livre, devido a adição de cobre nas tintas anti-incrustantes e pode se transquelar em CuPT. Ambos são capazes de se acumular no sedimento em áreas de marinas com altas concentrações de cobre (Turley et al., 2000).

Não há legislação referente ao uso de tintas anti-incrustantes no Brasil e estudos indicando o impacto destas tintas a base de cobre e zinco são limitados (Paradas & Amado Filho, 2007). Porém, estudos em diversos locais têm sido conduzidos quanto à contaminação de metais na água em áreas portuárias, de marinas (Webb & Keough, 2002; Valkirs, et al., 2003; Warnken, et al., 2004; Dunn et al. 2007; Jones & Bolam, 2007; Schiff, et al., 2007; Wallner-Kersanach, et al., 2009) e estaleiros (Montero et al., 2012), bem como com sedimentos de áreas portuárias (Baptista Neto et al., 2005; Cotta et al., 2006; Lee et al., 2008; Luiz-Silva et al., 2006; Chen et al., 2007; Buggy & Tobin, 2008; Buruaem et al., 2012). Estes locais estão mais propensos a receber aportes de metais via tintas anti-incrustantes.

Normalmente áreas portuárias estão localizadas em estuários, os quais funcionam como um processador natural entre as fases dissolvida e material particulado em suspensão. O material particulado em suspensão é um importante constituinte dos processos geoquímicos de metais, que determina a mobilidade e toxicidade desses elementos no ambiente (Turner & Millward, 1993).

As variações das condições físico-químicas e da hidrodinâmica, particularmente em águas rasas estuarinas, determinam a deposição das partículas que podem associar-se à granulometria fina do sedimento e posteriormente acumular-se no sedimento de fundo (Murray et al., 1999; Zonta et al., 2004). As características sazonais e espaciais têm mostrado influência nos sedimentos (Buggy & Tobin, 2008; Lee et al., 2008; Prego et al., 2008) e nas concentrações de metais traço na água (Hatje et al., 2003; Waeles, et al., 2009).

A avaliação dos metais na fração lábil nos compartimentos água (incluindo o material particulado em suspensão) e sedimento podem oferecer importantes informações sobre biodisponibilidade destes elementos no ambiente. No entanto, as legislações para a dragagem (Resolução No. 344 CONAMA/2004) e para as águas superficiais (Resolução No. 357 CONAMA/2005) indicam a análise das concentrações totais de metais, mas não sendo suficientes para avaliar os impactos ambientais. A

estimativa da fração lábil é mais real, fração esta que pode ser trocada e/ou incorporada nos tecidos dos organismos (Vangrosveld & Cuningham, 1998; Leeuwen et al., 2005).

A fração total de metais no sedimento (Santos et al., 2004), total e particulada total de metais na coluna d'água no estuário da Lagoa dos Patos já foram estudadas (Windom et al., 1999; Niencheski & Baumgarten, 2000), no entanto a fração lábil de metais ainda é pouco conhecida para este ambiente nas localidades mais impactadas.

Nos sedimentos ($<63 \mu\text{m}$) e no material particulado em suspensão a fração lábil pode ser determinada após processo de digestão ácida parcial fraca (0,1 M) de ácido clorídrico em ICP-OES. Esta técnica minimiza a variabilidade analítica, uma vez que esta extração em sedimento fino e material em suspensão é mais relevante ecologicamente em termos de contaminantes. Os organismos podem entrar em contato ou ingerir estas frações, sendo a ideal para quantificar os metais potencialmente biodisponíveis.

Na água, a fração lábil de metais pode ser determinada pela técnica de Gradientes Difusivos de Fina Membrana (DGT), destacando-se pela simplicidade de manuseio, por ser uma técnica mais de cinética do que de equilíbrio, integrando ao longo do tempo as concentrações de metais do meio. O amostrador passivo DGT mede apenas as espécies lábeis de metais (íon metal livre, pequenos complexos inorgânicos e orgânicos), acumulados na resina de troca iônica (Chelex-100) (Davison & Zhang, 1994; Zhang & Davison, 1995).

Um estudo pioneiro de aplicação do DGT na coluna d'água verificou Cd, Cu e Pb na fração lábil em dois locais adjacentes a cidade de Rio Grande, RS, no estuário da Lagoa dos Patos (Wallner-Kersanach et al., 2009). Possíveis contribuições antrópicas, altas salinidades e sazonalidade foram consideradas neste estudo, o qual indicou que em alta salinidade normalmente ocorre maior disponibilidade de metais lábeis.

O estuário da Lagoa dos Patos é uma área de alta produtividade primária, que serve de criadouro ou berçário para muitas espécies de moluscos, crustáceos e peixes, os quais utilizam este ambiente durante seu ciclo de vida ou parte dele. Além disso, atividades portuárias, pesqueiras, navegação, tanto de lazer como de transporte e reparo de embarcações também são realizados nestas águas, causando impacto visível e localizados nas margens do estuário.

Em função da posição geográfica da lagoa, eventos como El Niño (alta precipitação no sul do país) e La Niña (intensa estiagem no sul do país) refletem em variações interanuais da descarga fluvial e de vento, alterando profundamente a

circulação das águas na lagoa e os processos de dessalinização e salinização, respectivamente, perdurando por vários meses (Möller et al., 2009). Essas mudanças no clima podem afetar a disponibilidade de metais dentro do estuário, uma vez que a variação de salinidade pode ser mais intensa sob a atuação destes eventos.

O município de Rio Grande, RS, Brasil, atravessa um período de grande desenvolvimento voltado à indústria naval, com a instalação de um Dique Seco, com capacidade para construção e manutenção de plataformas de exploração de petróleo, o qual concluiu a construção da plataforma P-53 de exploração de petróleo da PETROBRÁS, está concluindo a P-55, e possui a P-58 em fase de construção. A chegada de novas indústrias direta e indiretamente ligadas ao polo naval, a construção de um novo estaleiro na cidade vizinha de São José do Norte e o aumento das atividades portuárias no Porto de Rio Grande, ampliam a preocupação em relação à contaminação de metais nestas áreas do estuário.

Devido ao impacto que as tintas anti-incrustantes apresentam no meio pela sua gradativa liberação na água (Turner et al., 2008) foram verificadas as marcas de tintas mais comercializadas na cidade do Rio Grande. As mesmas foram analisadas e comprovaram a dominância dos elementos Cu e Zn com concentrações em nível percentual, enquanto, que os demais elementos (Cr, Ni, Pb, Cd e Fe) apresentaram-se a nível de ppm.

Portanto, o estudo das frações lábeis de metais na água e sedimentos nas áreas de marinas e margens de portos da cidade de Rio Grande, tem demonstrado ser importante, principalmente, para o conhecimento da real biodisponibilidade dos elementos na coluna da água e na fração móvel do sedimento antes do massivo funcionamento do Polo Naval na cidade do Rio Grande.

Considerando que o estuário da Lagoa dos Patos é um ambiente altamente hidrodinâmico, foram avaliadas as frações de metais lábeis no sedimento, na água e no material particulado em suspensão em áreas de marina, porto e estaleiro. Para tanto, o presente estudo foi dividido em três capítulos, sendo cada capítulo referente a um artigo científico.

O primeiro capítulo sobre metais lábeis (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni) na fração fina do sedimento em oito locais no estuário da Lagoa dos Patos, incluindo estaleiros, os quais não tratam seus resíduos (restos de lixas, água de lavagem das embarcações, restos e fragmentos de tintas raspadas das embarcações) e estes atingem o meio aquático e nas tintas anti-incrustantes mais comercializadas na região.

O segundo aplicando *in situ* a técnica DGT em sete locais amostrais no estuário da Lagoa dos Patos por 72h de exposição do amostrador. Um dos estaleiros usado como local amostral, no presente estudo mostrou concentrações mais elevadas durante as 72h. A fim de verificar se as condições hidrológicas e sazonais do estuário influenciaram nos resultados foi realizada nova exposição em apenas 48h, originando o terceiro manuscrito, para garantir uma menor flutuação da hidrodinâmica estuarina, este tempo mostrou-se como o melhor quando se intenciona manter uma condição hídrica mais regular.

HIPÓTESE

Áreas de marina, portuária e de estaleiro apresentam distintas concentrações de metais nas frações lábeis no sedimento, na água, no material particulado e que variam de acordo com a condição hidrológica e com a sazonalidade do estuário.

OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de metais nas frações lábeis no sedimento, na água e no material particulado em áreas de marina, portuária e de estaleiro do estuário da Lagoa dos Patos, sob influência das tintas anti-incrustantes de embarcações e em distintas épocas do ano e condições hidrológicas, a fim de identificar a influência desses fatores sobre o ambiente estuarino.

Objetivos específicos:

Capítulo I:

- Avaliar as concentrações de Cu, Zn, Pb, Ni e Cr na forma lábil no sedimento (< 63 µm) e carbono orgânico total no sedimento na marina do *Yacht Club* do Rio Grande, Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA, Posto Marine, Estaleiros Santos, Porto Novo e Saco do Justino, durante distintas condições sazonais.
- Determinar a concentração dos metais estudados (Cu, Zn, Pb, Ni e Cr) na composição das tintas anti-incrustantes mais comercializadas na região do estuário da Lagoa dos Patos.
- Verificar se as maiores concentrações de metais lábeis no sedimento estão de acordo com a dominância dos metais encontrados nas tintas e verificar o possível impacto das concentrações no sedimento, visando à futura expansão das áreas e atividades portuárias na região.

Capítulo II:

- Avaliar as concentrações lábeis *in situ* utilizando a técnica de Gradiente Difusivo de Fina Membrana (DGT) para determinar as frações lábeis de Cu e Zn junto ao cais de marina do *Yacht Club* do Rio Grande, Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA, Estaleiros Santos, Porto Novo e Saco do Justino pela exposição das unidades de DGT na coluna d'água por 72 horas.
- Verificar a fração lábil particulada na água em relação à fração lábil -DGT para Cu e Zn nas diferentes localidades.
- Correlacionar as frações de metais lábeis na água, nas diferentes localidades e condições hidrológicas e sazonais, com os parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e salinidade), o material em suspensão e a concentração de carbono orgânico dissolvido e particulado.

Capítulo III:

- Avaliar *in situ* a técnica DGT quanto às frações lábeis dissolvidas de Cu e Zn junto ao Estaleiro Santos, através da exposição das unidades de DGT na coluna d'água por 48 horas em distintas condições sazonais e hidrológicas do estuário.
- Verificar a fração lábil -DGT em relação a fração lábil particulada na água para Cu e Zn do Estaleiro Santos em distintas condições de salinidade.
- Correlacionar as frações de metais lábeis na água do Estaleiro Santos com os parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e salinidade), material em suspensão e a concentração de carbono orgânico dissolvido e particulado.

CAPÍTULO I

Este capítulo refere-se à determinação de metais lábeis (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni) em sedimentos ($<63\mu\text{m}$) em oito localidades no estuário da Lagoa dos Patos. Concentrações dos mesmos metais nas tintas anti-incrustantes mais comercializadas no estuário também foram determinadas. Este manuscrito ainda não foi submetido a periódico.

Variabilidade espacial e sazonal de metais lábeis em sedimentos estuarinos de áreas sob influência de tintas anti-incrustantes

*Luiza Dy Fonseca Costa¹, Julio Cesar Wasserman³, Mônica Wallner-Kersanach¹ & Nicolai Mirlean²,

¹*Laboratório de Hidroquímica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Campus Carreiros, CEP: 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil*

²*Laboratório de Oceanografia Geológica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Campus Carreiros, CEP:96203-900 Rio Grande-RS, Brazil*

³*Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

Corresponding author.

e-mail address: costaluizady@yahoo.com (L.D.F. Costa)*,

Telephone number: + 55 53 3233 6864 ; +55 53 3233 6835

Resumo

Resíduos de tintas anti-incrustantes podem contribuir com altas concentrações de metais no sedimento. O objetivo deste estudo é avaliar sazonalmente e espacialmente as concentrações de metais (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni,) lábeis em sedimentos superficiais (< 63µm) de áreas portuárias, marina e estaleiros no estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil), sob a influência das tintas anti-incrustantes de embarcações. As marcas mais comercializadas de tintas na região (Microm Premium International, Renner AF 10, Tritão e WEG) foram analisadas para estes elementos. As maiores concentrações de Cu e Zn no sedimento dos estaleiros estão de acordo com a dominância de ambos elementos nas tintas anti-incrustantes. O efeito do evento El Niño na região causou um decréscimo das concentrações de metais lábeis no sedimento no inverno/2009 até o verão/2010. O aumento das concentrações de metais lábeis após este evento estiveram mais relacionadas com a hidrodinâmica local, promovendo trocas de pH e salinidade na água, que a variação sazonal em si. A alta correlação entre Cu e Zn no sedimento comprova que ambos metais provêm das tintas anti-incrustantes. Os teores de Pb estiveram correlacionados com os teores de Cu e Zn, e estes em menor grau com Cr e Ni. O estaleiro de mais de um século de atividade apresentou elevadas concentrações de metais independente da sazonalidade. Cu e Zn lábeis estiveram acima dos valores recomendados pela Resolução No. 344 CONAMA/2004 para o Nível 2, tóxico a biota, o Pb lábil esteve acima do Nível 1, possivelmente tóxico a biota.

Palavras chave: metais, sedimento, estuário, biodisponibilidade, tintas anti-incrustantes.

1. Introdução

A contaminação por metais no sedimento é vista como um problema mundial, ocorrendo principalmente em sedimentos costeiros e estuarinos (Lee et al., 2008). Sedimentos costeiros e estuarinos têm sido amplamente estudados para avaliar a qualidade da água devido à alta estabilidade e baixa variabilidade do compartimento sedimento, quando comparado à coluna da água (Amaia et al., 2004). Os sedimentos são considerados depósitos e fonte secundária de poluentes, sendo que as concentrações de metais em sedimentos são ordens de magnitude maiores, que as encontradas na água. Este compartimento é preferível para estudo por permitir uma avaliação consistente de contaminação temporal e espacial (Salomons & Förstner, 1984).

Os metais no sedimento passam por processos de adsorção, desorção, oxidação-redução e precipitação, sendo incorporados eficientemente dentro do ecossistema marinho como resultado de atividades humanas (Valdes et al., 2005). Em áreas estuarinas tais aspectos podem tornar-se mais complexos dependendo das variações sazonais. Estas variações em contaminação de metais no sedimento têm sido observadas (Birch et al., 2001; Luiz-Silva et al., 2006; Buggy & Tobin, 2008; Prego et al., 2008; Lee et al., 2008; Strady et al., 2011) em ambientes aquáticos.

Metais podem ser liberados do sedimento para a água superficial, mas não permanecem totalmente em solução, parte é adsorvida no material particulado em suspensão. Os mesmos podem ser reciclados por processos biológicos, por mudanças ambientais, ou ação de agentes químicos, podendo ainda entrar na cadeia alimentar e retornar à coluna da água (Salomons & Förstner, 1984).

Dentre as entradas antrópicas, os metais podem enriquecer os sedimentos estuarinos através das tintas anti-incrustantes aplicadas em cascos de embarcações e estruturas submersíveis, incluindo plataformas flutuantes, quebra mar, atracadouros, tanques rede de aquicultura, bóias, oleodutos e plataformas de perfuração, estas reduzem o crescimento de organismos incrustantes (Almeida et al., 2007). Uma vez que, a acumulação de limo, algas e organismos aumenta a resistência friccional da embarcação na água, resultando em perda de velocidade, alto consumo de combustível e redução na capacidade de manobrar a embarcação. Assim, as incrustações podem comprometer a segurança da embarcação devido à redução da estabilidade e ainda ocultar defeitos estruturais (Turner, 2010).

Ao longo dos anos, uma variedade de métodos vem sendo utilizado para prevenir incrustações, tais como piche, alcatrão e revestimento de cobre (Almeida et al., 2007). Durante as últimas décadas foram usadas tintas contendo vários tipos de biocidas, tais como: tributil estanho (TBT), cobre (Cu) e Irgarol. Porém estes biocidas demonstraram toxicidade para a vida aquática (Férrandez-Alba et al., 2002). Deste modo, com o proibimento do uso do TBT (IMO, 2001), e banimento global em 2008 o cobre torna-se o biocida predominante nas tintas anti-incrustantes (Readman, 2006).

O óxido cuproso (CuO_2) é a escolha usual de pigmentos embora o tiocianato de cobre ($\text{Cu}(\text{SCN})$) e óxido de Zinco (ZnO), sejam comumente empregados. A taxa de lixiviação é controlada pela dissolução cinética dos constituintes ativos e os mecanismos pelos quais estes são expostos no meio aquático (Singh & Turner, 2009a; Turner, 2010)

A cidade de Rio Grande, RS, possui três áreas portuárias utilizadas para atracações de embarcações: o Porto Velho, o Porto Novo e o Superporto. Nestas áreas também estão situados dois estaleiros para reparos de embarcações, e durante o presente estudo iniciou-se a instalação do Estaleiro Rio Grande, um dique Seco com 440 mil metros quadrados de área construída tendo capacidade para execução e reparos em plataformas de petróleo.

Na região da cidade de Rio Grande as marcas de tintas anti-incrustantes mais comercializadas são Micron Premiun International, Renner AF 10, Tritão e WEG. O efeito biocida e sua durabilidade variam de acordo com cada marca.

As diferenças entre marcas de tintas e seus usos em navios e em embarcações recreacionais foram verificadas por Karlsson et al.(2010) e constataram, que além dos biocidas, outras substâncias podem ser responsáveis pela toxicidade juntamente com os metais. Nestas áreas portuárias, além da entrada de metais via tintas anti-incrustantes, há frequentes operações de dragagem para a manutenção do canal do Porto Novo de Rio Grande. As dragagens podem remobilizar de inúmeros poluentes contidos no sedimento.

Apesar de ser uma consequência da operação portuária a contaminação de sedimentos restritos as operações de dragagem podem ter impacto imediato, atingindo a região que foi dragada, pela remoção e ressuspensão de sedimentos e recontaminação devido ao fluxo de inundação da região e o local em que será disposto o material dragado (Buruaem et al., 2012).

No Brasil não existe legislação específica quanto ao uso de tintas anti-incrustantes e estudos indicando o impacto destas tintas a base de cobre e zinco são ainda muito escassos (Paradas & Amado Filho, 2007). Quanto à dragagem, a Resolução CONAMA No. 344/2004 dispõe sobre o manejo e destino do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, estabelecendo níveis de poluentes, incluindo os metais no sedimento na fração total em água doce, salina e salobra.

Porém, a fração fina do sedimento e a mobilidade dos metais não são mencionadas na Resolução. A fração fina e de metal lábil são importantes em termos de contaminação ambiental, pois sua composição pode variar de acordo com as mudanças ambientais naturais, o que não ocorre com a fração total do sedimento. No caso da Lagoa dos Patos, a remobilização dos sedimentos para a coluna d'água é comum, o que favorece a liberação da fração lábil de metais (Wallner-Kersanach et al., 2009), podendo elevar as concentrações de metais na coluna d'água e dependendo da espécie e a concentração de metal liberada podem ter efeitos tóxicos para os organismos.

Assim, o presente estudo visa a avaliar concentrações de metais na forma lábil (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni,) em sedimentos superficiais ($< 63\mu\text{m}$) tanto sazonalmente como espacialmente em áreas portuárias, incluindo marina e estaleiros no estuário da Lagoa dos Patos, levando em consideração a possível influência no meio das tintas anti-incrustantes de embarcações.

2. Material e métodos

2.1. Área de estudo

A Lagoa dos Patos (10.360 km^2) situa-se ao sul do Brasil onde o regime de ventos é sua principal forçante (NE-SW) controlando a salinidade, a circulação e o nível do mar (Garcia, 1998). Contudo, devido à baixa amplitude de maré (0,47m) o estuário da Lagoa dos Patos é bem misturado verticalmente (Niencheski et al., 1994). A maré é confinada, devido a sua forma estrangulada da lagoa (Möller, 1996), possuindo um único contato com o Oceano Atlântico através de um estreito canal no extremo sul (Niencheski & Windom, 1994).

Assim o tempo de residência de compostos na água e no sedimento depende mais de condições meteorológicas como vento, chuvas e evaporação, distinguindo o

estuário da Lagoa dos Patos da maioria dos ecossistemas estuarinos no mundo (Niencheski et al., 1994).

Com a ação dos fenômenos El-Niño e La-Niña ocorrem períodos chuvosos e de intensa estiagem na região havendo permanência prolongada de água doce ou água salgada no interior do estuário (Garcia, 1998), as características destes fenômenos mudam não somente a hidrodinâmica do ambiente como o povoamento de diversos organismos.

Além disso, as atividades antropogênicas alteram o conteúdo original da areia, silte e argila, sendo que a fração argilosa superficial nas regiões inferiores do estuário apresentam-se enriquecidas em carbono orgânico (1,5% da fração fina) e metais como Cu, Zn, Pb, Cr, Mn, Fe, Ni e Co (Baisch et al., 1988).

Os locais amostrais foram determinados em áreas sem entradas diretas de efluentes e de acordo com áreas próximas a atividades portuárias, a marina e a reparo de embarcações durante um ano. As amostras de sedimento foram coletas nos períodos de inverno (Julho, 2009), primavera (Outubro, 2009), verão (Janeiro, 2010), outono (Abril, 2010) e inverno (Julho, 2010).

Oito locais foram selecionados (Fig. 1), três na marina do *Yacht Club* do Rio Grande, nomeados: Y1 (S32°01'604" W52°06'450") cais localizado no interior da enseada, perto da área de reparos das embarcações, Y2 (S32°01'573" W52°06'492") situado exatamente no meio da marina e Y3 (S32°04'529" W52°06'473"), o primeiro cais da marina com maior hidrodinâmica e renovação hídrica. Nos períodos entre primavera e verão o *Yacht Club* do Rio Grande tem grande movimentação de embarcações atracadas, chegando e saindo da marina, assim, como reparos de embarcações. No m eses de outono e inverno, há um maior número de embarcações atracadas, algumas recebendo pequenos reparos no interior da própria marina.

O estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA (GS) (S32°01'765" W52°04'918") com mais de um século de funcionamento, atua na manutenção de embarcações. O Posto Marine (PM) (S32°01'761" W52°04'931"), posto de abastecimento de embarcações, com bombas de combustível e água está localizado ao lado de GS. Estes dois locais estão situados na área do Porto Velho.

O Porto Novo de Rio Grande (PN) (S32°02'651" W52°05'451") considerado um importante porto no país para o desenvolvimento do comércio internacional brasileiro, possuindo um calado de 31pés (9,44m) dentro da área de atracação e 40 pés

(12,19m) no início do canal de acesso, com movimentação média de 3000 embarcações ao ano.

O Estaleiro Santos (SS) (S32°08'210" W52°06'238") localizado na área denominada Superporto, com mais de 20 anos de funcionamento, realiza manutenção de embarcações, tanto recreacional, de pesca como de órgãos públicos. O Saco do Justino (JT) (S32°05'102" W52°13'130") foi adicionalmente selecionado como uma área mais afastada dos demais locais, não havendo atividades de reparo nem atracação de embarcações.

2.2. Amostragem de sedimento

Sedimentos superficiais foram coletados utilizando um amostrador pontual de inox tipo Van Veen. As amostras de cada local foram extraídas diretamente da draga com espátula plástica, para evitar contaminação nas amostras, mesmo a draga sendo em inox, apenas o sedimento que não entrou em contato com o material da draga foi coletado e passaram por peneira plástica e malha de tecido ($< 63\mu\text{m}$) *in situ*, utilizando a água do próprio ambiente para garantir a integridade das amostras.

Após, as amostras foram condicionadas em bolsas plásticas. Outra alíquota de sedimento de cada local amostral foi coletada para Carbono Orgânico Total (COT) utilizando uma espátula e peneira em inox ($< 63\mu\text{m}$), estas amostras foram condicionadas em frascos de vidro previamente lavados com HCl 20% (Merck) e as tampas dos frascos foram cobertas com papel alumínio para evitar que as amostras tenham contato com o plástico da tampa.

Os parâmetros pH e salinidade da água foram analisados *in situ* em todos os períodos de amostragem.

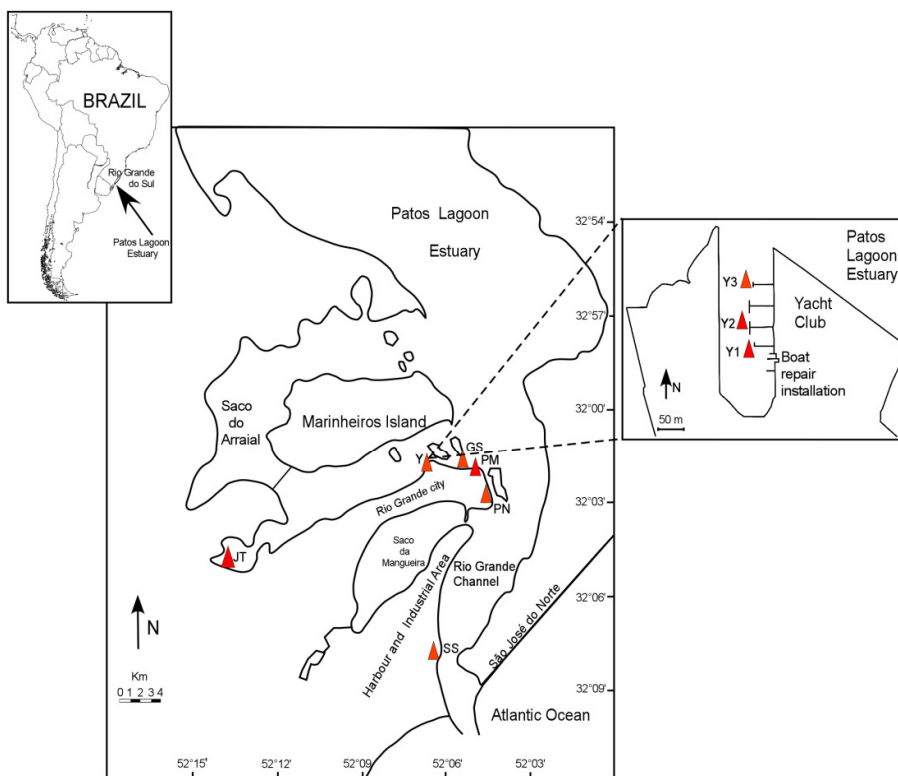


Fig.1. Locais amostrais no Estuário da Lagoa dos Patos: Saco do Justino (JT), Yacht Club (Y1, Y2, Y3), Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA (GS), Posto Marine (PM), Porto Novo do Rio Grande (PN) e Estaleiro Santos (SS).

2.3. Amostras de tintas

Quatro marcas de tintas anti-incrustantes, dentre as mais comercializadas na região do estuário da Lagoa dos Patos foram selecionadas para serem analisadas quanto a sua composição metálica no presente estudo, Micron Premiun International (Akzo Nobel Industrial Paints, S.L, Barcelona, Espanha), Renner AF (Renner Herman S.A, Porto Alegre, RS, Brasil), Tritão (Akso Nobel LTDA, São Gonçalo, RJ, Brasil) e WEG (WEG tintas Rodovia BR 280 Km 50, Guaramirim, Brasil).

A diferença entre as marcas está no tempo de eficiência das tintas, ou seja, a duração do efeito biocida na embarcação. Em sua composição, geralmente, estão presentes metais como Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd e Fe principalmente na forma de óxidos e um ou mais biocidas orgânicos, porém nos rótulos das embalagens das tintas não são mencionados com exatidão a composição de metais. As amostras de tintas foram

adquiridas através do Estaleiro Santos Ltda., um dos locais amostrais do presente estudo.

2.4. Técnicas analíticas

2.4.1. Metais na fração lábil no sedimento

Os sedimentos coletados para a análise de metais foram secos em estufa a 60° C, macerados e passaram por processo de digestão ácida. Para a avaliação dos metais os sedimento (< 63µm) foram lixiviados de 1g de amostra seca com 0,1M HCl (v/v) Suprapuro® (Merck, Germany) durante um período de 24 horas, em duplicata, sob agitação contínua na razão sólido/líquido de 1:20 (g/ml) à temperatura ambiente. O produto dessa lixiviação foi deixado em repouso por 5 horas para decantação. Após, filtrado em papel filtro Whatman nº 44 de velocidade lenta à pressão ambiente. Os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos de 25 ml e avolumados com solução de 0,1M HCl (adaptado de Li et al., 2009).

Para a definição da metodologia com extração utilizando 0,1M HCl foi realizado um teste analisando amostras de sedimento com 0,5 e 0,1M HCl (n=10). Não havendo diferenças entre as extrações e as amostras, optou-se por utilizar a extração dos metais no sedimento com menor concentração de HCl. A extração com a concentração de 0,1 M HCl é sugerida como a mais adequada, uma vez que atinge os metais fracamente ligados a matriz silicata (Fiszman et al., 1984, Nolting et al., 1996). Esta extração está relacionada com concentrações de metais liberados na 3ª etapa de extração sequencial para Cu, Zn, Pb e Fe, ou seja, metais ligados a óxidos amorfos, carbonatos, matéria orgânica e de hidróxidos de Fe (Sutherland, 2002).

A fração lábil de metais obtida através da extração com 0,1M HCl fornece o grau de contaminação no sedimento proveniente das atividades humanas (Adami et al., 2007), comuns em áreas estuarinas, principalmente em locais com atividades portuárias e de manutenção de embarcações.

Cada duplicata de amostras de sedimento foi analisada duas vezes para Cu, Zn, Pb, Cr e Ni em ICP-OES no Laboratório de Hidroquímica da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Para a determinação da precisão do método analítico foram conduzidos diferentes *spikes* com alíquotas de amostras com três concentrações conhecidas dos diferentes metais (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni). A variação do método aplicado

esteve entre $\pm 10\%$ para todos os metais, conforme descrito em Harris (2007). Brancos foram incluídos em cada bateria de análise.

O limite de detecção (3σ) a partir de leituras de brancos ($n=7$) analisado em ICP-OES para os diferentes metais foram $0,21\mu\text{g g}^{-1}$ (Cu), $0,64\mu\text{g g}^{-1}$ (Zn), $0,57\mu\text{g g}^{-1}$ (Cr), $0,17\mu\text{g g}^{-1}$ (Ni) e $1,9\mu\text{g g}^{-1}$ (Pb).

2.4.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As amostras de sedimentos em duplicata e destinadas para COT ($< 63\mu\text{m}$) foram secas em estufa a 60°C , e maceradas. Após, descarboxatadas em vapor de HCl concentrado (Merck, Germany) por 24h, para a remoção do carbono inorgânico (Zimmermann et al., 1997) e posteriormente analisadas quanto ao COT com um analisador elementar CHNS/O Série 2400 da Perkin Elmer no Laboratório de Hidroquímica da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Para a determinação da precisão do método foi avaliado a análise de material de referência certificado acetanilida e MESS-1 (National Research Council Canada).

A presença de metais pesados nos materiais de referência certificados ou mesmo em amostras de locais contaminados pode causar interferência durante a análise de carbono no sedimento, para eliminar possíveis transferências foi necessário pesar juntamente com a amostra 10mg de pentóxido de vanádio (V_2O_5) (Wallner-Kersanach et al., 2010). A recuperação da acetanilida e do MESS-1 ($n=3$) foi expressa em percentual de seus valores certificados com uma recuperação média de 100,09 e 99,33 % respectivamente.

2.4.3. Tintas anti-incrustantes

As concentrações dos diferentes metais analisados nos sedimentos foram verificadas nas diferentes marcas de tintas. As análises das amostras das tintas anti-incrustantes seguiram o protocolo do Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG (LOG). Assim, foram pesadas 1,5g de tinta fresca em papel filtro. O papel filtro de cada amostra (duplicata) foi dobrado e levado a mufla em cadinhos de porcelana a $100-200^\circ\text{C}$ por 1h, até que não mais fosse percebido o odor da tinta. Após as amostras resfriadas estas foram maceradas e 0,5g pesadas em erlenmeyer de 50mL. A este material adicionou-se 6mL de HCl + 2mL de HNO_3 e deixadas em minicondensador

por uma noite. Após, foram aquecidas a 80-90°C por 30 minutos com os condensadores, após deste procedimento foram resfriadas e filtradas com papel filtro whatman nº 44, velocidade lenta à pressão ambiente, completando o volume final a 100mL com água supra pura (tipo Milli-Q).

Os extratos obtidos desta digestão foram analisados para Cu, Zn, Pb, Cr e Ni nas diferentes marcas de tintas anti-incrustantes por espectrometria de absorção atômica em regime de chama utilizando o aparelho GBC 932 no Laboratório de Oceanografia Geológica.

3. Tratamento estatístico dos dados

Para que os dados de metais no sedimento apresentassem uma distribuição normal, foram transformados para $\log(x+1)$. Para verificar a relação dos metais entre si e com o COT, nos distintos períodos sazonais, foi aplicado teste de Correlação de Pearson ao nível de significância de 0,05.

4. Resultados e Discussão

As concentrações médias dos metais traço na fração lábil (Cu, Zn, Pb, Cr e Ni) dos sedimentos superficiais e do carbono orgânico total (COT) estão representados na Fig. 2. Os elementos Cu, Zn e Pb apresentaram, em geral, as maiores concentrações, e o Cr e Ni em menores concentrações. O local Estaleiro Gustavo (GS) obteve as maiores concentrações de Cu, Zn, Pb e Ni.

O local mais afastado o Saco do Justino (JT) apresentou variações de acordo com o período sazonal com um menor valor de Cu lábil no verão ($4,45 \mu\text{g g}^{-1}$) e maior no inverno/10 ($19,16 \mu\text{g g}^{-1}$). Os maiores teores de Cu lábil foram encontrados em GS em todos os períodos sazonais, mas com acréscimos nas concentrações lábeis na primavera/09 ($546,93 \mu\text{g g}^{-1}$), no verão ($768,64 \mu\text{g g}^{-1}$) e no inverno/10 ($466,25 \mu\text{g g}^{-1}$). Quando comparado ao inverno de 2009, ocorreu um aumento nas concentrações de Cu lábil nos períodos sazonais de 2010 em locais com evidente contribuição deste elemento, como o Yacht Club (Y1), o local de abastecimento de embarcações Posto Marine (PM) e o Estaleiro Santos (SS). Este acréscimo médio de Cu lábil foi de 1,2 x em Y1, 3x em PM e 7x em SS. Neste último com variações de Cu lábil de 42,87 a 71,62 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os teores de Cu lábil em Porto Novo (PN) apresentaram uma baixa variação

sazonal e estiveram entre 5,55 e 7,46 $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto no inverno/09 com um decréscimo de 3,04 $\mu\text{g g}^{-1}$.

O Zn lábil apresentou comportamento semelhante ao Cu lábil, com maiores concentrações em GS na primavera/09 (479,07 $\mu\text{g g}^{-1}$), no verão (587,81 $\mu\text{g g}^{-1}$) e no outono/10 (572,95 $\mu\text{g g}^{-1}$). Comparado com o ano de 2009, o acréscimo médio dos teores de Zn lábil em PM e SS foram respectivamente de 2x e 2,7x. Suas maiores concentrações de Zn lábil em 2010 foram 63,73 $\mu\text{g g}^{-1}$ em PM no verão e 106,50 em SS no inverno.

Na enseada no interior da marina, os teores de Zn lábil apresentaram distribuição semelhante ao Cu lábil, com valor mais elevado em Y1, independente do período sazonal. Em PN, a concentração mais elevada foi no verão/10 (25,91 $\mu\text{g g}^{-1}$), porém em geral com concentrações baixas e pouco variáveis ao longo dos diferentes períodos sazonais. No entanto, o local mais afastado JT apresentou variações nas concentrações de Zn lábil, porém com valores similares na primavera/09 (18,51 $\mu\text{g g}^{-1}$) e no inverno/10 (18,42 $\mu\text{g g}^{-1}$).

As concentrações médias de Pb lábil também variaram com a sazonalidade, sendo maiores em GS em todos os períodos estudados. Os valores de Pb lábil mais elevados foram na primavera/09 (161,90 $\mu\text{g g}^{-1}$), no verão (178,71 $\mu\text{g g}^{-1}$) e no inverno/10 (156,01 $\mu\text{g g}^{-1}$). Diferentemente do Cu e do Zn lábeis, os teores de Pb lábil apresentaram um acréscimo em PM, quando comparado a SS durante todos os períodos.

O aumento médio de Pb lábil no ano de 2010 em PM foi de 3x em relação ao ano de 2009. No local SS a maior concentração de Pb lábil ocorreu no verão/10 (23,23 $\mu\text{g g}^{-1}$), indicando um acréscimo médio de Pb lábil de 1,7x em 2009 quando comparado ao ano de 2010. O teor de Pb lábil se destacou no verão no interior da marina (Y1) (46,44 $\mu\text{g g}^{-1}$). O PN não apresentou variação sazonal quanto as concentrações de Pb lábil no sedimento, tendo seu maior valor no verão/10 (8,07 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Ao contrário, o local mais afastado (JT) apresentou variações sazonais nas concentrações de Pb lábil com a mais baixa no outono/09 (6,06 $\mu\text{g g}^{-1}$) e a mais elevada no verão/10 (27,24 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Comparado com os demais elementos, os teores de Cr lábil indicaram uma distribuição mais homogênea ao longo dos períodos sazonais e diferentes locais amostrais. Como os demais metais, os teores de Cr lábil apresentaram acréscimos no ano de 2010, embora menores. Nas áreas mais abrigadas como o JT e no Yacht Club,

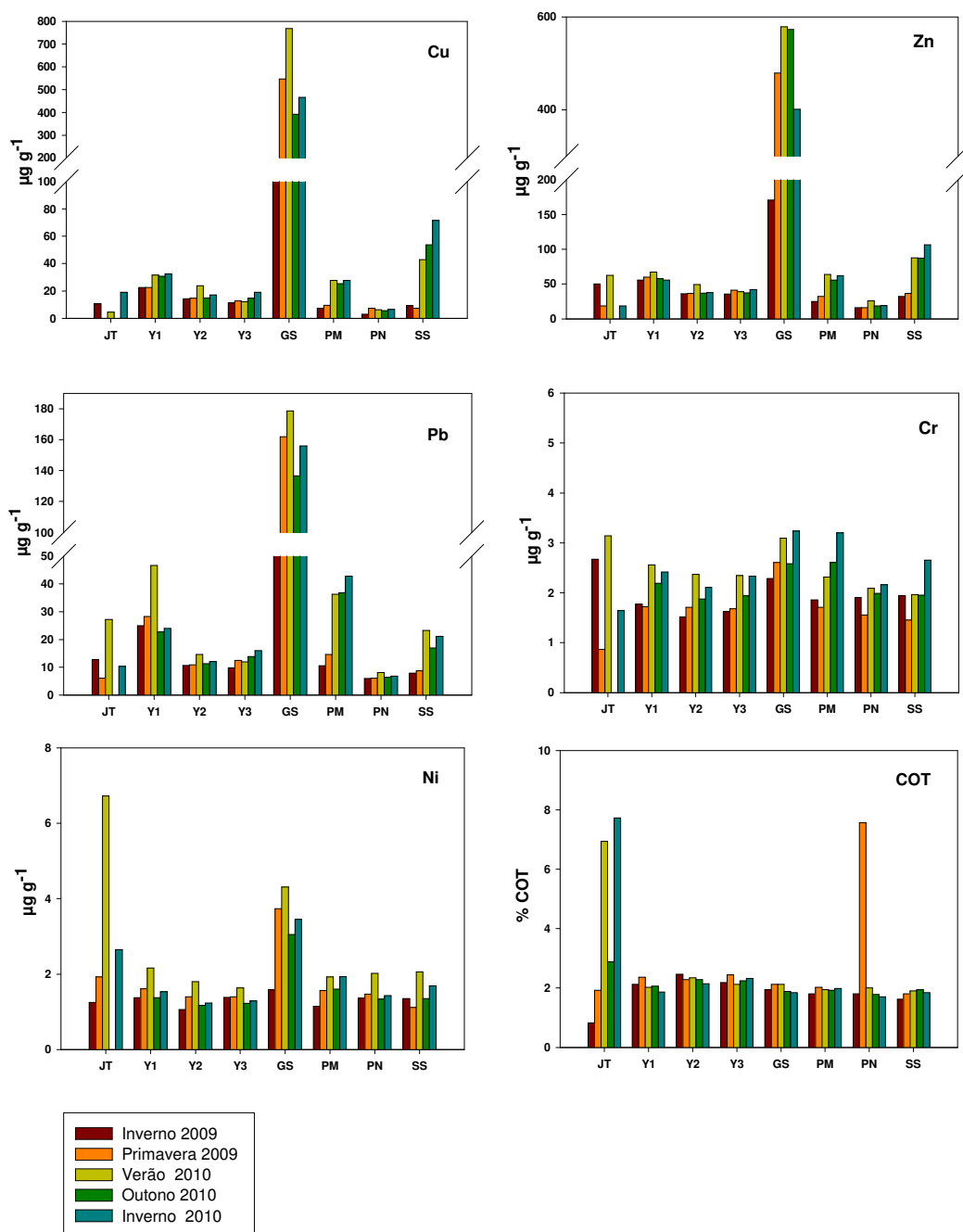


Figura 2. Concentração média de metais traço ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) lábeis e carbono orgânico total (%COT) no sedimento ($< 63\mu\text{m}$) em diferentes localidades e períodos sazonais no estuário da Lagoa dos Patos. Locais: Saco do Justino (JT), Yacht Club (Y1, Y2 e Y3), Estaleiro Gustavo (GS), Posto Marine (PM), Porto Novo (PN) e Estaleiro Santos (SS).

ocorreu um acréscimo dos teores de Cr lábil no verão/10. No JT os valores mais elevados estiveram presentes no inverno/09 ($2,67 \mu\text{g g}^{-1}$) e no verão/10 ($93,14 \mu\text{g g}^{-1}$).

As áreas com maior hidrodinâmica apresentaram um acréscimo nos teores de Cr lábil no inverno/10, em relação os demais períodos sazonais, como em GS, PM, SS e PN (Fig.2).

Em geral, assim como as concentrações de Cr lábil, as concentrações de Ni lábil não variaram muito entre as localidades, exceto no local afastado JT e em GS. No verão de 2010 foi verificada uma alta concentração de Ni lábil ($6,72 \mu\text{g g}^{-1}$) em JT, seguido de GS ($4,30 \mu\text{g g}^{-1}$). Os demais locais no verão de 2010 estiveram com teores de Cr lábil entre $1,64$ - $2,16 \mu\text{g g}^{-1}$.

As maiores concentrações de COT no sedimento foram no local afastado JT no verão (6,94 %) e no inverno/10 (7,73%), assim, como em PN (7,57%) na primavera/09. Os demais locais indicaram teores variando de 1,63 - 2,46% durante os distintos períodos sazonais.

As concentrações médias em peso seco ($\mu\text{g g}^{-1}$) de metais na fração total nas marcas de tintas mais comercializadas na região do estuário da Lagoa dos Patos indicaram maiores teores para o Cu e Zn expressas em percentual (Tab. 1).

Concentrações menores em nível de ppm foram encontradas para Ni e Pb, seguidas do Cr.

Dentre as marcas de tintas anti-incrustantes analisadas as que apresentaram maiores concentrações em peso seco de Cu foram as marcas WEG e Renner AF 10 sendo mais de 50% da composição da tinta. As concentrações de Zn foram maiores nas marcas Renner AF 10 e Tritão apresentando valores acima de 20%.

Em geral Pb, Cr e Ni variaram também em suas concentrações, com maiores teores de Pb na marca Renner AF 10, de Cr na marca WEG e de Ni na marca Microm Premium. As tintas com maiores concentrações de Pb (Renner AF 10 e WEG) foram as que possuíram os maiores teores de Cu também. O alto teor de Cr verificado na marca WEG foi três vezes superior ao da marca Tritão.

Tabela 1. Concentração média de metais ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso seco) em tintas anti-incrustantes utilizadas em embarcações no estuário da Lagoa dos Patos.

Metais	Cu (%)	Zn (%)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Tintas anti-incrustantes					
Microm Premium	40,62	15,18	105,0	4,6	185,8
WEG	61,26	15,06	137,2	25,8	125,2
Renner AF 10	50,4	26,4	177,2	5,8	68,0
Tritão	45,18	24,0	101,8	8,0	114,2

As concentrações dos metais traço lábeis estudados e COT nos sedimentos superficiais exibiram, em geral, variações de acordo com as características da localidade considerada e indicando algumas variabilidades sazonais. As variações sazonais dos metais foi mais evidente para os elementos com maiores concentrações nas tintas anti-incrustantes como o Cu, Zn e Pb e nos locais com a presença de resíduos provenientes deste tipo de tintas, como os estaleiros Gustavo (GS) e Santos (SS), além do Posto Marine (PM) (Fig. 2).

As mudanças climáticas ocorridas devido fenômeno El Niño, presente desde o inverno/09 até a verão/10, favoreceu a descarga de água doce no estuário por 6 meses consecutivos, devido à intensa precipitação resultando na diminuição da salinidade no estuário. Além disso, ocorreram serviços de dragagem na área do Porto Novo durante o período de estudo, promovendo remobilização do sedimento de fundo.

A estabilidade dos sedimentos superficiais é determinada pela hidrodinâmica local e processos de transporte sedimentar. Num evento de tempestade ou de alta descarga de água doce no estuário, este material sedimentar poderá ser movimentado e para isso será dependente das condições fisiográficas das águas circundantes (Buggy & Tobin, 2008). Como o estuário da Lagoa dos Patos possui uma alta hidrodinâmica e dependendo da localização, essa instabilidade sedimentar pode ocorrer, liberando a fração lábil de metais a partir do sedimento para a coluna d'água.

No ano de 2010, após o estabelecimento das condições normais climáticas, as concentrações lábeis de metais também indicaram um acréscimo nos períodos sazonais estudados, provavelmente relacionados ao acréscimo de pH (6,96-8,13 em Abril/10; 6,43-8,3 em Julho/10) e salinidade (6,6-8,5 em Abril/10; 25-29 em Julho/10) na água.

Independente dos locais estudados, em todos os períodos sazonais foi observada uma correlação altamente significativa ($p < 0,05$) entre Cu e Zn ($n = 14$; $r = 0,92 - 0,98$). Correlações que variaram de significativa a altamente significativa entre Cu e Pb ($n = 14$; $r = 0,81 - 0,96$), assim como entre Zn e Pb ($n = 14$; $r = 0,75 - 0,98$) para todos os períodos sazonais. Os resultados indicam que estes elementos possuem a mesma fonte antrópica nos locais estudados.

Os elementos Cr e Ni também apresentaram forte correlação positiva ($p < 0,05$) com Cu, Zn e Pb, principalmente na primavera/09, outono e inverno/10. Períodos sazonais em que estes elementos aparecem mais correlacionados entre si, como no outono/10, estando provavelmente associado com a salinidade intermediária da água no estuário. Neste sentido, a variação da salinidade, que regula o pH, são mais importantes para a disponibilidade dos metais lábeis, do que a sazonalidade ou o período de manutenção de embarcações nos estaleiros. Este resultado está de acordo com o modelo conceitual proposto por Windom et al. (1999) para a Lagoa dos Patos, no qual os processos de trocas iônicas e desorção de metais do sedimento ocorrem à partir da salinidade 6 dita intermediária (Du Lang et al., 2009; Hong et al., 2011)

As maiores concentrações de Cu e Zn lábeis nos estaleiros estão de acordo com as concentrações encontradas nas tintas anti-incrustantes, cujos elementos são dominantes na composição das mesmas (Tab. 1). Embora o Pb lábil não esteja elevado nas tintas como o Cu e o Zn, sua alta ocorrência principalmente em GS, provavelmente ocorre devido a sua afinidade em se acumular no sedimento.

Os elevados teores de Cu, Zn e Pb em GS em todos os períodos sazonais são o resultado das atividades do estaleiro há mais de um século de funcionamento, tendo causado um passivo ambiental principalmente na área da carreira, aparato que eleva as embarcações para serem reparadas, mesmo não estando em pleno funcionamento durante todo o período amostral de 2009 a 2010. Esta área é mais abrigada, não estando situada no canal de acesso ao estuário (Fig. 1), favorecendo o acúmulo de metais no sedimento. O Estaleiro Santos (SS) funciona há 20 anos, mas por estar na área de canal do estuário, área mais estreita, sua hidrodinâmica é maior causando uma dispersão maior dos contaminantes.

Em estaleiros, as embarcações uma vez içadas pela carreira para o continente são raspadas para remover as incrustações, lavadas, reparadas, preparadas para receber a tinta anti-incrustante e finalmente pintadas e em menos de 72h após a pintura são recolocadas na água (comunicação pessoal, Estaleiro Santos). Os resíduos destas

operações, como restos de lixas, pedaços de metais, restos de tintas, resíduos de trocas de óleo, lubrificantes, combustível das embarcações e anodos de sacrificio desgastados são recolhidos nos estaleiros estudados. Porém a água residual da lavagem, a poeira das raspagens, os restos com fragmentos de tintas e óleo liberado das embarcações ficam expostos e entram em contato com o meio aquático (Singh & Turner, 2009b).

O Cu, Zn e o Pb têm aumentado no ambiente estuarino, devido principalmente às atividades antropogênicas (Tanner et al., 2000). O Cu usado em tintas anti-incrustantes em embarcações e o Zn empregado como um metal protetor de agentes corrosivos (Prego et al., 2008), utilizado nas tintas anti-incrustantes e anodos de sacrifício. O Pb está na composição do combustível, óleos, baterias e lubrificantes nas embarcações (Nemr et al., 2006). Neste sentido o alto teor do Pb lábil no interior da enseada Y1 no verão/10 pode ter origem no tipo de tinta utilizado, além do óleo diesel e lubrificantes de embarcações de lazer (Fig. 2).

No *Yacht Club* as tintas da marca Renner AF 10 e a Tritão são as mais utilizadas, sendo que a tinta de marca Renner AF 10 possui a mais alta concentração de Pb, quando comparada com as demais tintas (Tab. 1). O acréscimo de Pb lábil no local afastado JT no verão/10, não tem uma origem definida. Os pescadores do estuário utilizam em suas embarcações artesanais as mesmas tintas acima citadas, além da marca WEG. No entanto, esta atividade no local JT não é comum. Fontes prováveis são o óleo diesel das embarcações e/ou possíveis descartes de Pb utilizados em materiais de redes de pesca, outras possíveis entradas seria de materiais para construção de telhados e tintas de residências (Mirlean et al., 2005).

Os elementos Pb, Cr e Ni são naturalmente presentes nos óxidos de Cu e Zn adicionados as tintas anti-incrustantes (comunicação pessoal, Allchem Química Indústria e Comércio Ltda). Como as concentrações de Cr e Ni são mais baixas nas tintas (Tab. 1), seu impacto no meio é menor, comparado com o Cu e o Zn (Fig. 2). Os teores mais elevados de Ni lábil no sedimento do Estaleiro Gustavo (GS), exceto no inverno/09, sugere que este tenha como origem a atividade do estaleiro. Entretanto, concentrações lábeis elevadas de Cr e Ni no local JT no verão/10 foram acompanhadas de altas concentrações de carbono orgânico total (COT) no sedimento ($p < 0,05$), sugerindo que, além dos blooms fitoplancctônicos nestas áreas rasas do JT, aportes de antrópico possa estar ocorrendo no local. Da mesma forma, o aumento expressivo do COT em PN, mas sem aumento dos metais lábeis no sedimento, sugere uma contribuição orgânica de carbono natural ou recente de forma antrópica.

De acordo com Casado-Martinez et al. (2006), os metais são os principais contaminantes em sedimentos dragados de áreas portuárias. Nas áreas portuárias, como no caso da área do Porto Novo (PN), ocorrem normalmente atividades de dragagem, o que favorece a baixa concentração de metais lábeis no sedimento superficial, observada em todos os períodos sazonais. O local PN possui uma alta hidrodinâmica causando o baixo tempo de residência do material em suspensão resultante da dragagem, assim, como qualquer outro aporte antrópico gerados pelas embarcações.

As concentrações de metais lábeis encontradas nas áreas estudadas foram comparadas com áreas recebendo aportes antrópicos, exceto o local da Plataforma Continental Amazônica (Tab. 2) incluindo extrações de metais de 1M HCl, devido a poucos resultados existentes na fração de 0,1M em sedimentos finos. Os resultados do presente estudo foram agrupados em relação à vocação de cada área, para permitir comparações.

As concentrações de Cu no sedimento podem ser elevadas em locais como marinas, estaleiros, portos e enseadas, como verificado por Jones et al. (2005) no Reino Unido (UK). Os teores de Cu lábil nas áreas de estaleiros foram mais elevados, quando comparadas com o Golfo de Suez (Mar Vermelho). Embora as áreas da marina do *Yacht Club* indicaram as maiores concentrações de Cu lábil depois do estaleiro GS, estas se encontram mais baixas, em relação às demais áreas citadas da literatura.

O máximo teor médio de Zn lábil, embora elevado no estaleiro GS, se encontra mais baixo, do que as concentrações no Mar Báltico. O Pb lábil embora tenha suas concentrações altas em GS, são comparáveis as do Rio Brunette no Canadá. Em geral o Pb lábil apresentou concentrações mínimas mais baixas que os demais locais citados na literatura.

Nemr et al.(2006) no Golfo de Suez relatam valores mínimos de Cr lábil próximas aos verificados no estaleiro GS durante todos os períodos sazonais. Desta forma, o Cr não parece ter contribuição significativa para as áreas estudadas no estuário. O mesmo pode ser observado para o Ni lábil, que possui concentrações muito inferiores aos demais estudos citados.

Análises de fragmentos de tintas e sedimentos (<63µm) estuarinos próximos a áreas de reparos de embarcações em uma marina de Plymouth (UK), indicaram concentrações médias nos resíduos de tintas de Cu e Zn na faixa de 300 e 100 mg.g⁻¹, enquanto elementos como Cr, Ni e Pb concentrações médias de 1200, 780 e 1800 µg.g⁻¹ respectivamente (Singh & Turner, 2009a). Quanto às concentrações de metais no

sedimento foram reportadas em uma ordem de magnitude maior que as concentrações de *background*. Cu e Zn indicaram os maiores teores de 2230 e 916 $\mu\text{g.g}^{-1}$, seguido do Pb (163 $\mu\text{g.g}^{-1}$), Cr (34,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e Ni (31,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Embora os valores sejam superiores aos determinados nos sedimentos da Lagoa dos Patos, estes acompanham a mesma tendência de aumento da concentração Cu>Zn>Pb>Cr>Ni encontrada no presente estudo.

O local Y1 da área da marina do *Yacht Club*, por ser mais confinada e com baixa circulação e renovação da água, indicou concentrações de metais similares ao Posto Marine (PM). Os locais Y2 e Y3 na marina possuem maior renovação de água, fazendo com que a suas concentrações sejam mais próximas no local afastado JT.

Os resultados do presente estudo foram comparados com a Resolução No. 344 CONAMA/2004 que delibera sobre possíveis efeitos de dragagem no ambiente (Tab. 3). Embora esta resolução considere os valores permissíveis com base na extração ácida semi-forte no sedimento em sua fração total, a comparação permite elucidar o grau de contaminação existente nas áreas estudadas. Existem dois níveis (1 e 2) de concentrações de metais na resolução, de acordo com a condição hidrológica (água doce, salobra ou salgada), o Nível 1 refere-se ao limiar abaixo da probabilidade de um possível efeito adverso à biota, chamado nível de atenção e o Nível 2 está relacionado ao limiar acima de um possível efeito deletério a biota, conhecido como nível de ação. Tomando como base o Nível 2, independente da condição hidrológica, os resultados de Cu lábil do estaleiro Gustavo (GS), exceto no inverno/09, estão todos acima do valor indicado pela resolução. Como são áreas de movimentação de embarcações sujeitas a serviços de dragagem, é importante que nestes locais ocorram novas técnicas de desassoreamento.

Na fração argilosa, os metais são geralmente devolvidos para as águas costeiras em associação com partículas que atuam como agentes transportadores, este comportamento é dependente da dinâmica sedimentar (Che et al., 2003), mas também da interação com processos físico-químicos e biológicos que ocorrem na zona de mistura entre a água doce e a água salgada (Eggletton & Thomas, 2004). Estes aspectos que pode ocorrer de forma semelhante no estuário da Lagoa dos Patos.

Tabela 2. Concentrações de metais, mínimos e máximos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ peso seco), em sedimentos finos e extrações em diferentes locais. nd= não determinado, % de biodisponibilidade da fração lábil*.

Local	Fração	Extração	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Referência
Saco do Justino (JT)	<63 μm	0,1 M HCl	4,5-19,2	18,5-62,5	6,1-27,3	0,86-3,2	1,3-6,8	
Marina (Y1, Y2, Y3)	<63 μm	0,1 M HCl	11,4-32,5	35,6-67,2	9,9-46,7	1,5-2,6	1,1-2,2	
Estaleiros (GS, SS)	<63 μm	0,1 M HCl	7,5-768	32,4-578	7,9-178	1,5-3,3	1,1-4,3	Presente estudo
Posto Marine (PM)	<63 μm	0,1 M HCl	7,5-27,8	29,9-63,8	10,6-42,8	1,7-3,2	1,2-1,9	
Porto Novo de Rio Grande (PN)	<63 μm	0,1 M HCl	3,1-7,5	16,1-25,9	6,1-8,1	1,6-2,2	1,4-2,1	
Brunette River, Canada ^a	Total	0,5M HCl	58-171	155-597	59-176	nd	nd	Li et al., 2009
Youngil bay, Southeast Coast Korea ^b	Total	1 M HCl	72% *	82,1%*	83,8%*	nd	nd	Lee et al., 2008
Suez Gulf, Red Sea ^c	<63 μm	1 M HCl	21,2-617,9	53,9-171,3	21,4-81,4	3,4-69,1	23,7-155,9	Nemr et al., 2006
Plataforma continental Amazônica, Brazil ^d	<63 μm	0,5 M HCl	nd	7,3-36,3	nd	nd	9,1-13,5	Siqueira et al., 2006
Southern Baltic Sea of Poland ^e	<80 μm	1M HCl	3,2-47,3	30,3-639,0	7,3-117,0	6,8-36,1	9,0-36,1	Szefer et al., 1995
Cona Marsh, Venice Lagoon, Italy ^f	Total	1 M HCl	14,4-59,9	75,6-294,3	33,6-63,8	8,9-35,4	16,3-25,5	Zonta et al., 1994

a-áreas altamente urbanizadas; b-complexo industrial com aço em escala mundial; c- atividades industriais, resíduos municipais e atividades de estaleiros; d- sem fonte poluidora ; e- dados de Zn comparados a estuários poluídos do Reino Unido; f- descarte de agricultura, indústrias e esgoto sem tratamento.

O Zn lábil também excede os valores na primavera/09, verão e inverno/10 (Figura 2). Os teores de Pb no mesmo estaleiro estão acima do limiar indicado no Nível 1, na primavera/09, no verão, outono e inverno/10. Enquanto o Cr e Ni não oferecem problemas quanto à toxicidade para a biota em nenhum dos locais estudados.

O sedimento do estaleiro Santos (SS) indicou concentrações de Cu acima do Nível 1 apenas para o Cu em todos os períodos sazonais do ano de 2010, minimizado provavelmente pela maior hidrodinâmica do canal. Neste sentido, os resultados comprovam a origem do Cu, Zn e Pb das tintas anti-incrustantes e principalmente o efeito do Cu em ambos estaleiros, visto a sua maior abundância neste tipo de tintas (Tabela 1). As tintas da marca Renner AF 10 e Micronm Premium são as mais utilizadas nos estaleiros GS e SS, sendo que a diferença da hidrodinâmica local e o tempo de funcionamento dos estaleiros são aspectos que diferenciam a contaminação entre os locais.

Tabela 3. Concentrações máximas permitidas de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco) no sedimento dragado, de acordo com a Resolução CONAMA 344/2004.

Metais	Água Salina ou Salobra	
	Nível 1 [*]	Nível 2 ^{**}
Cu	34	270
Zn	150	410
Pb	46,7	218
Cr	81	370
Ni	20,9	51,6

*Limiar abaixo da probabilidade de um possível efeito adverso à biota. ** Limiar acima de um possível efeito deletério à biota.

Os dados verificados no presente trabalho indicam que medidas de mitigação da contaminação devem ser aplicadas em ambos estaleiros. Este estudo servirá como suporte para futuros estudos das contaminações com metais traço no estuário, uma vez que o Polo Naval vem intensificando suas atividades na cidade de Rio Grande, com reparos e construções de plataformas de exploração de petróleo, que poderão contribuir com o aumento de concentrações de metais na forma lábil para o estuário.

5. Conclusões

Concentrações de metais lábeis na fração fina de sedimentos no estuário da Lagoa dos Patos em áreas portuárias, incluindo os estaleiros e uma marina, indicaram a influência das tintas anti-incrustantes no meio aquático. As características de cada local amostral contribuíram com as variações nas concentrações de metais, uma vez, que as atividades e reparos de embarcações são variáveis entre os locais e entre diferentes períodos. As concentrações de metais também foram influenciadas pelo efeito do fenômeno El Nino causando um decréscimo nas concentrações de metais lábeis no estuário, devido à intensa descarga de água doce pelo ambiente estuarino. Após a passagem do efeito do El Nino e o restabelecimento das condições climáticas normais, o pH e a salinidade da água foram os principais fatores que controlaram a labilidade dos metais no sedimento.

A alta correlação entre Cu e Zn lábeis no sedimento em todos os períodos sazonais comprova que ambos metais provêm da mesma fonte antrópica, seja pela liberação gradativa de ambos elementos das tintas anti-incrustantes das embarcações e dos resíduos de tintas liberados na água durante a manutenção de embarcações. Os teores de Pb lábeis indicaram estar correlacionados com os teores de Cu e Zn lábeis, e estes em menor grau correlacionados com o Cr e Ni lábeis. As maiores concentrações de Cu e Zn no sedimento dos estaleiros estão de acordo com a dominância de ambos elementos nas tintas anti-incrustantes mais utilizadas na região do estuário da Lagoa dos Patos.

Independente da sazonalidade, as maiores concentrações de metais ocorreram em um estaleiro de mais de um século de atividade. A maioria dos teores de Cu, Zn e Pb lábeis no sedimento excederam os valores do Nível 2 recomendados pela Resolução No. 344 CONAMA/2004 para dragagem de sedimentos e em fração total. O sedimento de um estaleiro de 20 anos de funcionamento indicou concentrações de Cu acima do Nível 1 em todos os períodos sazonais do ano de 2010.

A diferença da hidrodinâmica local promovendo trocas de pH e salinidade na água, principalmente em anos com eventos de El Nino, além do tempo de funcionamento dos estaleiros, são aspectos que diferenciam a contaminação e a presença de metais lábeis entre os locais. Estes aspectos possuem maior importância, do que a variação sazonal em si.

Estes resultados podem dar subsídios para a gestão dos resíduos gerados em estaleiros e servem de base para estudos futuros com fração lábil de metais no estuário, dado o alto desenvolvimento da construção naval na cidade do Rio Grande.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq- Project No. 4824851/2009) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro a aluna de Doutorado em Oceanografia Química Luiza Dy F. Costa. Agradecemos ao Sr. Claiton Silva dos Santos Junior do Estaleiro Santos Ltda. pelas amostras de tintas e informações prestadas, e ao Eng. Pedro Pelissari da Allchem Química Indústria e Comércio Ltda. pelas interessantes discussões sobre a composição das tintas anti-incrustantes.

Referências

- Adami, G., Cabras, I., Predonzani, S., Barbieri, P., Reisenhofer, E., 2007. Metal Pollution Assessment of Surface Sediments Along a New Gas Pipeline in the Niger Delta (Nigeria). *Environmental Monitoring and Assessment* 125, 291-299.
- Almeida, E., Diamantino, T.C., de Sousa, O., 2007. Marine paints: the particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* 59, 2-20.
- Amaia L., Gorka A., Alberto d. D., Nestor E., Olatz Z., David A., 2004. Analysis of heavy metal distribution in superficial estuarine sediments (estuary of Bilbao, Basque Country) by open-focused microwave-assisted extraction and ICP-OES, *Chemosphere* 56, 1033-1041.
- Baish, P.R., Niencheski, L.F., Lacerda, L.D., 1988. Trace metal distribution in sediments of the Patos Lagoon estuary, Brazil. In: Seeliger, U., Lacerda, L.D., Patchineelam S.R. (Ed.). *Metal in coastal environmental of Latin America*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, p. 59-64.
- Birch, G. F., Taylor, S.E., Matthai, C., 2001. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metal in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental Pollution* 113, 357-372.
- Buggy, C. J., Tobin, J. M., 2008. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environmental Pollution* 15, 308-319.
- Buruaem, L.M., Hortellani, M.A., Sarkis, J.E., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 64, 479-488.
- Casado-Martinez, M.C., Buceta, J.L., Belzunce, M.J., Delvalls, T.A., 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environmental International* 32, 389-396.
- Che, Y., He, Q., Lin, W., 2003. The distribution of particulate heavy metal and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay. *Marine Pollution Bulletin* 46, 123-131.

- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2004. Resolução CONAMA 344. Brasília, DF.
- Du Lang, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment* 407, 3972-3985.
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30, 973-980.
- Fernández-Alba, A.R., Hernando, M.D., Piedra, L., Chisti, Y., 2002. Toxicity evaluation of single and mixed anti-fouling biocides measured with acute toxicity bioassays. *Analytica Chimica Acta* 456, 303-312.
- Fizman, M., Pfeiffer, W.C., Drude de Lacerda, L. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R. J. (Brazil). *Environmental Technology Letters* 5, 567-575.
- Garcia, C. A. E., 1998. Características Hidrológicas. In: Seeliger, U., Odebrecht, C. & Castello, J. P. (Eds.), *Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil*. Editora Ecoscientia, Rio Grande, RS, pp. 18-21.
- Harris, D.C., 2007. *Quantitative Chemical Analysis*. 7th ed. China Lake, California, W.H. Freeman and Company, New York.
- Hong, Y. S., Kinney, K. A., Reible, D. D., 2011. Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1775-1784.
- IMO, I.M.O., 2001. International Conference on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. Adoption of the Final Act of the Conference and Any Instruments, Recommendations and Resolutions Resulting from the Work of the Conference, 18 October 2001. IMO Headquarters, London, UK (also see: <http://www.imo.org/>)
- Jones, B., Bolam, T., Waldock, M., 2005. The speciation of copper in samples collected from the marine environment. Cefas Report Study number CEFAS/PRO/C1385, pp.127.
- Karlsson, J., Ytreberg, E., Eklund, B., 2010. Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution* 158, 681-687.
- Lee, M., Bae, W., Chung, J., Jung, H., Shim, H. 2008. Seasonal and spatial characteristics of seawater and sediment at Youngil bay, Southeast Coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 57, 325-334.
- Li, L.Y., Hall, K., Yuan, Y., Mattu, G., McCallum, D., Chen, M., 2009. Mobility and bioavailability of trace metals in the water-sediment system of the highly Urbanized Brunette Watershed. *Water Air Soil Pollut* 197, 249-266.
- Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., Machado, W., 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sistema estuarino de Santos- Cubatão (SP). *Química Nova* 29, 256-263.
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceição, R., Chemale, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment* 39, 6204-6212.
- Möller, O.O.Jr., Lorenzetti, J.A., Stech, J.L., Mata, M.M., 1996. Patos Lagoon Summertime circulation and dynamics. *Continental Shelf Research*, 16 335-351.
- Nemr, A.E., Khaled, A., Sikaily, A.E., 2006. Distribution and Statistical Analysis of Leachable and Total Heavy Metals in the Sediments of the Suez Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment* 118, 89-112.

- Niencheski, L.F., Windon, H.L., Smith, R., 1994. Distribution of Particulate Traces Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 28, 96-102.
- Niencheski, L. F., Windom, H. L., 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. *The Science of The Total Environment* 149, 53-60.
- Nolting, R.F., Dalen, M., Helder, W. 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry* 53, 285-299.
- Paradas, W., Amado Filho, G.M., 2007. Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? *Brazilian Journal of Oceanography* 55, 51-56.
- Prego, R., Filgueiras, A.V., Santos-Echeandía, J., 2008. Temporal and spacial changes and labile metal concentration in surface sediments of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): Influence of anthropogenic sources. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1022-1042.
- Readman, J.W., 2006. Development, occurrence and regulation of antifouling paint biocides: historical review and future trends. In: Hutzinger, O. (Ed.), *The handbook of Environmental Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 1-15.
- Reddy, M.S., Basha, S., Kumar, V.G.S., Joshi, H.V., Ramchandraiah, G., 2004. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Alang-Sosiya ship scrapping yard, India. *Marine Pollution Bulletin* 48, 1055-1059.
- Salomons, W., Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin. p. 349.
- Siqueira, G.W., Pereira, S.F.P., Aprile, F.M., 2006. Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência das descargas do rio Amazonas. *Acta Amazonica* 36, 321-326.
- Singh, N., Turner, A., 2009a. Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environmental Pollution* 157, 371-376.
- Singh, N., Turner, A., 2009b. Trace metals in antifouling paints particles and their heterogeneous contamination of coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 58, 559-564.
- Strady, E., Kervella, S., Blanc, G., Robert, S., Stänniere, J.Y., Coynel, A., Schäfer, J., 2011. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. *Continental Shelf Research* 32, 997-1007.
- Sutherland, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn, released by three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry* 17, 353-365.
- Szefer, P., Glasby, G.P., Pempkowiak, J., Kaliszan, R., 1995. Extraxtion studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland. *Chemical Geology* 120, 111-126.
- Tanner, P.A., Leong, L.S., Pan, S.M., 2000. Contamination of heavy metals in marine sediments cores from Victoria Harbour, Hong Kong, *Marine Pollution Bulletin* 40, 769-779.
- Turner, A., Singh, N., Millard, L., 2008. Bioaccessibility and Bioavailability of Cu and Zn in Sediment Comataminated by Antifouling Paints Residues. *Environmental Science and Technology* 42, 8740-8746.
- Turner, A., 2010. Marine Pollution from antifouling paints particles. *Marine Pollution Bulletin* 60, 159-171.
- Valdes, J.; Vargas, G.; Siffedine, A.; Ortlieb, L.; Guinez, M. 2005. Distribution and enrichment evaluation of heavy metal in Mejillones Bay (23 S), Northern Chile: Geochemical and Statistical approach. *Marine pollution Bulletin* 50, 1558-1568.

- Wallner-Kersanach, M., Andrade, C.F.F., Milani, M.R., Niencheski, L.F.H., 2009. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using the diffusive gradient in thin film (DGT). *Journal of Brazilian Chemical Society* 20, 333-340.
- Wallner-Kersanach, M., Ribeiro, A.R.L., Machado, E.C. 2010. Análise instrumental – carbono e nitrogênio orgânicos em sedimento. In: Baumgarte, M.G.Z., Wallner-Kersanach, M. Niencheski, L.F.H. *Manual de Análises em Oceanografia Química*, 2ª. Edição, 151-155.
- Windom, H. L., Niencheski, L., Smith, J., R. G. 1999. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 48, 113-123.
- Zimmermann, C.F., Keef, C.W., Bashe, J. 1997. Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using a elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, pp.9.
- Zonta, R., Zaggia, L., Argeese, E. 1994. Heavy metal and grain-size distribution in estuarine shallow water sediments of Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). *The Science of the Total Environment* 151, 19-28.

CAPÍTULO II

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos na primeira exposição *in situ* das unidades de DGT em áreas de marina e portuárias (incluindo estaleiros), totalizando sete locais no estuário da Lagoa dos Patos por 72h, avaliando a fração lábil DGT e o metal particulado lábil para cobre e zinco nestas regiões. Sendo o primeiro manuscrito do presente estudo, o qual foi submetido ao periódico **Environmental Monitoring and Assessment** sob o número **EMAS-D-12-11019**, estando sob avaliação dos revisores.

Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in southern Brazil

Luiza Dy Fonseca Costa^{a,*} & Mônica Wallner-Kersanach^a

^aLaboratório de Hidroquímica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Avenida Itália, Km 08, Campus Carreiros, CEP 96203-900, Rio Grande-RS, Brazil.

Corresponding author: E-mail address: costaluizady@yahoo.com (L.D.F. Costa)*, Telephone number: + 55 53 3233 6864 ; +55 53 3233 6835

Abstract

The labile dissolved and labile particulate fractions (LPF) of Cu and Zn were analyzed during different seasons and salinity conditions in estuarine waters of marina, port and shipyard areas in the southern region of the Patos Lagoon (RS, Brazil). The labile dissolved concentration was determined using the diffusive gradients in thin films technique (DGT). DGT devices were deployed in seven locations of the estuary for 72h and the physicochemical parameters were also measured. Seasonal variation of DGT-Cu concentrations was only significant ($p>0.05$) at one shipyard area, while DGT-Zn were significant ($p<0.05$) in every locations. The LPF of Cu and Zn concentrations demonstrated seasonal and spatial variability in all locations, mainly at shipyard areas during high salinity conditions. In general, except the control location, the sampling locations showed mean variations of 0.11 - 0.45 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DGT-Cu, 0.89 - 9.96 $\mu\text{g L}^{-1}$ for DGT-Zn, 0.65 - 3.69 $\mu\text{g g}^{-1}$ for LPF-Cu and 1.35 - 10.87 $\mu\text{g g}^{-1}$ for LPF-Zn. Shipyard areas demonstrated the most expressive values of labile Cu and Zn in both fractions. Strong relationship between DGT-Zn and LPF-Zn was found suggesting that the DGT-Zn fraction originates from the suspended particulate matter. Water salinity and SPM content indicated their importance for the control of the labile concentrations of Cu and Zn in the water column. These parameters must be taken into consideration for comparison among labile metals in estuaries.

Keywords: labile metals · DGT · suspended particulate matter · antifouling paint · estuary

1. Introduction

Estuaries are affected by physical and biogeochemical processes and human activity (Salomons and Förstner 1984). These areas are also associated with boat and shipping activities, which contribute to environmental metal loadings, in particular, antifouling paints (Schiff et al. 2004).

Antifouling paints prevent biofouling, which is a problem for shipping industries (Dafforn et al. 2011). The growth of organisms on the hulls of vessels increases the frictional drag, which reduces speed and increases fuel consumption (Abbot et al. 2000).

Antifouling paints have a combination of biocides and solvents (Okamura and Mieno 2006). In 1970, paints were formulated containing organic tin, such as tributyltin (TBT) and triphenyl (TPT) (Konstantinou and Albanis 2006). However, these compounds are highly toxic to non-target species, such as bivalves and gastropods (Alzieu 2000). After the ban on TBT in 2008 (IMO 2001), Cu became the predominant biocide in antifouling paints (Readman 2006).

Studies have shown the release of Cu into seawater from the hulls of vessels (Valkirs et al. 2003; Schiff et al. 2007; Turner et al. 2008; Brooks and Waldock 2009), predominantly stemming from Cu and Zn waste paint at shipyards (Singh and Turner 2009). Cu and Zn mobilized from fine antifouling particulates may represent an important local source of contamination of ground water, runoff, soil and marine systems (Turner 2010, Jessop and Turner 2011).

Researchers have also reported levels of labile Cu in water at marinas and port areas (Webb and Keough 2002; Warnken et al. 2004; Dunn et al. 2007; Jones and Bolam 2007) but only one study which was carried out near shipyard areas has been published (Montero et al. 2012).

Areas with boat traffic and maintenance of boats have been important sources of copper and zinc release. Despite being essential for many organisms, these elements may become toxic when their concentrations are above the necessary values for their physiology (Matthiessen et al. 1999).

Besides the normal sediment remobilization and redistribution in estuarine areas, this process is increased during boating activity and dredging to maintain the channel. As a result, the suspended particulate matter may constitute a good indicator of exchange of constituents between sediment and water, and may carry large amount of pollutants. The dynamic changes in pH and salinity in overlying water can also dramatically influence the release of labile trace elements from estuarine sediments (Hong et al. 2011). Thus, the estimation of the labile fraction in water and in suspended particulate matter is more relevant because these fractions can be exchanged or incorporated by organisms (Leeuwen et al. 2005).

Potentially bioavailable labile metals can be determined using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT), which integrates the metal concentration of the

medium over time (Davison and Zhang 1994). The DGT system is designed according to Fick's first law, with a filter of 0.45 μm in porosity through which metal labile are transported by molecular diffusion to a polyacrylamide hydrogel and are accumulated in the ion-exchange resin (Zhang and Davison 1995).

Studies carried out in estuarine areas using the DGT technique (Dunn et al. 2003, 2007; Wallner-Kersanach et al. 2009; Montero et al. 2012) have demonstrated the sensitivity of the system to accumulate labile metals. However, nothing has been demonstrated about seasonal variation in one location.

In the Patos Lagoon estuary (RS, Brazil), there have been studies on the total and particulate fractions of metals (Niencheski et al. 1994; Windom et al. 1999; Niencheski and Baumgarten 2000). However, the labile fraction analyzed in the water column is not well known. In two estuarine locations adjacent to the Rio Grande city, the labile fractions of metals were analyzed using the DGT technique, and the results indicated an increase of the concentrations of metals during high-salinity periods (Wallner-Kersanach et al. 2009).

In Rio Grande city, there are three port areas for vessel mooring: the Porto Velho, for leisure boats as well as fishing and passenger boats; the Porto Novo; and the Super Porto, for large vessels (30-40 m). There are also two shipyards for boat maintenance, and during the study, the Rio Grande Shipyard was built, the largest dry dock in Latin America, with 440,000 m^2 of built area, for oil platforms construction and maintenance. The construction of two more dry docks in the estuarine area near the city is planned.

Because of the impact of antifouling paints and their gradual release into the water (Srinivasan and Swain 2007; Turner et al. 2008), the paints used in the shipyards of Rio Grande were analyzed. The dominance of Cu and Zn was confirmed based on the percentages, while the other elements were found in ppm concentrations. The data agreed with those provided for the paint brands studied by Valkirs et al. (2003), Paradas and Amado Filho (2007), Karlsson et al. (2010) and Parks et al. (2010).

The study of labile fractions of Cu and Zn in marinas and shipping activity areas in Rio Grande is important to determine the actual concentrations of those elements in the region and to support data comparison after the operation of the shipyards. The aim of the present study was to determine the DGT-labile and labile particulate concentrations of Cu and Zn in waters of marina, port and shipyard areas under the influence of the antifouling paints of vessels. The results also aid to understand the dynamics of labile metals during seasonal periods and changes in salinity in such estuarine environment. This study is the

first one to investigate the variations of labile metals during seasonal and intense El Nino effect periods in estuarine areas.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The Patos Lagoon (10,360 km²), in southern Brazil, is the largest choked coastal lagoon in the world (Kjerfve 1986) and has a narrow channel that restricts the tidal influence (Möller et al. 1996). The lagoon has the geomorphologic features of an estuary with a low tidal range (0.47 m), an average depth of 6 m and a complex hydrodynamics due to winds and river discharge (Möller et al. 1996). The only contact with the Atlantic Ocean is through a narrow channel at the southern end of the lagoon.

Freshwater has a long residence time in the lagoon during winter (June-August) and during summer (January to March) the salt-water intrusion can reach up to 200 km. The residence time depends more on weather conditions than on the tide (Niencheski et al. 1994). Under the effects of the El Niño or La Niña phenomenon, there is a period of intense rainfall or prolonged drought, respectively, in the region. As a result, there is a prolonged permanence of fresh- or saltwater within the estuary (Garcia 1998).

The main forcing is the NE-SW wind regime, which controls the salinity, circulation and sea level (Garcia 1998). However, because of its shallow depth and low tidal range, the water of the Patos Lagoon is vertically well mixed (Niencheski et al. 1994).

Rio Grande city (32°02'06"S, 52°05'55"W) has an industrial park producing fertilizers, vegetable oil and petrochemicals (Niencheski and Windom 1994). There has been an expansion of the port area, especially with the installation of a shipbuilding facility, which is the largest in Latin America.

2.2 DGT system and *in situ* deployment

The plastic holders of the DGT devices were obtained from DGT Research Ltd, Lancaster (UK) and mounted with diffusive (0.8 mm thick) and resin hydrogel (0.4 mm thick). The polyacrylamide hydrogels were prepared according to Zhang and Davison (1995, 2004). After preparation, the DGT devices were tested in the laboratory and Cd concentrations were measured according to the DGT Research Ltd manual (Zhang 2004; www.dgtresearch.com). The results obtained in the experimental waters (duplicate) with

Cd were 10.47 ± 0.23 and $9.84 \pm 1.02 \mu\text{g L}^{-1}$. The recovery in the DGT resin for Cd was 90 and 103%.

The sampling stations, shipyard areas, port and mooring sites of recreational vessels, were chosen based on the number of moored boats and maintenance and repair facilities. The brands of antifouling paints typically used in the study area, except for the port area, are: Tritão (Akzo Nobel LTDA, São Gonçalo, RJ, Brazil), Renner AF (Renner Herman S.A, Porto Alegre, RS, Brazil) and Micron Premium International (Akzo Nobel Industrial Paints, S.L, Barcelona, Spain).

The two oldest and more active shipyards in the region, the Gustavo Fernandes Filho LTDA Shipyard and the Santos Shipyard, receive boats annually, especially between summer (December) and autumn (May), with sizes ranging from 10 to 27 m.

The Rio Grande Yacht Club has a mooring area for leisure boats, which number usually keeps constant during the year. Boat maintenance happens mostly from early spring (September) to early summer (December), although it is also carried out along all year. No control of the disposal of antifouling paint particles generated during the maintenance is carried out in both shipyards and in the yacht club.

The DGT devices were deployed *in situ* at seven selected locations in the estuary, where there is no input of wastewater sources (Fig. 1). Three locations were selected at the marina of the Rio Grande Yacht Club, Y1 ($32^{\circ}01'604''\text{S}$, $52^{\circ}06'450''\text{W}$), the pier toward the inside of the inlet, near a site of boat repair; Y2 ($32^{\circ}01'573''\text{S}$, $52^{\circ}06'492''\text{W}$), a central pier, in a site with a higher water return but that is still confined; and Y3 ($32^{\circ}04'529''\text{S}$, $52^{\circ}06'473''\text{W}$), the first pier in the inlet entry, a more hydrodynamic site. Three locations were chosen in the port area, the Gustavo Fernandes Filho LTDA Shipyard (GS) ($32^{\circ}01'765''\text{S}$, $53^{\circ}04'918''\text{W}$), located at the Porto Velho area, with over 100 years of operation in boat maintenance; the Santos Shipyard (SS) ($32^{\circ}08'210''\text{S}$, $52^{\circ}06'238''\text{W}$), located at the Superporto area, with over 20 years of operation in boat maintenance on both recreational and fishing boats; and the Porto Novo of Rio Grande (PN) ($32^{\circ}02'651''\text{S}$, $52^{\circ}05'451''\text{W}$), the second most important port in the country for the development of international trade, with heavy traffic, the capacity to berth medium to large boats and annual average of 3000 ships. Saco do Justino (JT) ($32^{\circ}05'102''\text{S}$, $52^{\circ}13'130''\text{W}$) was considered for data comparison and is an area further away from the other sampling sites, where there is no boat activity.

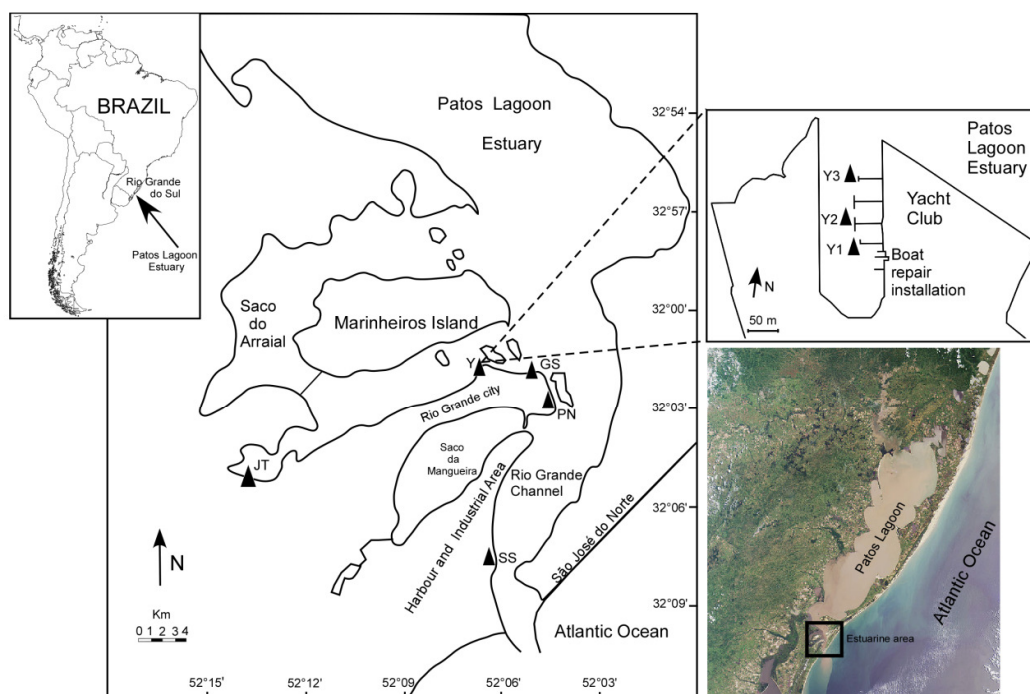


Fig. 1. Sampling stations at the Patos Lagoon estuary: Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS).

The DGT devices were deployed *in situ* in January, April and July 2010 on the same day at all of the locations. Four devices were fixed to the pier of each location at a 0.5 m depth over the total deployment time of 72 h.

Water samples were collected daily at each location using a Niskin bottle, at the same depth as the DGT devices, for the determination of physicochemical parameters, including pH (pH meter by Toledo, Model DM), temperature, salinity (conductivity with WTW brand, Model 315i) and suspended particulate matter (SPM). Water samples were taken for an analysis of the labile particulate fraction (LPF) of metals (Cu and Zn).

During each deployment period, two DGT devices were randomly selected as a blanks, i.e., not deployed in the water column. The DGT devices average of the method detection limits for January, April and July were $0.041 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn. This detection limits (3σ) were calculated by blanks standard deviation with 0.01 of confidence limit ($n=20$).

2.3 Laboratory procedure

In the laboratory, resin gels (Chelex-100) for each of the DGT devices were eluted in 1 ml of nitric acid Suprapur® (Merck), as described by Zhang and Davison (1995), and kept under refrigeration (4°C) until analysis.

The labile particulate fraction of Cu and Zn (LPF-Cu and LPF-Zn) were determined by daily filtering duplicate water samples (500mL each sample) with cellulose nitrate filters (porosity of 0.45 µm with 47 mm diameter, Sartorius, Germany). The filters with the particulate material were washed with ultrapure water (Milli-Q) for the reduction of chlorides (Kremling et al. 1996), dried in an oven at 60°C and treated by partial acid digestion with 0.1 M HCl Suprapur® (Merck), (adapted from Li et al. 2009). The 0.1 M HCl leachate, which affects the silicate matrix minimally, is a best approach to obtain the “easy exchangeable” metal fraction (Fizman et al. 1984, Nolting et al. 1996), because it releases non-residual trace elements, i.e. those associated with hydrous Fe-Mn oxides, adsorbed on clays, besides amorphous oxides and carbonates, and organic matter, all closely associated with the summed concentrations released in 3 steps in a sequential extraction procedure (Sutherland 2002). Thus, this leach technique applied to the suspended particulate matter in water is the best approach to obtain easy labile metals, which may also be presumed available to the DGT system.

In this procedure, the three filters of each duplicate of water samples collected during the 72 hours were combined to be representative for the DGT sampler.

The analysis of dissolved organic carbon (DOC) followed the method described by Spyres et al. (2000). Samples were acidified with HCl which converted all inorganic carbon species to carbon dioxide and analyzed using an Elemental total organic carbon (TOC) analyzer (Shimadzu Brand, Model TOC V – Series).

The analysis of particulate organic carbon (POC) was performed according to Ehrhardt and Koeve (1999). Samples were previously fumed with HCl to remove the carbonate fraction and analyzed using an Elemental CHNS/O analyzer (Series 2400, Perkin Elmer).

Each Chelex-100 resin gel, i.e., the DGT-labile fraction (DGT), was analyzed for Cu and Zn using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) (Zeiss, Model 5EA). The calculations of the DGT concentrations followed Zhang and Davison (1995). The quality control for the analysis of the DGT was conducted using river water from the National Research Council of Canada, a SLRS-4 certified reference material. The

recovery was expressed as percentages of the certified values. The mean values for the *in situ* deployment period in January, April and July 2010 were 96% for Cu and 102% for Zn. The metal detection limits (3σ) were 0.03 and 0.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and Zn, respectively.

The accuracy of the method for the LPF was conducted spiking different aliquots of samples ($n=3$) with three known concentrations of copper and zinc. The recovery variation of the applied method was between $\pm 10\%$ for both metals, according recommended by Harris (2007). The detection limits (3σ) analyzed with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) (Perkin Elmer, Model Optima 2100 DV) were 0.05 and 0.13 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu and Zn, respectively.

All of the material used for the analysis of trace metals and TOC was previously washed with a 20% solution (v/v) of HNO_3 and HCl pa° (Merck), respectively.

For statistical analysis, the assumptions of an analysis of variance, such as normality and homogeneity, were verified. To meet the assumptions, the results of the DGT-Zn were transformed into $\log x+1$. A two-factor analysis of variance (ANOVA) was used to identify significant differences between the DGT-Cu and -Zn among the different seasons at a significance level of 95% (Zar 2010). After the establishment of a difference, a *post hoc* Tukey test was performed. The data of LPF-Cu and -Zn met the assumptions and no transformation was necessary. To verify the relation of DGT-Cu and -Zn and LPF-Cu and -Zn between different physicochemical parameters analyzed in water for the 72h deployment of the DGT devices, a Pearson correlation test was applied for the different seasons, using a significance level of 5%. A linear regression was applied in order to verify possible relationship between DGT-Cu and -Zn with LPF-Cu and -Zn at a 5% significance level.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical parameters of estuarine water

The physicochemical parameters at the end of the DGT device deployments and at different locations are shown in Table 1. The influence of freshwater was dominant in January 2010 at all of the sampling stations in the estuary. The pH values, even at low salinities, were relatively high due to phytoplankton blooms, which are common in summer. The pH values in this period were higher at marinas and at the control station Justino. The same pattern of salinity and pH was found by Jones and Bolam (2007) in

marinas, ports and estuaries in the UK. The highest value of pH at Justino was due to phytoplankton blooms, which were denser than in other places, because Justino is a more sheltered area. This difference was evidenced by the POC and DOC concentrations at Justino.

The suspended particulate matter (SPM) loads were generally higher in January than in other periods. The highest SPM content at the Santos Shipyard location in January was because that site is on the shore of the estuary channel and with high freshwater discharge influenced by an intense El Niño effect. This intense input of fresh water ended in late January 2010 but was continuous during the subsequent six months.

At Porto Novo in April, the SPM was also higher because of sediment dredging in the area during the water sampling. However, the SPM concentrations showed an average below 50 mg L⁻¹ (Table 1), which is within the concentration range considered normal for the Patos Lagoon estuary (Niencheski and Windom 1994).

Table 1

Physicochemical parameters of the water at the 72h of DGT devices deployment in different periods of the year at Saco do Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Fernandes Filho LTDA Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS).

Period	Locations	pH	Salinity	Temperature (T° C)	DOC (mg L ⁻¹)	POC (μmol L ⁻¹)	SPM (mg L ⁻¹)
January/10	JT	9.65	0.2	26.4	12.93	1304.2	19
	Y1	8.04	0.1	27.4	9.67	451.7	73
	Y2	8.19	0	27.6	7.89	388.4	56
	Y3	8.18	0	27.9	7.64	420.5	54
	GS	7.13	0	27.2	7.31	440.5	54
	PN	7.3	0	27.1	4.22	254.3	48
	SS	7.4	0.4	26.9	9.88	303.5	134
April/ 10	JT	6.96	8.2	16.1	7.26	279.9	27
	Y1	8.11	8.3	19.6	7.89	72.5	30
	Y2	7.95	8.5	20.0	4.55	37.6	29
	Y3	8.13	8.5	18.8	4.83	33.6	20
	GS	8.13	6.6	19.3	3.52	67.8	38
	PN	7.98	7.6	19.6	4.15	140.7	86
	SS	7.97	8.5	19.1	7.88	88.3	43
July/10	JT	6.43	1.5	9.9	6.45	27.9	5
	Y1	8.19	26.8	10.8	2.36	28.2	29.42
	Y2	8.13	26.6	10.4	1.44	30.4	35
	Y3	8.23	26.7	11	1.68	35	32.40
	GS	8.3	25.1	10.7	3.01	34.5	52.88
	PN	8.29	26.1	11.5	4.97	85.6	55.62
	SS	8.2	29	13.1	1.37	88.2	68.6

In April, with a low salinity and an ebb tide regime in the estuary, the pH remained similar at all of the sampling stations, except for Justino. The Justino site is a more protected inlet and the decrease of pH was because of the high decomposition of organic matter resulting from the increased levels of POC and DOC in the water and intensified by the lack of rain. Low concentrations of DOC and high concentrations of POC were found at Porto Novo, where sediment dredging also occurred and thus increased the SPM concentrations.

In July, the salinity in the estuary was high, except at Justino, because slow water renewal occurred, there were low SPM concentrations in the water.

These results are comparable with those from a river estuary in Japan, Arakawa, where high concentrations of POC and SPM were found close to the estuary mouth and where particulate organic matter was coagulated from dissolved organic matter with the mixture of fresh- and saltwater (Suzumura et al. 2004). The concentrations were more affected by the sampling location, its feature, salinity and suspended particulate matter. In the Patos Lagoon estuary, the salinity effect is influenced not only by the wind but also by the rainfall intensity, especially under the influence of major events, such as El Niño.

3.2. DGT-labile concentrations of Cu and Zn

The DGT-labile concentrations of Cu and Zn (DGT-Cu and DGT-Zn) in water, analyzed at the seven sampling stations, indicated some significant ($p < 0.05$) variations among locations. No significant seasonal changes ($p > 0.05$) of DGT-Cu concentrations were observed in every location under study, except the Santos Shipyard site (Fig. 2). However, seasonal variations of DGT-Zn levels in water were significant ($p < 0.05$) in every location.

January was an atypical period because the estuary was under the El Niño effect. The Gustavo Shipyard locations presented the highest DGT-Cu concentrations in this period by comparison with most other locations and the control location Justino. DGT-Cu concentrations were higher at the Gustavo Shipyard site, probably reflecting the high presence of boats during the summer because this area has a boat fueling station. However, the shipyard operation in boat maintenance at the Gustavo Shipyard site was scarce during all the study period.

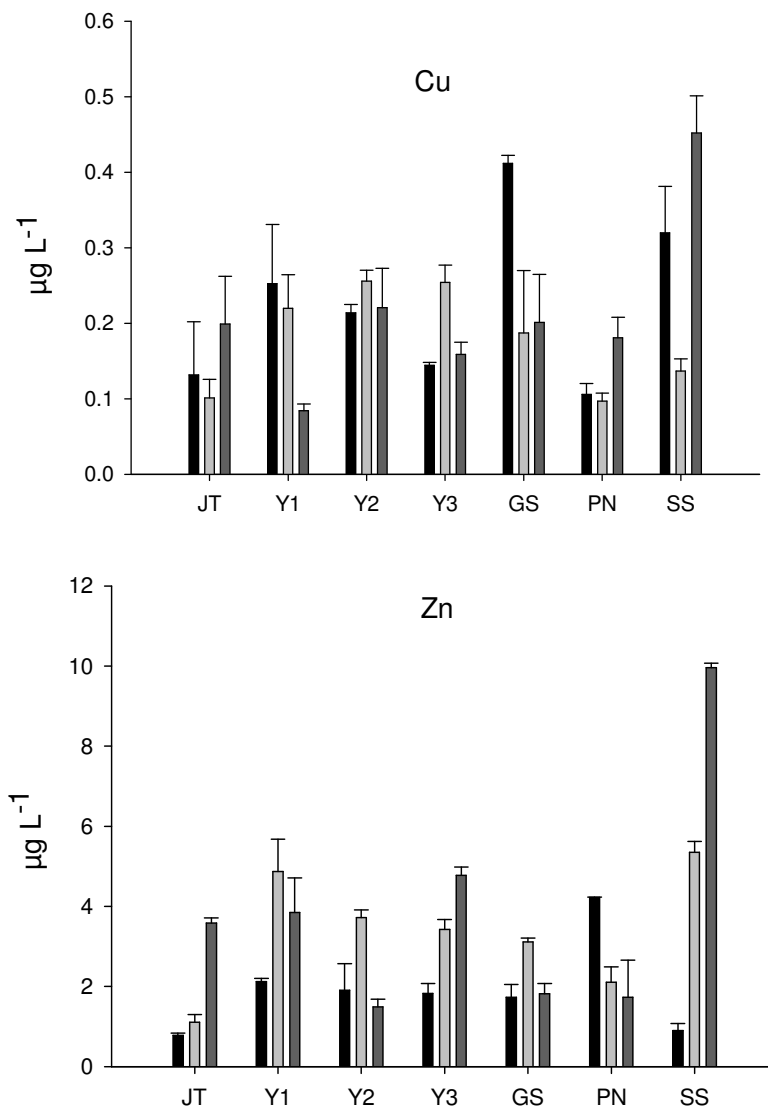


Fig. 2. DGT-labile concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of copper and zinc in January (■), April (▒) and July (■) 2010 after 72 h of deployment at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). DGT data are represented by the mean $\pm$ SE, n=3-4.

The Santos Shipyard sampling station also had one of the highest concentrations of January DGT-Cu, but the lowest value of DGT-Zn value reached almost the same value found at the Justino site. Low salinity, high freshwater discharge and high suspended particulate matter (134 mg.L^{-1}) in water at the Santos Shipyard location during January favored the decrease in DGT-Zn levels, but led to an increase in Zn particulate fraction in water (Figure 3).

The DGT-Cu and -Zn concentrations in January were also significantly lower ($p < 0.05$) at the marina areas when compared to the Santos Shipyard site (Fig. 2). The DGT-Cu level showed a high variability of DGT-Cu in water was higher in January because boat repair activity was more frequent.

Yacht club-Y1 is inside the inlet and close to the boat-maintenance facilities, and there is no mooring dock (Fig. 1).

The location Porto Novo, in the port area, showed DGT-Cu concentrations similar to the control station Justino in some seasonal periods, probably because ship normally have a short stay in the port and taking also account the higher water hydrodynamic of the port channel.

The low salinity during April did not change the concentrations of DGT-Cu in water but DGT-Zn concentrations indicated more differences at the mooring docks of the yacht club. The concentrations at yacht club- Y1 showed significantly ($p < 0.05$) different DGT-Zn compared with the Justino in January and April. In April, the conditions of ebb tide and low salinity and the high number of boats moored to the dock may have favored the increased availability of DGT-Zn in the water, with significant differences ($p < 0.05$) from the Justino. The sources of Zn in the water inside the marina inlet can be associated with antifouling paints, oil waste from recreational boats and quantity of boats. Zn sacrificial anodes are used on the hulls of vessels to prevent corrosion of the engine and rudder. Warnken et al. (2004) also mentioned the use of Zn in sacrificial anodes. However, there are no studies indicating the release of Zn in water from this source, and the release may be more localized. On the contrary, Cu release from antifouling paints directly from the hulls of vessels has been already observed (Valkirs et al. 2003).

In July, because the high water salinity, more significant environmental changes in the labile metal fraction were observed. The DGT-Cu and Zn in water was significant higher ($p < 0.05$) at the Santos Shipyard (0.45 and $9.96 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively). The DGT-Zn concentrations at Justino location during all of the seasonal periods differed significantly from the Santos Shipyard location in April and July. The location Santos Shipyard had a great number of boats and they were moored and repaired during July, and presumably, remnants of paint waste from boat scraping and washing came into contact with the water.

The high concentration of both metals at Santos Shipyard was related not only to the shipyard activity but primarily to the hydrological condition of the periods. Compared to the other locations, the salinity remained high in July at Santos Shipyard, as did the

concentrations of POC and SPM (Table 1), showing a moderate correlations only with the DGT-Cu ($n = 28$, $r = 0.43$ and 0.52 , $p < 0.05$ respectively). During periods of high salinity, the DOC values decreased, indicating a strong negative correlation ($r = -0.80$) with salinity. Correlations of salinity with pH ($r = 0.98$) and SPM ($r = 0.75$) were very significant ($p < 0.05$), demonstrating the importance of the entrance of sea water into the estuary and the remobilization of bottom sediment from the shallow areas of the estuary, as observed by Niencheski and Baumgarten (2000). This process normally increases labile metals in water in shallow areas (Wallner-Kersanach et al. 2009).

Analyses of paint fragments revealed concentrations of Cu and Zn above 35 and 15%, respectively, equivalent to Cu_2O and ZnO of approximately 40 and 20%, respectively. Other metals were also observed, leaching more quickly from antifouling paint particles due to the surface area of pigments and additives that are exposed to aqueous medium (Turner 2010).

The sediment remobilization certainly contributed to an increase of the DGT-Cu and -Zn available in the area near the estuary edge of the shipyards (Fig. 2) because of the contaminated sediment (Costa, unpublished data). The study area is a lagoon, in which the salinity is governed by the wind direction and intensity. Thus, sediments can be remobilized and promote the availability of metals affected by changes in pH and salinity (Hong et al. 2011). In estuarine environments, salinity is one of the major factors controlling the distribution of metals between dissolved and particulate phases (Hatje et al. 2003) and the metal speciation; as Dunn et al. (2007) suggested that changes in DGT-Cu are strongly influenced by the tidal changes, i.e. Cu, Zn and Ni increase during the flood tidal phases.

In July, since boat maintenance activity decreased, the DGT-Cu levels also decreased at the yacht club-Y1 location. As the locations Y2 and Y3 have mooring docks, DGT-Cu was higher in July because the presence of boats in the area. A higher number of boats often increase the dissolved total and labile fractions of Cu in water in confined places (Jones and Bolam 2007).

No significant correlation ($p > 0.05$) between the DGT-Cu and DGT-Zn during the different sampling periods was observed, except in July, when there was a moderate correlation ($n = 28$, $r = 0.56$, $p < 0.05$) indicating that the metals might have the same anthropogenic source.

In general, except the control location, the sampling location indicated concentration variations of $0.11 - 0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and $0.89 - 9.96 \mu\text{g L}^{-1}$ for DGT-Zn. The results

suggest that Cu and Zn are likely to be important contaminants, at least in marinas and shipyards, since they are not only used in antifouling paint formulation but Zn is also used for controlling the rate of coating erosion in many formulations and is often a booster in the form of zinc pyrithione (Turner et al. 2008).

Comparing values of labile metals with water salinity is an ideal but difficult task, because of the lack of data in few studies which have already been published. The DGT-Cu found by Wallner-Kersanach et al. (2009) during high salinity, at two separate locations in the Patos Lagoon estuary, were lower than the values observed in most locations of this study. Likewise, Warnken et al. (2004) have investigated DGT-Cu at marinas in Moreton Bay and Gold Coast Broadwater (Australia), a subtropical lagoon, with bigger boats and in great numbers and size of leisure boats. The authors found DGT-Cu values comparable to those at the Gustavo Shipyard location in January ($0.41 \mu\text{g L}^{-1}$) and Santos Shipyard location in July ($0.45 \mu\text{g L}^{-1}$).

The DGT-Cu and -Zn observed by Dunn et al. (2007) in the same subtropical lagoon during flood periods with moored leisure boats were comparable to the levels found in July (high salinity) at yacht club Y2 for Cu ($0.22 \mu\text{g L}^{-1}$) and Y1 for Zn ($3.84 \mu\text{g L}^{-1}$) in this study. The highest concentrations of DGT-Zn found at the Santos Shipyard location (9.96 and $5.35 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectively) was similar to results found in some marinas with large numbers of boats in Australia (Warnken et al. 2004). Although the number of boats in the yacht club was lower than other major of leisure boats areas, the importance of Cu and Zn inputs from boating sources, such as through leaching of these metals used in fouling paints, cannot be dismissed.

The DGT-Cu concentration at the Gustavo Shipyard site in the period of freshwater in the estuary (January) showed comparable values found in shipyard areas with freshwater in Spain (Montero et al. 2012). The shipyards of the Patos Lagoon estuary most likely had a localized impact. However, the impact is minimized, since the shipyards are located in areas of complex hydrodynamics, which promote a dispersion of contamination, especially during extreme water changes in the estuary.

Understanding the causes of seasonal variability in trace metal concentrations in estuaries can be complicated by interrelationships among potential controlling factor and anthropogenic inputs (Hatje et al. 2003). However, in this study, the use of the DGT technique to quantify labile Cu and Zn clearly indicated the capacity of the device for detecting changes in metal speciation due to changes in the salinity and environmental parameters in each season period at the study locations.

3.3. Labile particulate concentrations of Cu and Zn

The mean labile particulate fraction of Cu and Zn (LPF-Cu and -Zn) in the water showed differences in seasonal and spatial variability in seven locations of the estuary (Figure 3).

The study areas had LPF-Cu and -Zn higher concentrations than the ones found at Justino in all periods under study; they were also higher in January at all sampling stations than in April and July, except at the shipyard sites.

In January, there were phytoplankton blooms around the banks of the estuary, which are common during this time of the year, indicated by increased levels of DOC and POC in the studied periods, especially at the Justino (Table 1). High variations in the concentrations of SPM between the locations were observed, resulting from the high freshwater discharge caused by El Niño effects.

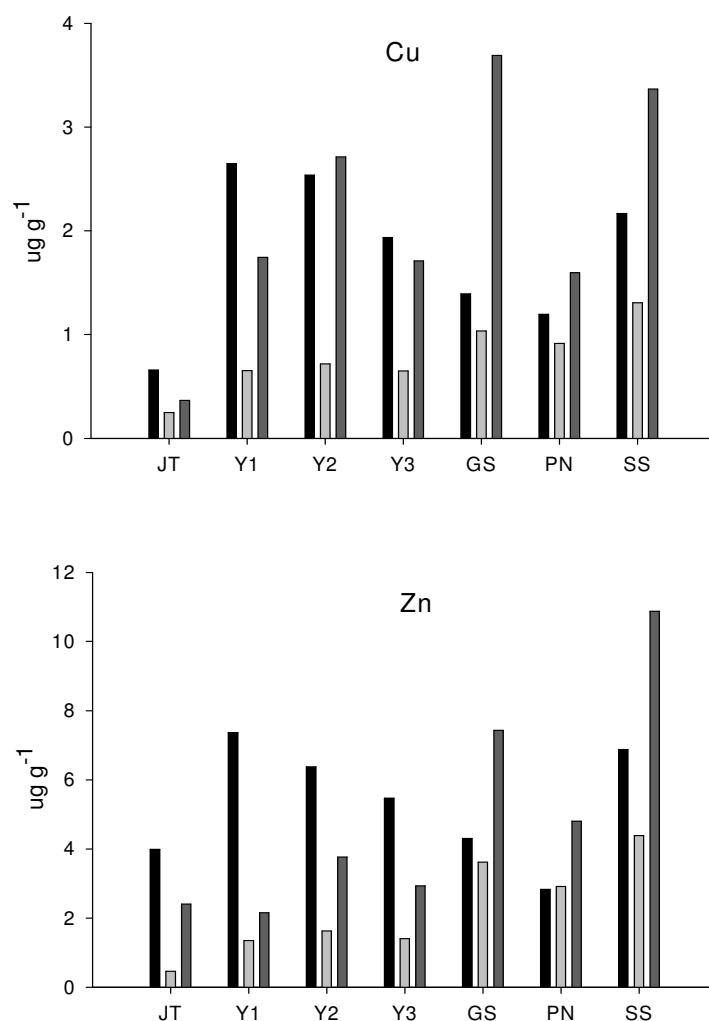


Fig. 3. Labile particulate concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) of copper and zinc in January (■), April (▒) and July (■) of 2010 at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). Data are represented by the mean values.

The LPF-Cu and -Zn in January was higher inside of the yacht club marina (Y1, Y2 and Y3) and Santos Shipyard. The activity of recreational boats is intense in this period, promoting the remobilization of bottom sediment, mainly inside the inlet (Y1), indicated by the SPM value of 73 mg L^{-1} (Table 1).

The high SPM concentration of 134 mg L^{-1} in January at Santos Shipyard, situated in the narrow channel of the estuary, may have contributed to the increased LPF-Cu and -Zn. Strong currents of freshwater outflow in this period may have contributed to the increase of the SPM in water, indicating a strong correlation ($p < 0.05$) between both

forms of carbon, DOC and POC ($r = 0.77$, $p < 0.05$). Not only phytoplankton blooms but also organic-rich fluvial material contributed to this increase.

In April, the mean LPF-Cu and -Zn were low at all of the sampling stations. This period was characterized by a lack of rain, low salinity in the estuary. There were no differences in concentrations of both metals at the marina of the yacht club, although many boats were moored in this period. The highest concentrations of both metals were found at the Gustavo Shipyard and Santos Shipyard locations. At Porto Novo, there was some dredging in the area, resulting in high SPM values (Table 1). In general, a trend can be evidenced under low salinity condition in April: there is a moderate correlation between the LPF-Cu and the pH, and between LPF-Cu and -Zn and the salinity and the SPM. Salinity and pH were highly correlated ($n = 14$, $r = 0.91$, $p < 0.05$) because of the influence of saltwater as a buffer in the estuary.

According to Windom et al. (1999) in salinity ranges from zero to c. 5-7 particle removal and high primary production, flocculation and particle scavenging is likely to occur at the Patos Lagoon estuary. Thus, the low LPF-Cu and -Zn concentrations in April do appear to be influenced by desorption and removal processes at the low salinity. On the contrary an increase of the labile metals was found in this period and more evident for zinc concentrations. The LPF labile concentration was expressed to $\mu\text{g L}^{-1}$ for comparison with DGT-Cu and -Zn concentrations (Fig. 4).

In July, the LPF-Cu showed many variations at all of locations, except between the yacht club-Y1 and -Y3 (Fig. 3). As the estuary had a flood tide and high salinity, there may have been greater availability of particulate labile Cu and Zn in water, mainly at both shipyards. The Gustavo Shipyard and Santos Shipyard of boat maintenance areas showed the highest mean LPF-Cu, with levels of 3.69 and $3.36 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The same contributions at the shipyards were verified with high LPF-Zn at the Santos and Gustavo Shipyard sites (10.87 and $7.43 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), followed by the levels at the Porto Novo site ($4.80 \mu\text{g g}^{-1}$) (Fig. 3) and the SPM content was higher during this period at these sites compared to most of the sites studied (Table 1).

All concentrations showed strong correlation between the LPF-Cu and LPF-Zn in seasonal periods, indicating strong similarities in the chemical behavior of these metal phases. However, the saltwater in the estuary indicated a different pattern of the LPF-Cu and -Zn correlation with the physicochemical parameters by comparison with the freshwater in the estuary, and very common for the SPM concentrations. While freshwater influenced in the estuary, the LPF-Cu and -Zn were moderately correlated

with the SPM concentration in water, but in low and high salinity, the correlation became stronger, confirming the release of metals in conjunction with the increase of salinity and SPM in water. The higher the salinity, more SPM will be found (Niencheski et al. 1994; Turner 1996; Lores and Pennock 1998), since tidal induce resuspension processes cause temporary changes in the particulate trace metal concentrations (Millward et al. 1998).

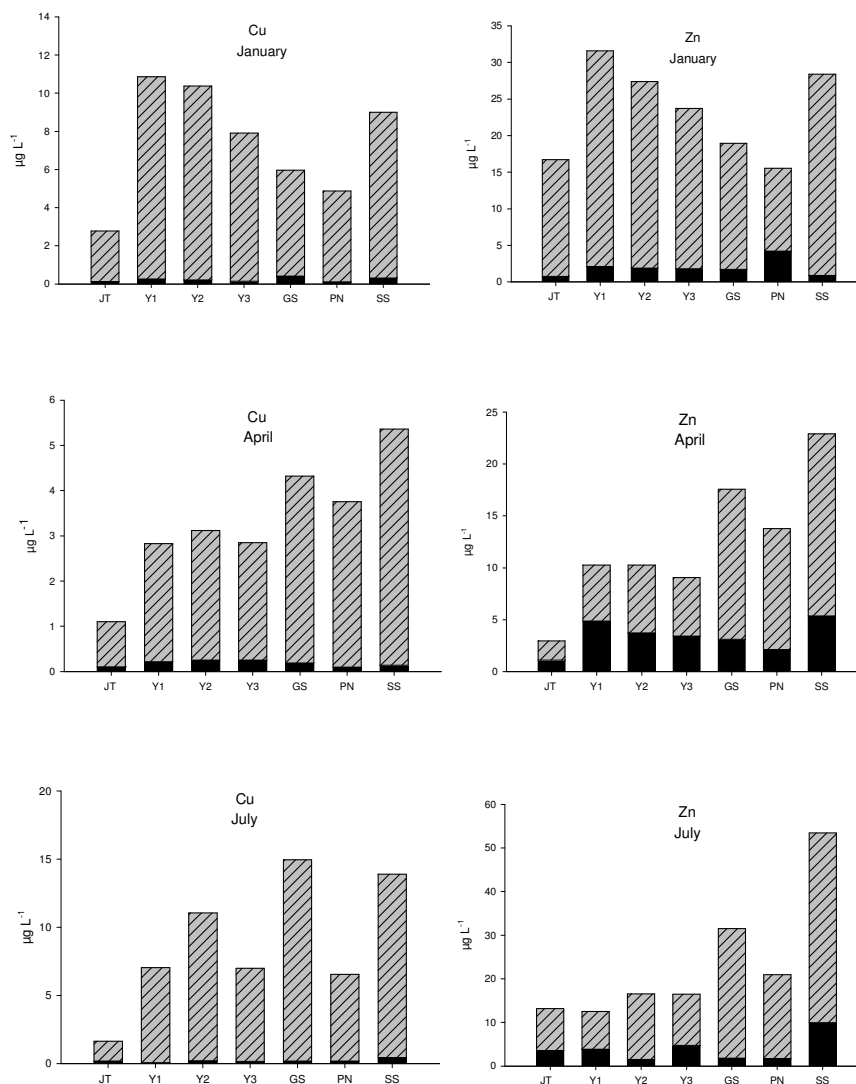


Fig. 4. DGT-labile (■) and labile particulate (▨) concentrations of copper and zinc (Zn/10) in January, April and July at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). Data are represented by mean values ($\mu\text{g L}^{-1}$) for both fractions.

In general, except at the control location (JT), the sampling locations indicated concentration variations of 0.65 - 3.69 $\mu\text{g g}^{-1}$ for LPF-Cu and 1.35 - 10.87 $\mu\text{g g}^{-1}$ for LPF-Zn.

A study conducted by Kremling et al. (1996) and Sokolowski et al. (2001) in the Baltic Sea, indicated LPF-Cu and -Zn higher than those found in the Patos Lagoon estuary. The environmental characteristics and anthropogenic input type at each location in addition to the distinct concentration of acid leaching used for the samples and the scarcity of studies of labile particulate Cu and Zn in estuaries makes it difficult to compare data.

At the Santos Shipyard site, due to its continued boat-repair activity, there were high labile concentrations of Cu and Zn for both of the fractions studied. The Gustavo Shipyard site, although an older shipyard with reduced activity but active as a boat fueling station, also showed high levels of LPF-Cu and -Zn, most likely because of bottom-sediment resuspension.

The process of sediment resuspension is dependent on the hydrodynamics of the Patos Lagoon estuary, given the input of saltwater and pH changes, providing the water with metal particles. The distribution of total particulate metal (total acid digestion) verified by Niencheski and Baumgarten (2000) in the Patos Lagoon, resulted in minimum concentrations of Cu and Zn in the range of labile particulates found at the marinas, ports and shipyards investigated in this study. This result indicates that these anthropogenic input activities enrich the SPM with metals, such as Cu and Zn.

The normalization of the results by the concentration of SPM resulted in no significant relationship between DGT-Cu and LPF-Cu, but DGT-Zn concentrations indicated a strong relationship ($R^2 = 0.733$) with LPF-Zn, considering all sampling period. It occurs because Zn has more affinity for the particulate phase in water than Cu, as reported by some authors (Chiffoleau et al. 1994; Sokolowski et al. 2001) and may be released to the water column with changes in pH and salinity.

The use of the DGT technique and LPF analysis of both metals in water indicated that they constitute a useful method for the evolution of the contribution and the degree of activities under the influence of antifouling paints. The evaluation showed that the estuary behaves differently across all study periods, depending on the location and the SPM content in the water, but the available Cu and Zn suspended particulate matter and even in the water column is evident; it confirms that the metals have a common

anthropogenic input source, the antifouling paints. These results are consistent with the levels of the metals analyzed in the sediment of these areas (Costa, unpublished data).

4. Conclusion

This study investigated DGT-labile and the labile particulate concentrations of Cu and Zn in waters of a marina, a port and shipyards under the influence of antifouling paints on vessels at the Patos Lagoon estuary. The dynamics of labile Cu and Zn concentrations during seasonal periods, changes in salinity and strong El Niño effect was observed for the first time in the estuarine areas. All study locations demonstrated contributions of antifouling paints to the water column, by comparison with an area without anthropogenic contributions and boat activity. Seasonal variations of Cu labile level of both DGT and suspended particulate matter were only apparent in areas with high amount of antifouling particles released in water such as shipyard areas. DGT-labile concentrations of Zn varied much more in different seasons and mainly in shipyards sites. A strong correlation between DGT-labile and labile particulate concentrations of Zn was found, suggesting that DGT-labile levels of Zn may originate from the suspended particulate matter and this factor should associate with local (autochthonous) and not external (halochthonous) inputs. Aspects such as the salinity and SPM content of the estuarine water in this study indicated their importance for the control of the labile concentrations of Cu and Zn in the water column. Shipyard areas usually showed the highest concentrations of both fractions of labile Cu and Zn in water. The DGT-labile concentrations of Cu and Zn in these areas are comparable to levels found at shipyards and at marinas with a large number of recreational boats. The results presented herein for the yacht club marina indicated similarities with marinas in other parts of the world, although the studied marina is smaller and receives fewer boats. It is important to apply a greater control of areas regarding the disposal of antifouling paint wastes, taking into account the future development of the region. The data from this study provide the basis for future studies that are needed because of the recent establishment of a large shipyard in the port area of Rio Grande city and the continuing development of another shipyard. Both shipyards have a dry dock for the construction and maintenance of oil platforms. These developments reinforce the need for a controlled final disposal of the waste generated by such activity. The DGT device is able to measure labile metal

concentrations in a reproducible way, providing a representative average labile metal concentration in highly fluctuating system such as estuaries. Therefore, the use the DGT-technique as routine monitoring networks in estuaries, or even data comparison among different estuaries, should be accomplished with the use of parameters such as salinity and suspended particulate matter and knowledge of the estuarine hydrodynamics. In estuarine lagoons, the analysis of labile suspended particulate matter may provide useful data for more comprehensive understanding of the labile metal behavior in the water column.

Acknowledgments

The authors would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq; Project No. 4824851/2009) for providing financial support and Coordination of Personnel's of Superior Level Improvement (CAPES) for the research grants of Luiza Dy. F. Costa. Thanks for Rodrigo R. Pereira of the Federal University of Rio Grande (FURG) for the linguistic support.

References

- Abbot, A., Abel, P.D., Arnold, D.W & Milne, A. (2000). Cost-benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach. *Science of the Total Environmental*, 258, 5-19.
- Alzieu, C.L. (2000). Environmental impact of TBT: The French experience. *Science of the Total Environmental*, 258, 99-102.
- Brooks, S.J & Waldock, M. (2009). Copper Biocides in the Marine Environment. In Arai, T., Harino, H., Ohji, M & Langston, W.J (Eds.), *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*. Springer.
- Chiffoleau, J.F., Cossa, D., Auger, D. & Truquet, I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47, 145-158.
- Davison, W & Zhang, H. (1994). In Situ Speciation measurement of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A & Johnston, E.L. (2011). Antifouling Strategies: History and regulation , ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 453-465.
- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J. & Schleich, R.R. (2003). Evaluation of the diffusive gradient in a thin film technique for monitoring trace metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Science and Technology*, 37, 2794-2800.
- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A & Arthur, J.M. (2007). Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in

- heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213-220.
- Ehrhardt, M & Koeve, W. (1999). Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In Grasshoff, K.M & Kremling, K. (Eds.), *Methods of seawater analysis*. (pp. 437-444). 3ed. Weinheim: Wiley-VCH.
- Fiszman, M., Pfeiffer, W.C. & Drude de Lacerda, L. (1984). Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R. J. (Brazil). *Environmental Technology Letters* 5, 567-575.
- Garcia, C.A.E. (1998). Características Hidrológicas. In Seeliger, U., Odebrecht, C., Castello, J.P. (Eds.), *Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil* (pp. 18-21). Editora Ecoscientia, Rio Grande, RS.
- Harris, D.C. (2007). Quantitative Chemical Analysis. 7th ed. China Lake, California, W.H. Freeman and Company, New York.
- Hatje, V., Apte, S.C., Hales, L.T & Birch, G.F. (2003). Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 719-730.
- Hong, Y. S., Kinney, K. A. & Reible, D. D. (2011). Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(8), 1775-1784.
- IMO, I.M.O. (2001). International Conference on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. Adoption of the Final Act of the Conference and Any Instruments, Recommendations and Resolutions Resulting from the Work of the Conference, 18 October 2001. IMO Headquarters, London, UK.
- Jones, B & Bolam, T. (2007). Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1127-1138.
- Jessop, A & Turner, A. (2011). Leaching of Cu and Zn from discarded boat paint particules into tap water and rain water. *Chemosphere*, 83, 1575-1580.
- Leeuwen, H.P.V., Town, R.M., Buffle, J., Cleven, R.F.M.J., Davison, W., Puy, J., et al. (2005). Dynamic Speciation Analysis an Bioavailability of Metals in Aquatic System. *Environmental Science And Technology*, 22, 8545-8556.
- Li, L.Y., Hall, K., Yuan, Y., Mattu, G., McCallum, D & Chen, M. (2009). Mobility and bioavailability of trace metals in the water-sediment system of the highly Urbanized Brunette Watershed. *Water Air and Soil Pollution*, 197, 249-266.
- Lores, E.M & Pennock, J.R. (1998). The effect of salinity on binding Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, 37, 861-874.
- Karlsson, J., Ytreberg, E & Eklund, B. (2010). Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels. *Environmental Pollution*, 158, 681-687.
- Kjerfve, B. (1986). Comparative oceanography of coastal lagoons. In Wolfe DA (Ed.), *Estuarine Variability* (pp.63-81). Academic Press, New York,
- Konstantinou, I.K & Albanis, T.A. (2006). Antifouling Paint Biocides. Springer, Berlin.
- Kremling, K., Tokos, J.J.S., Brüggemann, L & Hansen, H-P. (1996). Variability of dissolved and particulate trace metals in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990-1992. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 112-122.
- Matthiessen, P., Reed, J & Johnson, M. (1999). Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 908-920.
- Millward, G.E., Morris, A.W. & Tappin, A.D. (1998). Trace metals at two sites in the southern North Sea: Results from a sediment resuspension study. *Continental Shelf Research*, 18, 1381-1400.

- Möller, O.O.Jr., Lorenzetti, J.A., Stech, J.L. & Mata, M.M. (1996). Patos Lagoon Summertime circulation and dynamics. *Continental Shelf Research*, 16, 335-351.
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzales, J.-L., Larreta, J. & Franco, J. (2012). Evaluation of diffusive gradients in the thin-film (DGT) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional water with the water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 31-39.
- Niencheski, L.F. & Baumgarten, M.G.Z. (2000). Distribution of Particulate Trace Metal in the Southern Part of the Patos Lagoon Estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3(4), 515-520.
- Niencheski, L.F. & Windom, H.L. (1994). Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. *Science of the Total Environment*, 149, 53-60.
- Niencheski, L.F., Windom, H.L. & Smith, R. (1994). Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brasil). *Marine Pollution Bulletin*, 28, 96-102.
- Nolting, R.F., Dalen, M. & Helder, W. (1996). Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. *Marine Chemistry*, 53, 285-299.
- Okamura, H. & Mieno, H. (2006). Present status of antifouling systems in Japan: tributyltin substitutes in Japan. In: Hutzinger, O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 201-212). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Paradas, W. & Amado Filho, G.M. (2007). Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? *Brazilian Journal of Oceanography*, 55, 51-56.
- Parks, R., Donnier-Marechal, M., Frickers, P.E., Turner, A. & Readman, J.W. (2010). Antifouling biocides in discarded marine paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1226-1230.
- Readman, J.W. (2006). Development, occurrence and regulation of antifouling paint biocides: historical review and future trends. In Hutzinger, O. (Ed.), *The handbook of Environmental Chemistry* (pp. 1-15). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Salomons, W. & Föstner, U. (1984). Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin.
- Schiff, K., Diehl, D. & Valkirs, A. (2004). Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 371-377.
- Schiff, K., Brown, J., Diehl, D. & Greenstein, D. (2007). Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 322-328.
- Singh, N. & Turner, A. (2009). Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environmental Pollution*, 157, 371-376.
- Sokolowski, A., Wolowicz, M. & Hummel, H. (2001). Distribution of Dissolved and Labile Particulate Trace Metals in the Overlying Bottom Water in the Vistula River Plume (Southern Baltic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 42, 967-980.
- Spyres, G., Nimmo, M., Worsfold, P.J., Achterberg, E.P. & Miller, A.E.J. (2000). Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 498-506.
- Srinivasan, M. & Swain, G.W. (2007). Managing the Use of Copper-Based Antifouling Paints. *Environmental Management*, 39, 423-44.
- Sutherland, R.A. (2002). Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn, released by three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17, 353-365.
- Suzumura, M., Kokubun, H. & Arata, N. (2004). Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavily eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 496-503.

- Turner, A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, 54, 27-39.
- Turner, A., Fitzer, S & Glegg, G.A. (2008). Impacts of boat paint chips on the distribution and availability of copper in an English ria. *Environmental Pollution*, 151, 176-181.
- Turner, A. (2010). Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 159-171.
- Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Haslbeck, E & Caso, J.S. (2003). Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 763-779.
- Wallner-Kersanach, M., Andrade, C.F.F., Milani, M.R & Niencheski, L.F. (2009). In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using the diffusive gradient in thin film (DGT). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 20, 333-340.
- Warnken, J., Dunn, R.J.K & Teasdale, P.R. (2004). Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 833-843.
- Webb, J.A & Keough, M.J. (2002). Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films. *Science of the Total Environment*, 298, 207-217.
- Windom, H. L., Niencheski, L. F & Smith, J., R. G. (1999). Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 48(1), 113-123.
- Zar, J.H. (2010). *Biostatistical Analysis*, fifth ed. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Zhang, H & Davison, W., (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.
- Zhang, H & Davison, W., (2004). Practical guide for making diffusive gels and chelex gel. Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK: DGT Research Ltda.

CAPÍTULO III

Neste capítulo são apresentados os resultados determinados a partir das exposições de unidades de DGT ao longo de 48h, no Estaleiro Santos. Estaleiro de maior atividade na cidade do Rio Grande para manutenção e reparo de embarcações. Para tal, foram avaliadas as frações lábil-DGT e metal particulado lábil para Cu e Zn, porém em distintas condições hidrológicas do estuário da Lagoa dos Patos compondo o terceiro manuscrito. Este manuscrito foi submetido ao periódico **Water, Air and Soil Pollution** sob o número **WATE-D-12-00652**, estando sob apreciação dos revisores.

Labile copper and zinc fractions under different salinity conditions in a shipyard area in the Patos Lagoon estuary

Luiza Dy Fonseca Costa¹, Maria Regina de Oliveira Casartelli¹, Mônica Wallner-Kersanach¹

¹Laboratório de Hidroquímica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Avenida Itália, Km 08, Campus Carreiros, CEP 96203-900, Rio Grande-RS, Brazil.

Corresponding author: E-mail address: luiza_dy@hotmail.com (L.D.F. Costa)*,
Telephone number: + 55 53 3233 6864; +55 53 3233 6835

Abstract

Shipyards generate a large amount of antifouling paint fragments. Copper (Cu) and zinc (Zn) are the most common elements in these paints and, depending on their concentrations, can be toxic to estuarine organisms. This study aims to determine the labile dissolved fractions and labile particulate fractions (LPFs) of Cu and Zn in the estuarine water of a shipyard located in southern Brazil under different salinity conditions and seasons of the year. For the determination of the labile fraction in water, the diffusive gradient in thin-film (DGT) technique was used; the devices were deployed for 48 h in the estuary. The concentrations of DGT-Cu in the water varied from 0.22 to 1.05 $\mu\text{g L}^{-1}$ and were correlated with changes in pH and salinity. The DGT-Zn values varied from 0.54 to 18.39 $\mu\text{g L}^{-1}$ and were correlated with both the suspended particulate matter and particulate organic carbon. The concentrations of LPF-Cu (1.22-3.77 $\mu\text{g g}^{-1}$) and LPF-Zn (4.29-19.12 $\mu\text{g g}^{-1}$) were less affected by either salinity or seasonality, but the LPF-Zn concentration showed a high correlation with the suspended particulate matter in the water. The *in situ* results showed that the concentrations of DGT-Cu were close to lethal effects for Cu pyrithione, which has been observed in toxicological tests with phytoplankton and has been reported in the literature. Concentrations of DGT-Zn were in the same range the lethal effects for Zn pyrithione. This finding indicates that it is imperative to apply management actions related to the discharge of residues in shipyard areas.

Key words

labile metals, DGT, antifouling paints, suspended particulate matter, estuary.

1. Introduction

Shipyards activities can alter habitats and coastal dynamics, induce erosive processes and alterations on the coast line, change the landscape and compromise environmental a number of pollutants such as metals, petroleum hydrocarbons and bacterial contaminants that accumulate in the coastal areas (Neser et al. 2012).

Such activities are usually carried out in estuarine areas, where the chemical processes in the water are complex. The distribution of metals and their reactivity rates vary due to the residence time of the elements, hydrodynamics of the system, mixture patterns and transport processes of these elements in the environment (Hadjje et al. 2003).

Several substances and materials that are used in shipyards contribute to environmental contamination, such as dust originating from sandpapers, chemical products used in the maintenance of ships and the conservation of wood and iron, oils, lubricants, solvents, water residues from ship hull washing and antifouling paint particles. Most of these substances are discharged from the shipyards into the aquatic environment.

Metals, such as copper (Cu) and zinc (Zn), are present in high concentrations in antifouling paints (Turner 2010) that are applied to ship hulls to inhibit organism colonization and incrustation (Singh and Turner 2009). Boats with engines can leach up to 2 kg of Cu per year from antifouling paints (Boxall et al. 2000). Similar leaching can occur with other elements such as zinc, which besides being a part of the antifouling paint composition, is also used in sacrifice anodes (Warnken et al. 2004).

In addition, following the banish of tributyltin (TBT) in 2008 (IMO 2001), one of the alternative biocides in antifouling paints that is commercially available worldwide is a combination of Cu_2O and ZnO ; zinc and copper pyrithione (ZnPT and CuPT) are often added as well. ZnPT, one of the most popular surrogate antifouling biocides, has long been widely used as an algacide, bactericide and fungicide (Yebra et al. 2004). CuPT is marketed as a neutral non-persistent biocide because it is quickly removed by photolysis and degraded in less toxic combinations. ZnPT was found to be highly toxic to aquatic plants and animals but was assumed to be environmentally neutral because it could easily photo-degrade to less toxic compounds (Turley et al. 2005). However, Bellas (2005) demonstrated that the toxicity of ZnPT simply decreased but did not disappear after exposure to direct sunlight. It was also suggested that ZnPT persists in the marine environment where the influence of the light is limited, such as in waters and sediments under parked vessels in marinas and harbors (Maraldo and Dahllöf 2004). ZnPT and

CuPT are lipophilic metal complexes that can interact with metal ions released in seawater during ionic changes (Thomas et al. 2000). The magnitude of the exchange depends on the stability constants of the different metal pyridine complexes as well as on the concentration of free metal ions. Furthermore, Cu and Zn can also form a new complex with other ligands found in water (Maraldo and Dahllöf 2004).

Investigations in controlled laboratory conditions found that hydrophobic Cu and Zn that leaches from antifouling paint particles into seawater appears to be in the form of pyridine complexes (Holmes and Turner 2009). However, although Cu and Zn are essential micronutrients needed for the growth of many aquatic organisms, they become toxic depending on their concentration and speciation in an aquatic environment (Sunda 1989). Data regarding *in situ* metal toxicity are extremely scarce. Furthermore, most toxicity studies in the laboratory are performed by bioassays that use only the dissolved or total fractions of the metals and not the labile fraction (Stark et al. 2006).

Considering the impact on the environment and the lack of data for shipyards, the determination of trace metal concentrations in these areas becomes necessary. In general, legislation only requires analysis of the total or dissolved concentrations of the metals, which are not sufficient to evaluate environmental impacts. The labile fraction is the best alternative because it can be incorporated into or altered in organism tissues (Vangrosveld and Cunningham 1998; Leeuwen et al. 2005).

In estuaries, natural hydrodynamics favors the remobilization and redistribution of bottom sediments. These processes are increased in areas where dredging operations are conducted to maintain ship access to channels in port areas. In such cases, the analysis of suspended particulate matter (SPM) can be used to investigate changes related to the water and sediments, which may transport and redistribute large amounts of pollutants. The pH and salinity variations in water can also control the release of the labile metal fractions from estuarine sediments (Hong et al. 2011). Moreover, the chemical composition of SPM in the estuary is affected by physical and biogeochemical processes in the transitional waters (Beltrame et al. 2009). This composition is related to the mineralogical constitution of the sediments, which are the main source of SPM in the system (Turner and Millward 1993).

Different environmental conditions in estuarine systems can affect the speciation, removal rates and flows of metals that end up in the ocean (Jiann et al. 2005). The characteristics of estuaries facilitate the heterogeneous processes that occur between

dissolved phases and SPM, which are fundamental to the geochemical cycles of metals (Beltrame et al. 2009).

Montero et al. (2012) determined the labile fraction of metals close to shipyard areas, but studies conducted in these areas are still scarce (Song et al. 2005). Although there are numerous studies on the leaching behavior of antifouling paints in aquatic environments and the implications of leaching for the environment (Turner et al. 2008; Singh and Turner 2009; Parks et al. 2010; Turner 2010), they are all restricted to marinas and port areas.

The trace metal bioavailability in affected areas, such as marinas and ports, can be estimated using the diffusive gradient in thin-film (DGT) technique. This technique has been found to be successful in dynamic systems, such as estuaries (Warnken et al. 2004; Dunn et al. 2007). The DGT device accumulates trace metals *in situ* to generate time-averaged concentrations of the metals (Zhang and Davison 1995), thereby reducing the uncertainties that occur in conventional analytical methods. *In situ* analysis of metal speciation has been shown to be a powerful tool for predicting bioavailability (Leeuwen et al. 2005).

A study using the DGT technique in the Patos Lagoon estuary showed an increase in the labile metal in the water column during periods of high water salinity (Wallner-Kersanach et al. 2009). However, no report on the seasonal behavior of labile metals is available. This behavior is important because of the hydrodynamic changes in the estuaries. For example, in the Patos Lagoon estuary, the regional effects of El Niño and La Niña can strongly influence trace metals bioavailability in the water.

The *Santos* Shipyard, in Rio Grande city, has been operating for more than two decades at the Patos Lagoon estuary. It is the largest active shipyard in the region repairing boats ranging in size from 10 to 27 m. The residue from antifouling paints used in the shipyard ends up in the estuarine water. Determining the labile concentrations of Cu and Zn in this area is vital for understanding the degree of water contamination under different salinity regimes.

The salinity in the Patos Lagoon estuary can remain stable for many days long at a time because of the wind in the area, which can also increase the amount of SPM in the water column. In that sense, the SPM fraction arising from the removal of sediments is an important parameter for evaluating metal contamination in coastal areas (Niencheski and Baumgarten 2000) because those metals could be eventually released into the water column as a labile fraction.

The aim of this study was to determine the labile dissolved fractions and labile particulate fractions (LPFs) of Cu and Zn in the water at the *Santos* Shipyard and to understand the behavior of these fractions under different salinity conditions and seasonal variations.

2. Materials and methods

2.1. Study area

The hydrodynamics of the Patos Lagoon (10.360 km²) are critically dependent on the northeast-southwest (NE-SW) wind system and fluvial discharge, the tide is not an important factor in estuarine circulation (Möller et al.1996). The estuary has a low tidal variation (0.47 m), and the residence time of the water depends more on meteorological conditions.

NE winds prevail throughout the year, and they force the discharge of freshwater to the estuary, whereas SW winds are more influential in the autumn and winter and facilitate the entrance of sea water (Möller et al.1996). The saline profiles of the estuary vary from homogeneous to well stratified (Niencheski and Baumgarten 1996), while the salinity values oscillate between 0 and 34.

These characteristics distinguish the Patos Lagoon from other estuarine systems in the world (Niencheski et al. 1994). Events such as El-Niño and La-Niña affect the southern areas of Brazil causing long periods of intense rain and droughts, respectively. Consequently, both freshwater and seawater can flow into and out of the estuary (Garcia 1998).

Rio Grande Port, RS, Brazil, located in the estuarine area has been going through intense development following the installation of a dry dock with an area of 440,000 m² for the construction and maintenance of oil platforms. It is located in the industrial area of *Superporto*, where two more shipyards will be built. The *Santos* shipyard (32°08'210 " S 52°06'238 " W) is located in the same port area and has been operational in boat maintenance for the past 20 years (Fig.1). From July to October, the *Santos* shipyard repairs fishing boats mostly, while in summer, all types of boats are serviced.

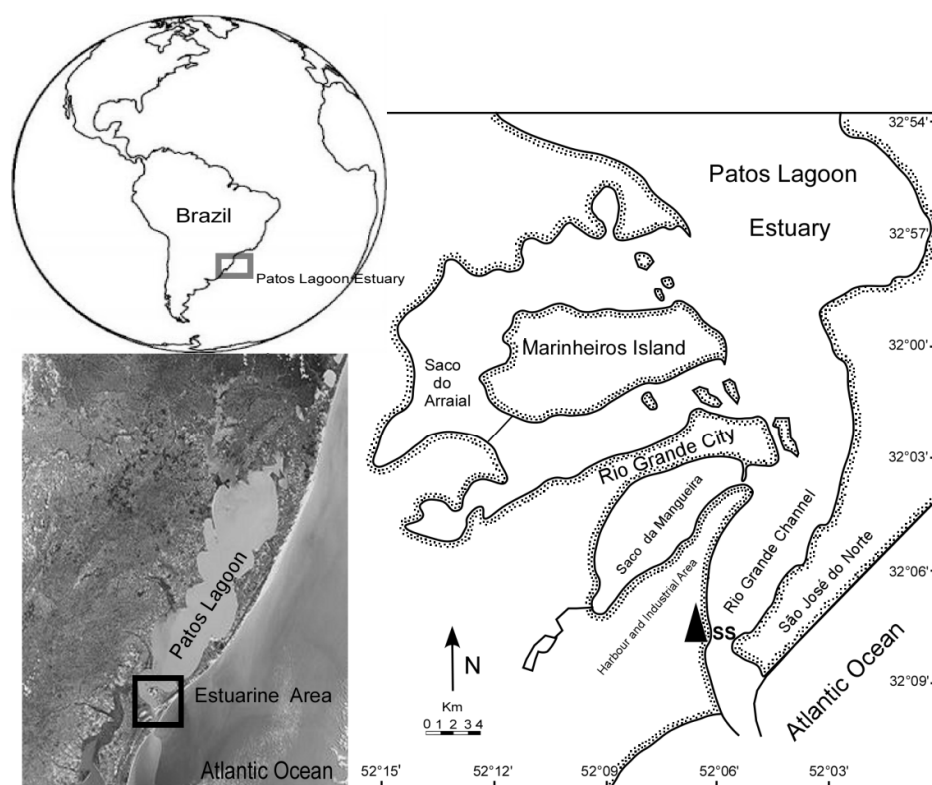


Fig. 1. Sampling location area at the Santos Shipyard (▲) in the Patos Lagoon estuary.

The development of the naval industry will give rise to an increase in residue generation in the estuary. To control the environmental impact of this development, studies of the estuarine area are required, and waste-disposal programs for managing the residues are necessary.

2.2. Diffusive and resin gel preparation

The DGT technique differentiates metals based on their chemical kinetics and measures only labile species (free metal cations, inorganic and some small organic metal complexes). Free cations and complexed metals are transported by molecular diffusion through a cellulose nitrate filter (0.45 μm porosity) and polyacrylamida hydrogel (gel diffusive). The hydrogel regulates the entrance of the smallest metal complexes, which then dissociate and accumulate in an ionic change resin gel, Chelex-100 (Davison and Zhang 1994; Zhang and Davison 1995; Li et al. 2005).

The plastic holders of the DGT devices were obtained from DGT Research Ltd., Lancaster (UK). The diffusive gel and the resin hydrogel were elaborated at FURG's Hydrochemical Laboratory according to Zhang and Davison (1995, 2004). A pre-gel solution was prepared for both gels by combining acrylamide solution (40%) and agarose cross-linker (2%) (DGT Research Ltd., Lancaster, UK) and Milli-Q ultrapure water. Polymerization was initiated using freshly prepared ammonium persulphate (10%) and N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TEMED) (99%), both from Bio-Rad Laboratories (USA), mixed to the pre-gel solution. The resin gel was prepared using the pre-gel solution in combination with the ion-exchange resin (Chelex-100, 200-400 mesh, sodium form) (Bio-Rad Laboratories USA). Each gel solution was immediately cast between two acid-washed glass plates, separated by spacers of defined thickness for the diffusive gel (0.5 mm) and the resin gel Chelex-100 (0.25 mm). The assembly was maintained at approximately 42 to 46°C for at least 1 h until the gel was completely set. The resulting gels were immediately hydrated with Milli-Q water for at least 24 h before use. After hydration, the thickness of the diffusive gel was 0.80 ± 0.01 mm and that of the resin gel was 0.44 ± 0.01 mm.

Gels sheets were stored in solutions with 0.01 M sodium nitrate (Merck, Germany) and left under refrigeration (4°C) before being cut into 25 mm disks with an acrylic cutter. All procedures were accomplished on a laminar flow bench and using disposable and powder-free gloves.

2.3. Assembly of DGT devices

The DGT plastic holders were placed in the open position on a laminar flow bench. Initially, each of the Chelex-100 resin gels was placed in a 25 mm base, followed by the diffusive gel and a cellulose nitrate filter (0.45 μ m porosity and 25 mm in diameter, Sartorius, Germany). The filters were washed in 0.1 M Suprapure® nitric acid (Merck, Germany) and thoroughly rinsed with Milli-Q ultrapure water. The resin gel was arranged to ensure that the side with the settled resin was placed against the diffusive gel.

To test the seal of the DGT devices, a few drops of ultrapure water (Milli-Q) were added to the display window. The DGT devices were considered useable if there was no leakage.

Each DGT device was individually stored in a clean zip-lock plastic bag containing a few drops of sodium nitrate (0.01 M) and maintained under refrigeration (4°C) until the

exact moment of use in the laboratory or *in situ*. The DGT technique was conducted in the laboratory according to the DGT Research (2004) protocol prior to the deployment of the DGT devices *in situ*.

2.4. DGT deployment

DGT devices were deployed in winter (July, 2010), spring (October, 2010) and summer (January, 2011) at the *Santos* Shipyard (Fig.1). The La Niña effect, which began in the spring of 2010 and ended in the autumn of 2011, was characterized by drought and reduced discharge of freshwater through the Patos Lagoon estuary.

The DGT devices were deployed in two different constant salinity conditions during each seasonal period. The seasonal deployments were initially planned to be conducted at low- and high-salinity water conditions in the estuary. However, the climate conditions, in addition to the La Niña effect, did not favor deployment under both salinity conditions.

The total DGT deployment time was two days (48 h) for each hydrological condition. In total, 6 deployments were carried out, two deployment in each seasonal period. The salinity range for this study followed a conceptual model of the distribution and behavior of dissolved metals *vs.* salinity in the Patos Lagoon estuary; the salinity was classified as low (0-6), intermediate (6-25) or high (above 25) (Windom et al. 1999).

In each deployment period, four devices were fixed on a rope at 0.5 m depth. Water samples were collected daily at the same depth as the DGT devices using a Niskin bottle for the determination of pH (pH meter by Toledo, Model DM), temperature and salinity (conductivity with WTW brand, Model 315i). Water samples were also taken to measure the concentration of suspended particulate matter (SPM), the labile particulate fractions (LPFs) of metals (Cu and Zn), dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC).

After 48 h, the DGT devices were removed from the water, placed in plastic bags and transported under refrigeration to the laboratory. In each deployment period, two DGT devices were randomly selected as control devices. The control devices were not deployed in the water column. Instead, they were transported to the field in clean plastic bags and subsequently returned to the laboratory.

The DGT averages of the method detection limits in July and October of 2010 and in January of 2011 were $0.041 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn.

2.5. Laboratory procedure

Resin gels (Chelex-100) for each DGT device were eluted in 1 ml nitric acid and 1 M Suprapur[®] (Merck, Germany) as described by Zhang and Davison (1995) and kept under refrigeration (4°C) until analysis.

Duplicate water samples were filtered through a 0.45 µm filter membrane of cellulose nitrate (Sartorius, Germany) that had been previously washed in 0.14 M Suprapure[®] (Merck, Germany) nitric acid solution and rinsed with Milli-Q water for the subsequent simultaneous analysis of SPM and the LPFs (Cu and Zn). After water filtration, the filters with the particulate material were washed with Milli-Q water for the reduction of chlorides and dried in an oven at 60°C (Strickland and Parsons 1972, Kremling et al. 1996).

The filters for the analysis of LPF fractions of Cu and Zn were leached with 0,1 M Suprapure[®] (Merck, Germany) hydrochloric acid for 24 h under continuous shaking at room temperature. The leaching solution was left to rest for 5 hours to allow complete decantation of the solids and was subsequently filtered with a Whatman no. 44 filter. The resulting extracts were transferred to 25 ml volumetric balloons and filled with 0,1 M Suprapure[®] (Merck, Germany) hydrochloric acid solution (adapted from Li et al. 2009). This extraction method was used to obtain the “easy exchangeable” metal fraction in the SPM because it releases non-residual trace elements from the sediments and is closely associated with the summed concentrations released in three steps in a sequential extraction procedure (Sutherland 2002). This method seems to be the best approach to obtain easy labile metals in SPM, which may also be presumed to be available to the DGT system.

The analysis of dissolved organic carbon (DOC) was performed according to Spyres et al. (2000). The samples were acidified with hydrochloric acid, which converted all of the inorganic carbon species into carbon dioxide, and analyzed using a Total Organic Carbon (TOC) Elemental Analyzer (Shimatzu Brand, Model TOC V – Series).

The analysis of particulate organic carbon (POC) followed the method described by Ehrhardt and Koeve (1999). The samples were previously fumed with concentrated hydrochloric acid (Merck, Germany) for 24 h to remove the carbonate fraction and analyzed using a CHNS/O Elemental Analyzer (Series 2400, Perkin Elmer).

All of the materials used for the analysis of trace metals and TOC were previously washed with a 20% solution (v/v) of HNO₃ and HCl (Merck, Germany).

The concentrations of Cu and Zn in the eluted solution of each Chelex-100 resin gel were analyzed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) (AAnalyst 600, Perkin Elmer). The DGT concentration calculations followed Zhang and Davison (1995). The quality control of the DGT analysis was carried out using river water from the National Research Council of Canada, a SLRS-4 certified reference material. The mean percentage recovery of the certified values was 96% for Cu and 102% for Zn. The metal detection limits (3σ) were 0.03 and 0.06 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cu and Zn, respectively.

The accuracy of the LPF method was determined by spiking three different sample aliquots with three known copper and zinc concentrations. The recovery variations were between $\pm 10\%$ for both metals according recommended by Harris (2007). The detection limits (3σ), determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) (Perkin Elmer, Model Optima 2100 DV), and was 0.05 and 0.13 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cu and Zn, respectively.

For the statistical analysis, all of data were tested for normality and homogeneity. The results of the DGT-Cu and DGT-Zn were transformed into $\log(\text{Cu}+1)$ and $\log(\text{Zn}+1)$. Analysis of variance (ANOVA) was used to identify significant differences between the DGT-Cu and -Zn in the different seasons at a 5% significance level (Zar 2010). After the difference was established, a *post hoc* Tukey test was performed. The LPF-Cu and -Zn data met the assumptions, and no transformation was necessary.

To verify the relations between DGT-Cu and -Zn and between LPF-Cu and -Zn regarding different physicochemical parameters analyzed in water based on the 48 h deployment of DGT devices, a Pearson correlation test was applied to the data collected in different seasons, using a 5% significance level.

The climate information (rain, wind direction and tide) used for the interpretation of results was obtained from the *Praticagem de Rio Grande* (www.praticagemrioigrande.com.br).

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical parameters *in situ*

3.1.1. *Salinity, temperature and pH*

The water salinity for the periods in which the DGT devices were deployed varied from high, intermediate, or low to freshwater (Fig.2a). The occurrence of the La Niña phenomenon during the study period caused climate variations, making it difficult to select constant periods of high and low salinity in each season in which to deploy the DGT devices in the estuary.

In winter, the DGT devices were deployed in high- and low-salinity periods, whereas, during the second deployment the water salinity was low because of the northeast winds, causing freshwater discharge into the estuary.

In spring, the first DGT deployment period indicated dominance of freshwater in the estuary. The second DGT device deployment in the same period showed a water salinity of 12.4, which is considered intermediate. The temperature remained in the same range, and the pH increased to 7.95 because the buffer effect of seawater in the estuary.

The salinity in summer was high in the first DGT deployment and intermediate in the second one. Decreases in the wind speed and low precipitation in the area in summer frequently increased the salinity of the estuary. The temperature was high in both the summer periods while the pH was higher only in the second period because of phytoplankton blooms.

The parameters salinity and pH showed a strong correlation ($r = 0.84$, $p < 0.05$) over all of the study periods. This correlation was expected because these parameters are usually influenced by the presence of fresh or seawater in the estuary.

3.1.2. *Suspended particulate matter (SPM)*

The SPM concentrations were high during most of the study periods (Fig. 2b). The highest SPM value, 103 mg L^{-1} , was verified in the second DGT employment in spring, when NE winds caused the discharge of freshwater into the estuary and the salinity was 12.4. The lowest SPM concentration of 42 mg L^{-1} was observed during the second period of the DGT device deployment in the summer, when the estuary was at an intermediate salinity state for 2 days.

One of the characteristics of the estuarine area at the *Santos* Shipyard is its high hydrodynamics, which contributes to the remobilization of bottom sediments. The SPM is continuously modified through aggregation and re-suspension processes (Turner 1996), usually linked to the entrance of seawater into the estuary.

3.1.3. Dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC)

The DOC concentration varied from 2.3 to 5.4 mg L⁻¹ (Fig.2c) for the periods with the highest concentration in spring. Little variation occurred in the other periods. In spring, primary production increased in the estuary, as shown by the high values of 5.4 and 4.9 mg L⁻¹ for DOC (Fig. 2c) and 2.8 and 8.7 mg L⁻¹ for POC (Fig. 2d) in the first and second DGT deployment periods, respectively.

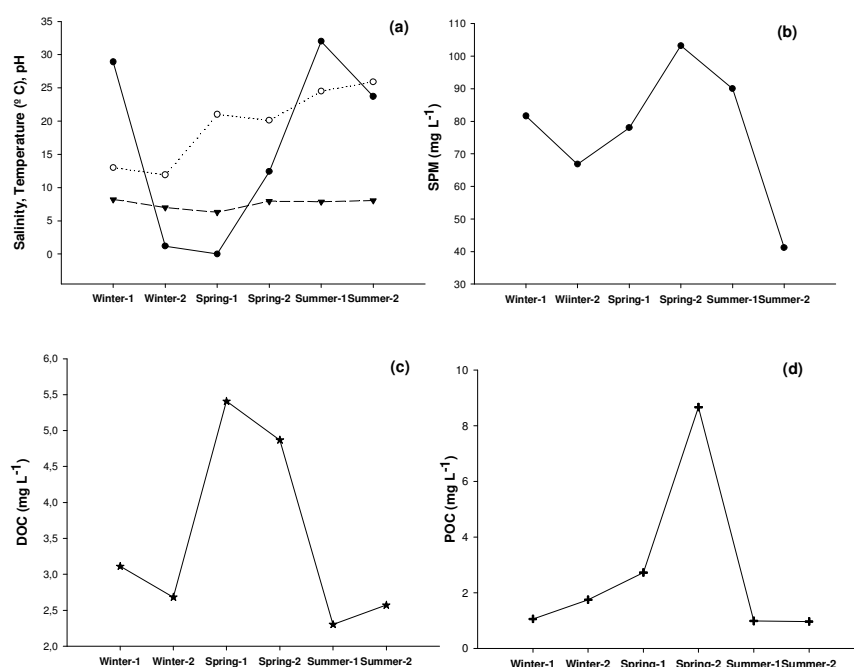


Fig. 2. Physicochemical parameters of the water based on 48 h of DGT device deployment in different seasonal periods at the *Santos* Shipyard.

a) Salinity (—●—), Temperature (..○..) and pH (--▼--); b) SPM (■); c) DOC (—★—); and d) POC (—+—).

In the spring, there was a discharge of freshwater into the estuary during the first DGT deployment period, causing an increase in the DOC and POC concentration in the water. Freshwater normally promotes the increase of organic-rich fluvial material in the

estuary, i.e., DOC. In the second DGT deployment, the salinity was intermediate, which resulted in a decrease in the COP concentrations and increase of the POC concentrations in the water confirmed by the presence of phytoplankton blooms, which intensity and period may vary (they are more common in the spring and the summer). Phytoplankton blooms can also affect the metal availability and toxicity depending on the chemical speciation of metal-DOC. This interaction plays a fundamental role in the transport, discharge and lability of the metals (Chakraborty and Chakrabarti 2006).

The parameters DOC and POC were moderately correlated ($r = 0.66$, $p < 0.05$), regardless of season and water salinity.

3.2. DGT-labile metal concentrations

DGT-labile concentrations of Cu (DGT-Cu) and Zn (DGT-Zn) in the water changed according to the estuarine hydrodynamics and activity at the shipyard (Fig.3). Therefore, only the DGT-Cu concentrations showed significant ($p < 0.05$) decrease in the winter in low salinity water compared to high salinity in the summer. The DGT-Zn concentrations in the winter in high salinity were also significantly ($p < 0.05$) higher than in intermediate salinity in the summer.

In the spring, the influence of the La Niña effect and freshwater in the estuary caused high variability in the DGT-Cu concentrations in the water, but the variations in the DGT-Cu and -Zn concentrations in freshwater and intermediate-salinity water were not significant ($p > 0.05$). The DGT-Zn concentration was the highest ($18.38 \mu\text{g L}^{-1}$) in intermediate-salinity water, when the SPM concentration in water was also high, at 103 mg L^{-1} (Fig. 2, b). The NE wind that blows on the margin of the shipyard area favored the remobilization of sediments in nearby shallow areas. During this period, the winds are more persistent and vary from NE to N.

In the summer, the mean DGT-Cu concentration of $1.05 \mu\text{g L}^{-1}$ in high-salinity water was the highest mean value of all seasonal periods. The mean DGT-Zn concentration was also high in the high-salinity environment but showed high mean variability as well. The expressive decline in the DGT-Zn concentrations in the intermediate-salinity was related not only to the salinity decrease but also to the 41 mg L^{-1} SPM decline because Zn has more affinity with the particulate phase in water than Cu (Chiffoleau et al. 1994; Sokolowski et al. 2001).

The largest variability (represented by the standard error) in the concentrations of Cu and Zn on the DGT device replicates was observed in spring and summer. This finding suggests that not only environmental factors but also the intense maintenance activity and number of boats moored in the shipyard, for both periods of the study, might have contributed to this variation.

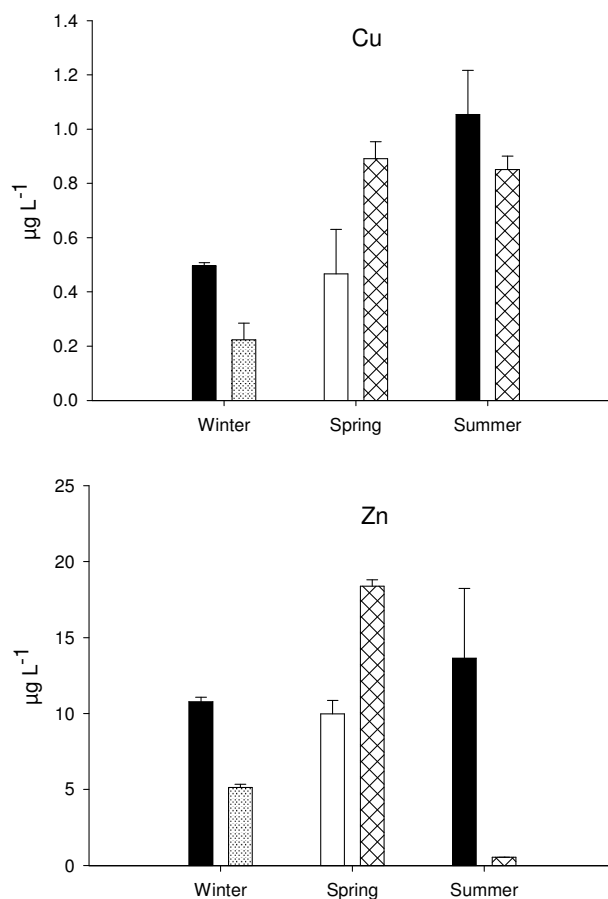


Fig. 3. DGT-labile concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of copper and zinc in high-salinity (■), intermediate-salinity (▨), and low-salinity (▤) water and in freshwater (□) after 48 h of DGT deployment at the *Santos* Shipyard. The DGT data were compiled from two deployments in each seasonal period; mean $\pm$ SE, $n=2-3$.

The Pearson's correlation showed moderate correlation between the DGT-Cu labile fraction and other parameters for all the seasonal periods, the pH ($r = 0.58$) and salinity ($r = 0.65$), indicating that seawater entrance into the estuary favored Cu bioavailability in the water column. The absence of a significant correlation between the SPM and DGT-Cu concentrations found in the estuary is in agreement with Munksgaard and Parry (2003), who studied labile metals in turbid coastal seawater.

The DGT-Zn concentrations were found to be dependent on the LPF-Zn ($r = 0.69$, $p < 0.05$), POC ($r = 0.66$, $p < 0.05$) and the SPM ($r = 0.99$, $p < 0.05$) concentrations in water. The importance of salinity, as well as the load of SPM levels, for the bioavailability of metals in water was previously determined in a preliminary study that was carried out in the same estuary (Wallner - Kersananch et al. 2009).

However, the concentrations of DGT-Cu and -Zn are affected not only by the hydrological estuarine conditions but also by the contributions originating from the maintenance of boats, the leaching of antifouling paints (Turner 2010) and the remobilization of contaminated sediments, mainly from shipyard areas.

Because Cu increases in antifouling paints, the concentration of this element is high in marinas and port areas (Schiff et al. 2007). In addition, Warnken et al (2004) and Dunn et al (2007) demonstrated a direct relationship between the DGT-Cu and -Zn concentrations and the number of recreational boats in marinas. Both Cu and Zn found in paints produce a synergic effect on organisms. Zn is also used in sacrifice anodes, but its release from boats has not been studied yet.

Turner et al (2008) studied antifouling paint fragments and verified that, although Cu has been found at higher concentrations in water, these high concentrations do not reflect the total concentration in the original formulations of antifouling paints because the fragments can undergo seawater leaching and because the release of Cu is gradual in water.

A marina in San Diego Bay (construction of the docks in March 2006 and boats introduced in June 2008) was evaluated regarding its Cu concentration. In two months, boat occupation and movement increased the dissolved and total concentrations of Cu. Before the installation of that marina, the Cu levels had been within the Criteria of Water Quality in California, according to Biggs and D'Anna (2012).

Studies carried out in shipyard areas are very scarce (Song et al. 2005), and there are no studies of the labile fractions of metals in these areas. However, when the data from this study are compared with those reported by Dunn et al (2007) and Warnken et al (2004) in coastal waters, the mean DGT-Cu and -Zn concentrations were found to be higher in the *Santos* Shipyard. On the other hand, Montero et al (2012) studied a freshwater area near shipyards and obtained lower DGT-Cu but higher DGT-Zn values than those observed in this study because of mining activities in that study.

The results of this study show that shipyard areas generate large amounts of labile metals such as Cu and Zn. The concentrations of both metals in this study were higher

than in marina areas with a high density of boats. The input of Cu and Zn from shipyard activities is more localized and causes higher environmental impacts, while in marina areas, these metals are released from antifouling paints and are more easily dispersed in the water.

3.3. Labile particulate concentrations (LPF) of Cu and Zn

The salinity variation commonly observed in estuaries is responsible for the variation in the dissolved and particulate fractions of metals in water (Hadjje et al. 2003). However, the variation in other parameters, such as pH and SPM (caused by the entrance of seawater into the estuary) plays an important role in the regulation of metal availability in the water column. Estuaries can be efficient filters for SPM because of the interaction of particulate/solute, flocculation, coagulation and particle sedimentation processes linked to the trace metals (Turner and Millward, 1993).

Some interactions were observed for the LPF of metals at the *Santos* Shipyard. The mean LPF-Cu and -Zn concentrations in Fig. 4 are the result of duplicate analyses.

The LPF-Cu concentrations varied from 1.22 to 3.77 $\mu\text{g g}^{-1}$ and were comparable in the same seasonal period, as observed in winter and summer (Fig. 4). The lowest concentrations in the summer were related to the dominance of seawater in the estuary and decrease in the SPM concentrations.

In spring, the LPF-Cu concentration increased in intermediate-salinity conditions in comparison with the concentrations when freshwater was in the estuary. Similar changes were observed in the LPF-Zn levels in the spring, indicating a marked increase in this element, as well as the SPM and POC concentrations, in intermediate-salinity conditions. In the winter and summer, the LPF-Zn concentration varied more widely, possibly because of the SPM variations in the estuarine water (Fig. 2b).

The LPF-Zn concentrations varied from 4.29 to 19.12 $\mu\text{g g}^{-1}$. The decrease in the LPF-Zn levels in the intermediate-salinity water in the summer was caused by the decrease in SPM,

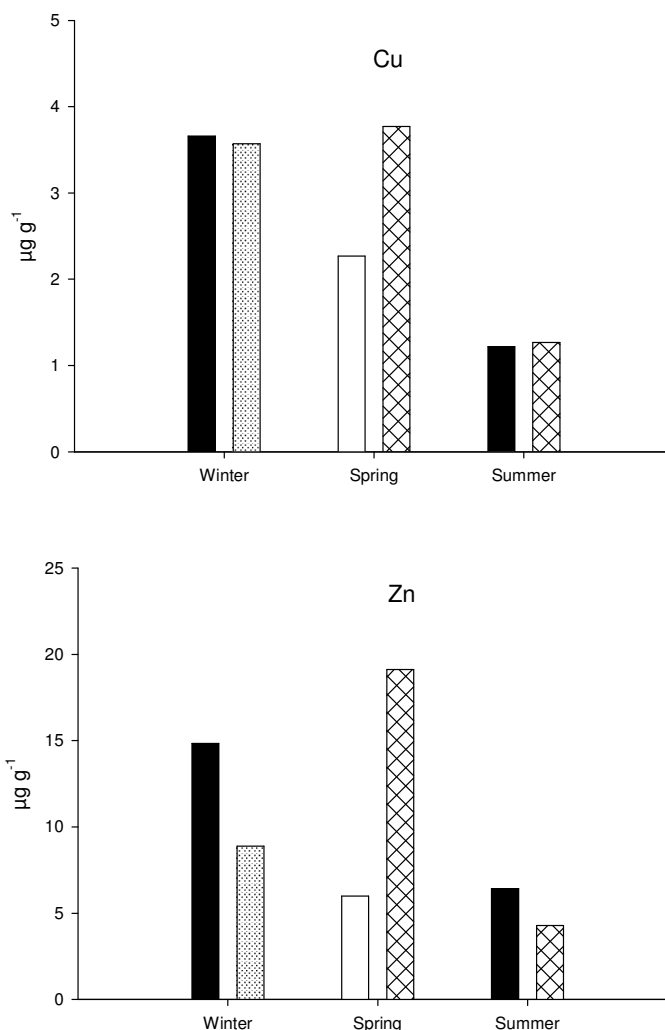


Fig. 4. Particulate labile concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) of copper and zinc in high-salinity (■) intermediate-salinity (▨), and low-salinity (▤) water and in freshwater (□) after 48 h of DGT deployment at the Santos Shipyard. The data were compiled from two deployments in each seasonal period; mean data ($n=2$).

which caused a steep decrease in the DGT-Zn concentration as well (Fig. 3). The relationship between LPF-Zn and SPM was further confirmed by the correlation with SPM ($r = 0.69$, $p < 0.05$), POC ($r = 0.71$, $p < 0.05$) and DGT-Zn ($r = 0.69$, $p < 0.05$). This result shows that part of the labile Zn concentrations in water originates from the suspended particulate fractions, both organic and inorganic. Further, a strong correlation was observed between the LPF-Cu and -Zn concentrations ($r = 0.82$, $p < 0.05$), which suggests that both metals may have come from the same source, i.e., anti-fouling paint residues deposited in the sediment and leached by seawater.

The interactions between the labile dissolved fraction and the labile particulate fraction of Cu and Zn can occur through adsorption, cation exchange reactions or complexation, when seawater flows into the estuary. Among these reactions, complexation is the most significant because it affects the geochemical metallic ions, modifying element solubility, load and potential redox. These changes affect the availability, transport and migration of metals in the aquatic ecosystems.

3.4. Labile metal and toxicity

The release of copper as an antifouling biocide into the water can potentially lead to elevated copper concentrations in the water column and sediment. However, copper's contribution to toxicity depends on its chemical speciation (Brooks and Waldock, 2009). Likewise, the stability constants of pyritione complexes are pH-dependent and vary when different metal ions are considered. Pyritione may release one type of metal ion and combine with another, depending on the type and amount of ions. Thus, following the dissolution of pyritione, various transformations are possible, depending on the characteristics of the water body (Harino and Langston 2009).

Grunnet and Dahllöf (2005) reported the transchelation of ZnPT₂ and CuPT₂ and demonstrated complete transchelation of ZnPT₂ into CuPT₂ when Cu²⁺ was present at an equimolar concentration in the absence of interfering ligands. Thus, leachates from antifouling paints containing both ZnPT₂ and CuO₂ include CuPT₂ in addition to ZnPT₂.

The change in the metal speciation highlights the importance of measuring labile Cu and Zn, which is potentially bioavailable. However, the bioavailability depends on the magnitude of the metal flux through the plasma membrane of organisms (Leeuwen et al. 2005).

In situ measurements are important because they provide more realistic results, whereas toxicity tests in controlled laboratory conditions normally provide the exposure level and related effects. Studies of the prediction of metal availability using the DGT technique in both laboratory and field conditions are not available in the literature but are necessary to understand the real bioavailability of a metal.

To gain a better understanding of the effect of the metal concentration found in this study at the Santos Shipyard, the data were compared with a toxicity test using Cu pyritione (CuPT) and Zn pyritione (ZnPT). A study of pelagic phytoplankton communities in Denmark verified that the toxicity of the CuPT and ZnPT were similar to

the toxic levels of TBT. The effective concentration for 50% (EC_{50}) varied from 1.26 to 7.88 $\mu\text{g L}^{-1}$ for CuPT and from 0.64 to 19.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ for ZnPT. These values were lower than those found for Cu and Zn tested individually (Maraldo and Dahllöf 2004). The results found for CuPT and ZnPT were close to those found for the DGT-Cu concentrations (0.22 to 1.05 $\mu\text{g L}^{-1}$) and in the same range of the DGT-Zn concentrations (0.54 to 18.39 $\mu\text{g L}^{-1}$) found in this study. These results suggest that the DGT-Zn concentrations found in the water in the shipyard area can also have lethal effects on the phytoplankton.

The labile fractions can be toxic depending on the species and on physical and biological factors. These changes influence not only the liberation of metals in labile forms but also estuarine organisms, which must maintain osmotic and hydrodynamic balance.

4. Conclusion

Navigation activities in marinas, ports and shipyard areas are responsible for the input of trace metals, such as Cu and Zn, in the aquatic environment. This study showed significant concentrations of labile Cu and Zn in the water in a shipyard area in the Patos Lagoon estuary.

The increase in shipyard activities due to boat maintenance in the summer and, consequently, the contribution of trace metal input to the estuarine water are factors that must be considered in the results of the DGT device.

The DGT-Cu concentration was dependent on changes in the pH and salinity of the water. The DGT-labile and labile particulate concentrations of Zn were found to be associated with both the SPM and POC fractions. Both fractions were also found to be correlated with each other. This result suggests that both fractions originate from the same anthropogenic source: antifouling paint residues.

The DGT-Cu concentrations were close to the lethal concentration ranges for phytoplankton tested with Cu pyritone in laboratory, whereas the DGT-Zn concentrations were similar to Zn pyritone concentrations found in the literature.

The mean concentrations of DGT-Cu and -Zn found at the *Santos* shipyard were higher than those found in other marinas with a large number of boats. However, the water hydrodynamics in the shipyard area allow larger hydrological changes and the dispersion of pollutants because of the area's location in the narrow part of the estuary.

Cu and Zn data collected in this study indicated the importance of managing discharge of residues in shipyards and may form the basis for the development of risk assessment strategies.

Studies of organisms and the utilization of the DGT technique for *in situ* and toxicological tests in laboratories may aid in the understanding of Cu and Zn bioavailability in shipyard areas.

Acknowledgments

We would like to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq- Project No. 4824851/2009) for their financial support and the Coordination for the Improvement of Higher Level Personnel (CAPES) for Luiza Dy. F. Costa's research grants.

References

- Bellas, J. (2005). Toxicity assessment of the antifouling compound zinc pyrithione using early developmental stages of the ascidian *Ciona intestinalis*. *Biofouling*, 21, 289-296.
- Beltrame, M.O., De Marco, S.G & Marcovecchio, J.E. (2009). Dissolved and particulate heavy metals distribution in Coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 45-56.
- Biggs, T.W & D'Anna, H. (2012). Rapid increase in copper concentrations in a new marina, San Diego Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 627-635.
- Boxall, A.B.A., Comber, S.D., Conrad, A.U., Howeroft, J & Zaman, N. (2000). Inputs, monitoring and fate modeling of antifouling biocides in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 898-905.
- Brooks, S. J. & Waldock, M. 2009. Copper biocides in the marine environment. In: *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*. Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J, eds. Springer (425p) Tokio.
- Chakraborty, P & Chakraborti, L.C. (2006). Chemical speciation of Co, Ni, Cu, and Zn in mine effluents and effects of dilution of the effluent on release of the above metals from their metal-dissolved organic carbon (DOC) complexes. *Analytica Chimica Acta*, 571, 260-269.
- Chiffoleau, J.F., Cossa, D., Auger, D. & Truquet, I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47, 145-158.
- DGT Research 2004. DGT- for measurements in Waters, soils and sediment. <http://dgtresearch.com/dgtreaserch.pdf>.
- Davison, W & Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-367.

- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A & Arthur, J.M. (2007). Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213-220.
- Ehrhardt, M & Koeve, W. (1999). Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In: Grasshoff, K.M., Kremling, K. (Eds.), *Methods of seawater analysis*. 3ed. (pp. 437-444). Weinheim: Wiley-VCH.
- Garcia, C. A. E. (1998). Características Hidrológicas. In: Seeliger, U., Odebrecht, C. & Castello, J. P. (Eds.), *Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil*. Editora Ecoscientia. (pp. 18-21). Rio Grande, RS.
- Grunnet, K. S& Dahllof, I.(2005). Environmental fate of the antifouling compound zinc pyrithione in seawater. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 3001-3006.
- Harino, H., Langston, W.J. (2009). Degradation of Alternative Biocides in Aquatic Environment. In: Ecotoxicology of Antifouling Biocides. Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J, eds. Springer (425p) Tokio.
- Harris, D.C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. 7th ed. China Lake, California, W.H. Freeman and Company, New York
- Hatje, V., Apte, S.C., Hales, L.T& Birch, G.F. (2003). Dissolved trace metal distribution in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 46,719-730.
- Homes, L. & Turner, A. 2009. Leaching of hydrophobic Cu and Zn discarded marine antifouling paint residues: evidence for transchelation of meta pyrithiones. *Environmental Pollution*, 157, 3440-3444.
- IMO, I.M.O.(2001). International Conference on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. Adoption of the Final Act of the Conference and Any Instruments, Recommendations and Resolutions Resulting from the Work of the Conference, 18 October 2001. IMO Headquarters, London, UK (also see: <http://www.imo.org/>)
- Jiann, K., Wen, L & Santschi, P. (2005). Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal , temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry*, 96, 293-313.
- Kremling, K., Tokos, J.J.S., Brüggmann, L & Hansen, H-P. (1996). Variability of dissolved and particulate trace metals in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990-1992. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 112-122.
- Leeuwen, H.P.V., Town, R.M., Buffle, J., Cleven, R.F.M.J., Davison, W., Puy, J., et al. (2005). Dynamic Speciation Analysis an Bioavailability of Metals in Aquatic System. *Environmental Science and Technology*, 22, 8545-8556.
- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P.R., John, R. e Wang, F (2005). Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Analytica Chimica Acta*, 533, 193-202.
- Maraldo, K & Dalhllof,I. (2004). Seasonal variations in the effect of zinc pyritione and copper pyritioneon pelagic phytoplankton communities. *Aquatic Toxicology*, 69, 189-198.
- Möller, O. O. Jr., Lorenzetti, J.A., Stech, J.L., Mata, M.M. (1996). Patos Lagoon Summertime circulation and dynamics. *Continental Shelf and Research*, 16, 335-351.
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzales, J.-L., Larreta, J., Franco, J. (2012). Evaluation of diffusive gradients in the thin-film (DGT) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional water with the water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 31-39.

- Munksgaard, N.C. & Parry, D.L. (2003). Monitoring of the metal in turbid Coastal seawater using gradients in thin film. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.
- Neser, G., Kontas, A., Ünsalan, D., Uluturban, E., Altay, O., Darilmaz, E., et al. (2012). Heavy metals contamination levels at the Coast of Aliaga (Turkey) ship recycling zone. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 882-887.
- Niencheski, L. F., Windom, H. L. & Smith, R. (1994). Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brasil). *Marine Pollution Bulletin*, 28, 96-102.
- Niencheski, L. F. & Baumgarten, M.A. (1996). Environmental Chemistry. In: Seeliger, U., Odebrecht, C., Castello, J. P. (eds.) Subtropical Convergence Environments, the Coast and Sea in the Southwestern Atlantic. (pp.20-23). Springer, Berlin.
- Niencheski, L. F. & Baumgarten, M. G. Z. (2000). Distribution of Particulate Trace Metal in the Southern Part of the Patos Lagoon Estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 4, 515-520.
- Parks, R., Donnier-Marechal, M., Frickers, P.E., Turner, A. & Readman, J.W. (2010). Antifouling biocides in discarded marine paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1226-1230.
- Schiff, K., Brown, J., Diehl, D. & Greenstein, D. (2007). Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 322-328.
- Singh, N. & Turner, A. (2009). Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environment Pollution*, 157, 371-376.
- Sokolowski, A., Wolowicz, M. & Hummel, H. (2001). Distribution of Dissolved and Labile Particulate Trace Metals in the Overlying Bottom Water in the Vistula River Plume (Southern Baltic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 42, 967-980.
- Song, Y.C., Woo, J.H., Park, S.H. & Kim, I.S. (2005). A study on the treatment of antifouling paint waste from shipyard. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 1048-105.
- Spyres, G., Nimmo, M., Worsfold, P.J., Achterberg, E.P. & Miller, A.E.J. (2000). Determination of dissolved organic carbon in seawater using high temperature catalytic oxidation techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 498-506.
- Stark, J.S., Johnstone, G.J., Palmer, A.S., Snape, I., Larner, B.L. & Riddle, M.J. (2006). Monitoring the remediation of a near shore waste disposal site in Antarctica using the amphipod *Paramoera walker* and diffusive gradients in thin films (DGTs). *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1595-1610.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T.R. (1972). A practical handbook of seawater analysis. 2 ed. Ottawa : Fisheries Research Board of Canada, Bulletin (311 pp.).
- Sunda, W. G. (1989). Trace metal interactions with marine phyto-plankton. *Biology of Oceanography*, 6, 411-442.
- Sutherland, R.A. (2002). Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn, released by three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17, 353-365.
- Tomas, K.V., Black, S., Waldock, M.J. (2000). Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 739-745.
- Turley, P.A., Fenn, R.J., Ritter, J.C. & Callow, M.E. (2005). Pyrithiones as antifoulants: environmental fate and loss of toxicity. *Biofouling*, 21, 31-40.
- Turner, A., Millward, G.E. (1993). Partitioning of trace metals in a macrotidal estuary. Implications for contaminant transport models. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 39, 45-58.

- Turner, A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: Importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, 54, 27-39.
- Turner, A., Fitzer, S & Glegg, G.A. (2008). Impacts of boat paint chips on the distribution and availability of copper in an English ria. *Environmental Pollution*, 151, 176-181.
- Turner, A. (2010). Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 159-171.
- Vangronsveld, J & Cunhingham, S.D. (1998). Metal Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytoremediation. Springer Verlag, Berlin.
- Wallner-Kersanach, M., Andrade, C.F.F., Milani, M.R & Niencheski, L.F.H. (2009). In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using the diffusive gradient in thin film (DGT). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 20(2), 333-340.
- Warnken, J., Dunn, R.J.K & Teasdale, P.R. (2004). Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 833-843.
- Windom, H. L., Niencheski, L. F& Smith, J., R. G. (1999). Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 48(1), 113-123.
- Yebra, D.M., Kiil, S & Johansen, K.D. (2004). Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75-104.
- Hong, Y. S., Kinney, K. A. & Reible, D. D. (2011). Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(8), 1775-1784.
- Zhang, H & Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.
- Zhang, H & Davison, W., (2004). Practical guide for making diffusive gels and chelex gel. Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK: DGT Research Ltda.

CONCLUSÃO GERAL

As concentrações na forma lábil de Cu e Zn tanto na fração lábil-DGT como na lábil particulada nas áreas de marina, porto e estaleiros variaram de acordo com a condição hidrológica do estuário, ou seja, a entrada e saída de água do estuário. Este aspecto foi mais expressivo, do que a própria sazonalidade ou mesmo em locais com maior atividade de manutenção de embarcações. Entretanto, o efeito do fenômeno El Niño é um aspecto importante para a mudança da labilidade dos metais tanto na água, quanto no sedimento.

Em condições normais sem o efeito de El Niño na região, as características físico-químicas da água estuarina como pH, salinidade e material particulado em suspensão desempenham um papel fundamental na disponibilidade de metais na coluna da água no estuário.

As áreas de estaleiros apresentaram as maiores concentrações para ambas as frações lábeis de Cu e de Zn na água. No Estaleiro Santos, em especial, o Cu-DGT esteve associado às variações de pH e salinidade, enquanto que o Zn-DGT e Zn-lábil particulado estiveram correlacionados ao material particulado em suspensão e ao carbono orgânico particulado, sugerindo que ambas frações podem ser originadas da mesma fonte antrópica, de resíduos de tintas anti-incrustantes.

A marina do *Yacht Club*, embora pequena e com menos embarcações demonstrou valores semelhantes aos encontrados em marinas maiores e densamente ocupadas por embarcações. A diferença entre os estaleiros é que estes estão em áreas com maior influência da hidrodinâmica estuarina promovendo a maior dispersão de metais.

O amostrador passivo DGT é capaz de medir as concentrações lábeis de metais com uma boa reprodutibilidade em sistemas com altas flutuações como os estuarinos, sendo importante o acompanhamento dos parâmetros físico-químicos, uma vez que estes fornecem dados relevantes para o entendimento do comportamento de metais na coluna da água.

As frações lábeis de metais nos sedimentos finos corroboraram com a influência das tintas anti-incrustantes no meio aquático. Estas concentrações assim com as da coluna da água estiveram relacionadas com o fenômeno El Niño, pH e a salinidade.

As concentrações lábeis de Cu e Zn nos sedimentos foram maiores no Estaleiro Gustavo Fernandez Filho, independente do período sazonal, o Pb esteve correlacionado com Cu e Zn, e estes em menor grau com Cr e Ni. Além das tintas anti-incrustantes o Pb

no sedimento de estaleiros pode ser liberado de resíduos de óleos. As concentrações de Cu, Zn, Pb, Cr e Ni no sedimento estão de acordo com os valores destes metais encontrados nas tintas anti-incrustantes mais utilizadas na região do estuário da Lagoa dos Patos.

Tanto Cu, Zn e Pb lábeis no sedimento excederam os valores do Nível 2, no Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA, recomendados pela Resolução No. 344 CONAMA/2004. O Estaleiro Santos indicou concentrações de Cu acima do Nível 1 em todos os períodos sazonais do ano de 2010.

De acordo com a hipótese inicial deste estudo, a mesma foi parcialmente aceita, visto que os resultados demonstraram variações nas concentrações de metais lábeis entre as localidades, mas a condição hidrológica do estuário é um aspecto mais relevante, do que propriamente a sazonalidade em si.

Os resultados do presente estudo podem servir de subsídios para a gestão dos resíduos gerados em estaleiros e servem de base para estudos futuros com fração lábil de metais no estuário, dado o alto desenvolvimento da construção naval na cidade do Rio Grande.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de metais lábeis nos diferentes compartimentos indicam a importância de investigar as formas de tratamento e destino dos resíduos gerados pelas tintas anti-incrustantes devido à atividade de manutenção de embarcações, em áreas de estaleiros e da marina do *Yacht Club*, visto a liberação mais acentuada de Cu e Zn lábeis.

A cidade do Rio Grande atravessa um período de grande desenvolvimento voltado à construção naval, mas os dados analisados neste estudo não levaram em consideração a liberação de resíduos proveniente destas novas áreas de estaleiros, porque ainda não se encontravam em funcionamento.

Indústrias de vários setores (principalmente platinação e galvanoplastia) chegam à cidade do Rio Grande a fim de fornecer materiais metálicos e produtos utilizados na construção naval, podendo contribuir para a entrada de metais no ambiente aquático, além de prováveis resíduos de tintas anti-incrustantes.

Os elevados valores nas diferentes frações lábeis nas regiões de estaleiros são preocupantes. Sendo assim, uma possibilidade de maior compreensão em relação aos níveis, possivelmente, deletérios à biota seria a realização de estudos com organismos e a

utilização da técnica DGT *in situ* e em teste toxicológicos, para elucidar o entendimento da biodisponibilidade de metais em áreas mais impactadas, incluindo as de estaleiros.

REFERÊNCIAS

- Abbot, A., Abel, P.D., Arnold, D.W., Milne, A., 2000. Cost –benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach. *Science of the Total Environment*, 258, 5-19.
- Andrade, C.F.F., 2005. Avaliação in situ da especiação de metais traço no estuário da Lagoa dos Patos utilizando o sistema DGT. Tese de Mestrado. Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande, 74 pp.
- Baptista Neto, J.A., Crapez, M., McAlister, J.J., Vilela, C, G., 2005. Concentration and Bioavailability of heavy metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara bay/S.E. Brasil). *Journal of Coastal Research*, 21, 811-817.
- Buggy, C. J., Tobin, J. M., 2008. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environmental Pollution*, 15, 308-319.
- Buruaem, L.M., Hortellani, M.A., Sarkis, J.E., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 64, 479-488.
- Chen, C-W., Kao, C-M., Chen, C-F., Dong, C-D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbour, Taiwan. *Chemosphere*, 66, 1431-1440.
- Cotta, J.A.O., Rezende, M.O.O., Piovani, M, R., 2006. Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira- Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, 29, 40-45.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2004. Resolução CONAMA 344. Brasília, DF.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Resolução CONAMA 357. Brasília, DF.
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A., Johnston, E.L., 2011. Antifouling Strategies: History and regution , ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 453-465.
- Davison, W& Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367,546-367.
- Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., Warnken, J., Jordan, M.A ., Arthur, J.M., 2007. Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213-220.
- Hatje, V., Apte, S.C., Hales, L.T., Birch, G.F., 2003. Dissolved trace metal distribution in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 46,719-730.
- IMO, I.M.O. (2001). International Conference on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. Adoption of the Final Act of the Conference and Any Instruments, Recommendations and Resolutions Resulting from the Work of the Conference, 18 October 2001. IMO Headquarters, London, UK.
- Jones, B., Bolam, T., (2007). Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1127-1138.
- Lee, M., Bae, W., Chung, J., Jung, H., Shim, H. 2008. Seasonal and spatial characteristics of seawater and sedimenta at Youngil bay, Southeast Coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 57, 325-334.
- Leeuwen, H.P.V., Town, R.M. Buffle, J., Cleven, R.F.M.J., Davison, W., Puy, J., Riemsdijk, W.H.V., Sigg, L., 2005. Dynamic Speciation Analysis an Bioavailability of Metals in Aquatic System. *Environmental Science and Technology* 22, 8545-8556.

- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P.R., John, R. e Wang, F 2005. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Analytica Chimica Acta*, 533, 193-202.
- Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., Machado, W., 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sistema estuarino de Santos- Cubatão (SP). *Química Nova*, 29, 256-263.
- Maraldo, K & Dalhlöf, I. (2004). Seasonal variations in the effect of zinc pyritone and copper pyritone on pelagic phytoplankton communities. *Aquatic Toxicology*, 69, 189-198.
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzales, J.-L., Larreta, J., Franco, J., 2012. Evaluation of diffusive gradients in the thin-film (DGT) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional water with the water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 31-39.
- Möller, O.O., Castello, J.P., Vaz, A.C., 2009. The effect of river discharge and winds on the interannual variability of the Pink Shrimp *Farfantepenaeus paulensis* production in Patos Lagoon. *Estuaries and Coasts*, 32, 787-796.
- Murray, K., Cauvet, D., Lybeer, M., Thomas, J., 1999. Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediments the Rouge River, Shoutheast Michigan. *Environmental Analytical Technology*, 33, 978-992.
- Niencheski, L.F., Baumgarten, M.G.Z., 2000. Distribution of Particulate Trace Metal in the Southern Part of the Patos Lagoon Estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 3(4), 515-520.
- Okamura, H., Mieno, H., 2006. Present status of antifouling systems in Japan: tributyltin substitutes in Japan. In: Hutzinger, O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry* (pp. 201-212). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Paradas, W., Amado Filho, G.M., 2007. Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? *Brazilian Journal of Oceanography* 55, 51-56.
- Prego, R., Filgueiras, A.V., Santos-Echeandía, J., 2008. Temporal and spacial changes and labile metal concentration in surface sediments of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): Influence of anthropogenic sources. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1022-1042.
- Santos, I.R., Baisch, P., Lima, G., Mirlean, N., Griep, G., Silva-Filho, E.V., 2004. Análise Estatística Multivariada de Parâmetros Geoquímicos em Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos. *Geochimica Brazilensis*. 18, 30-45.
- Schiff, K., Diehl, D., Valkirs, A., 2004. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Marine Pollution Bulletin* 48, 371-377.
- Schiff, K., Brown, J., Diehl, D., Greenstein, D., 2007. Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region, California, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 322-328
- Singh, N., Turner, A., 2009. Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environmental Pollution*, 157, 371-376.
- Thomas, K.V., Black, S., Waldock, M.J., 2000. Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 739-745.
- Turley, P.A., Fenn, R.J., Ritter, J.C., 2000. Pyrithiones as antifouling: environmental chemistry and preliminary assessment. *Biofouling*, 15, 175-182.
- Turner, A., Millward, G.E., 1993. Partitioning of trace metals in a macrotidal estuary. Implications for contaminant transport models. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 39, 45-58.

- Turner, A., Singh, N., Millard, L., 2008. Bioaccessibility and Bioavailability of Cu and Zn in Sediment Contaminated by Antifouling Paints Residues. *Environmental Science and Technology*, 42, 8740-8746.
- Turner, A. 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 159-171.
- Valkirs, A.O., Seligman, P.F., Haslbeck, E., Caso, J.S., 2003. Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 763-779.
- Vangronsveld, J & Cunihgham, S.D., 1998. Metal Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytoremediation. Springer Verlag, Berlin.
- Waeles, M., Riso, R.D., Cabon, J-Y., Maguer, J-F., 2009. Speciation of dissolved copper and cadmium in the Loire estuary and over the North Biscay continental shelf in spring. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 139-146.
- Wallner-Kersanach, M., Andrade, C.F.F., Milani, M.R., Niencheski, L.F., 2009. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using the diffusive gradient in thin film (DGT). *Journal of Brazilian Chemical Society*, 20, 333-340.
- Warnken, J., Dunn, R.J.K., Teasdale, P.R., 2004. Investigation of recreational boats as a source of copper at anchorage sites using time-integrated diffusive gradients in thin film and sediment measurements. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 833-843.
- Watermann, B.T., Dehne, B., Sievers, S., Dannerberg, R., Overbeke, J.C., Klijnstra, J.W., Heemken, O., 2005. Bioassays and select chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, 60, 1530-1541.
- Webb, J.A., Keough, M.J., 2002. Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films. *Science of the Total Environment*, 298, 207-217.
- Windom, H. L., Niencheski, L., Smith, J., R. G. 1999. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 48, 113-123.
- Yebra D. M., Kiil S., Dam-Johansen, K., 2004. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50, 75-104.
- Zhang, H & Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391-3400.
- Zonta, R., Zaggia, L., Argeese, E. 1994. Heavy metal and grain-size distribution in estuarine shallow water sediments of Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). *The Science of the Total Environment*, 151, 19-28.

ANEXOS

Descrição do sistema DGT

O sistema de gradiente difusivo de fina membrana (DGT) acumula quantitativamente espécies de metais ao longo do tempo de exposição (Zhang & Davison, 1995) (Fig.1).

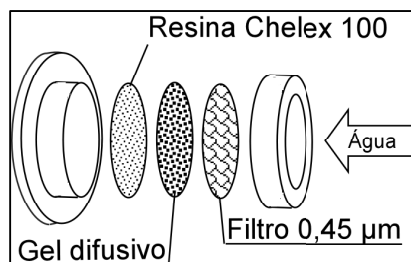


Fig 1. Esquema dos constituintes do sistema DGT, (Andrade, 2005).

As espécies de metais (cátions livres, complexos de metais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas) passam por difusão por uma membrana de nitrato de celulose, que fraciona os elementos dissolvidos do material particulado. Após, passam por um gel difusivo de espessura conhecida, o qual regula a passagem das moléculas. Os metais dissociados das moléculas são acumulados no gel resina Chelex-100 (Fig. 2).

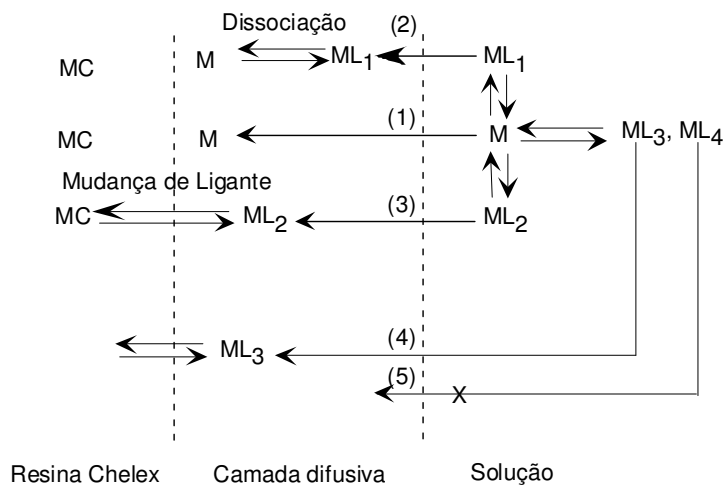


Fig. 2. Esquema do mecanismo da entrada e acúmulo de metais no sistema DGT. O íon livre de metal (M) e seus complexos (ML) com vários ligantes aqui representados (L_1 , L_2 , L_3 e L_4) passam pela camada difusiva. Espécies livres do íon metálico, M, complexos dissociáveis, ML_1 e ML_2 , modificados pela fase ligante, são acumulados na resina Chelex. Complexos inertes a fase ligante, ML_3 , e grandes complexos, ML_4 , excluídos pela camada difusiva, não são mensuráveis (Li et al., 2005; modificado por Andrade, 2005).

O amostrador após utilizado, seja em laboratório ou *in situ*, é aberto e o gel resina Chelex- 100 é retirado e eluído em 1M HNO₃ por pelo menos 24h antes de proceder as análises dos diferentes metais de interesse.

Cálculo das concentrações de metais através do sistema DGT

Exposição em laboratório e *in situ*

1) Cálculo da massa do metal acumulado (ng) em separado para cada uma das exposições. A massa do metal no gel resina Chelex-100 (M), obtida através da equação (1):

$$M = C_e (V_{HNO_3} + V_{gel})/f_e \quad (1)$$

Em que, C_e é a concentração dos metais em solução de eluição a 1M HNO₃ ($\mu\text{g L}^{-1}$), V_{HNO_3} é o volume de ácido adicionado no gel resina (1000 μL), V_{gel} é o volume do gel resina, tipicamente 0,15mL (valor fornecido pelo DGT Research Ltd) e f_e é o fator de eluição para cada metal, tipicamente 0,8 (valor adimensional fornecido pelo DGT Research Ltd).

Fator de diluição: no presente estudo 5x diluído.

2) A concentração de metal ($\mu\text{g L}^{-1}$) medida pelo sistema DGT (C_{DGT}) deve ser calculada usando a equação (2):

$$C_{DGT} = M\Delta g/(DtA) \quad (2)$$

Em que, Δg (cm) é a espessura do gel difusivo (0,076 - 0,08cm) mais a espessura do filtro membrana (0,014 cm, valor fornecido pelo DGT Research Ltd), D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão do metal no gel (Tabela 1, fornecido pelo DGT Research Ltd, no anexo), sendo necessário o valor médio da temperatura durante o tempo de exposição do amostrador, t (s) é o tempo de exposição do amostrador, A é a área de exposição ($A=3,14 \text{ cm}^2$)

Tabela.1. Coeficientes de difusão de diferentes íons metálicos em temperaturas variando de 1 a 35°C (DGT Research Ltd, Lancaster, UK).

Temp °C	D (E-6 cm ² /sec)											
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84	
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94	
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05	
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17	
5	7.67	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28	
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40	
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52	
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64	
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77	
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89	
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02	
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15	
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29	
14	10.27	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42	
15	10.59	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56	
16	10.92	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70	
17	11.25	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85	
18	11.59	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99	
19	11.93	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14	
20	12.28	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29	
21	12.64	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44	
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60	
23	13.36	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76	
24	13.73	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92	
25	14.11	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08	
26	14.49	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24	
27	14.88	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41	
28	15.27	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58	
29	15.67	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75	
30	16.08	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92	
31	16.49	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10	
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28	
33	17.32	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46	
34	17.75	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64	
35	18.18	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83	

Taken from Zhang, H. and Davison, W. (1999) Diffusional characteristic of hydrogels used in DGT and DET techniques. Anal. Chim. Acta, Vol. 398, 329-340.
DGT Research Ltd, Skelton, Quernmore, Lancaster LA2 0JQ, UK (tel. 44-1524-751451, fax: 01524 751826, e-mail: h.zhang@lancaster.ac.uk)

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

INTRODUÇÃO

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cu - Cobre

Cr - Cromo

DGT - Gradiente Difusivo de Fina Membrana

HCl - Ácido Hidroclorídrico ou Ácido Clorídrico

Ni- Níquel

TBT- Tributilestanho

TCMS piridina - (2,3,3,6-tetracloro-4-metilsulfonil) piridina

P-53 - Plataforma de exploração de petróleo da PETROBRÁS número 53

P-55 - Plataforma de exploração de petróleo da PETROBRÁS número 55

P-58 - Plataforma de exploração de petróleo da PETROBRÁS número 58

Pb - Chumbo

ppm - Partes por milhão

CAPÍTULO I

Co- Cobalto

Cr- Cromo

Cu- Cobre

Cu₂O- Óxido Cuproso

Cu(SCN)- Tiocianato de Cobre

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT- Carbono Orgânico Total

Fe- Ferro

GS- Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA

HCl- Ácido Clorídrico ou Ácido Hidroclorídrico

HNO₃- Ácido Nítrico

ICP-OES- Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

JT- Saco do Justino

MESS-1 – Material de Referência Certificado de sedimento marinho

Mn- Manganês
NE- Nordeste
Ni- Níquel
Pb- Chumbo
PM- Posto Marine
PN- Porto Novo de Rio Grande
SE- Sudoeste
TBT- Tributil estanho
Y1- Yacht Club, localidade 1
Y2- Yacht Club, localidade 2
Y3- Yacht Club, localidade 3
SS- Estaleiro Santos
Zn- Zinco
ZnO- Óxido de Zinco

CAPÍTULO II

Cu - Copper
Cd - Cadmium
Cu₂O - Cuprous Oxide (II)
DGT - Diffusive Gradients in Thin Film
DGT-Cu - DGT-labile fraction of copper
DGT-Zn - DGT-labile fraction of Zinc
DOC- Dissolved Organic Carbon
Fe - Iron
GS - Gustavo Fernandes Filho LTDA Shipyard
HCl - Hydrochloric Acid or Cloridric Acid
HNO₃ - Nitric acid
JT- Saco do Justino
LPF - Labile Particulate Fraction
LPF-Cu - Labile Particulate Fraction of Copper
LPF-Zn - Labile Particulate Fraction of zinc
Mn- Manganese
NE- Northest

PN- Porto Novo
POC- Particulate Organic Carbon
SLRS-4 - River Water Reference Material for Trace Metals
SPM- Suspended Particulate Matter
SS- Santos Shipyard
SW- Southwest
TBT- Tributyltin
TPT- Triphenyltin
Y1- Yacht Club, Station 1
Y2- Yacht Club, Station 2
Y3- Yacht Club, Station 3
Zn- Zinc
ZnO- Zinc Oxide

CAPÍTULO III

ANOVA- Analysis of variance
Cu - Copper
Cu₂O - Cuprous Oxide (II)
CuPT- Copper Pyrithione
DGT - Diffusive Gradients in Thin Film
DGT-Cu - DGT-labile fraction of copper
DGT-Zn - DGT-labile fraction of Zinc
DOC- Dissolved Organic Carbon
HCl - Hydrochloric Acid or Cloridric Acid
HNO₃ - Nitric acid
ICP-OES- Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometry
LPF - Labile Particulate Fraction
LPF-Cu - Labile Particulate Fraction of Copper
LPF-Zn - Labile Particulate Fraction of zinc
N- North
NE- Northeast
POC- Particulate Organic Carbon
TOC- Total Organic Carbon

SLRS-4 - River Water Reference Material for Trace Metals

SPM- Suspended Particulate Matter

SW- Southwest

Zn- Zinc

ZnO - Zinc Oxide

ZnPT- Zinc Pyrithione

LISTAS DE FIGURAS E TABELAS

CAPÍTULO I

Fig.1. Locais amostrais no Estuário da Lagoa dos Patos: Saco do Justino (JT), *Yacht Club* (Y1, Y2, Y3), Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA (GS), Posto Marine (PM), Porto Novo (PN) e Estaleiro Santos (SS).

Fig. 2. Concentração média de metais traço ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) lábeis e carbono orgânico total (%COT) no sedimento ($< 63\mu\text{m}$) em diferentes localidades e períodos sazonais no estuário da Lagoa dos Patos. Locais: Saco do Justino (JT), *Yacht Club* (Y1, Y2 e Y3), Estaleiro Gustavo (GS), Posto Marine (PM), Porto Novo (PN) e Estaleiro Santos (SS).

Tabela 1. Concentração média de metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) em tintas anti-incrustantes utilizadas em embarcações no estuário da Lagoa dos Patos.

Tabela 2. Concentrações de metais, mínimos e máximos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco), em sedimentos finos e extrações em diferentes locais. nd= não determinado, % de biodisponibilidade da fração lábil*.

Tabela 3. Concentrações máximas permitidas de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ em peso seco) no sedimento dragado, de acordo com a Resolução CONAMA 344/2004. *Limiar abaixo da probabilidade de um possível efeito adverso à biota. ** Limiar acima de um possível efeito deletério à biota.

Matriz de Correlação de Pearson para Cu, Zn, Cr, Ni, Pb e Carbono Orgânico Total (COT) em sedimentos em diferentes períodos sazonais: **(a)** Inverno 2009; **(b)** Primavera 2009; **(c)** Verão 2010; **(d)** Outono 2010; e **(e)** Inverno 2010. Valores significativos ($p < 0,05$) em negrito.

(a) Variáveis	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	COT
Cu						
Zn	0,97					
Cr	0,23	0,41				
Ni	0,52	0,55	0,36			
Pb	0,82	0,75	0,21	0,48		
COT	0,19	-0,02	-0,87	-0,02	0,19	
(b) Variáveis	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	COT
Cu						
Zn	0,92					
Cr	0,97	0,82				
Ni	0,66	0,80	0,52			
Pb	0,93	0,98	0,83	0,83		
COT	-0,06	-0,34	0,02	-0,13	-0,28	
(c) Variáveis	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	COT
Cu						
Zn	0,92					
Cr	0,29	0,57				
Ni	0,11	0,47	0,84			
Pb	0,81	0,93	0,65	0,49		
COT	-0,42	-0,05	0,64	0,82	-0,00	
(d) Variáveis	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	COT
Cu						
Zn	0,98					
Cr	0,79	0,89				
Ni	0,93	0,97	0,92			
Pb	0,96	0,97	0,88	0,96		
COT	-0,63	-0,72	-0,82	-0,79	-0,66	
(e) Variáveis	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	COT
Cu						
Zn	0,96					
Cr	0,66	0,82				
Ni	0,72	0,54	0,28			
Pb	0,91	0,93	0,84	0,67		
COT	-0,20	-0,45	-0,68	0,36	-0,31	

CAPÍTULO II

Fig.1. Sampling station at the Pates Lagoon estuary: Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande City (PN) and Santos Shipyard (SS).

Fig. 2. DGT-labile concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of copper and zinc in January (■), April (▒) and July (■) 2010 after 72 h of deployment at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). DGT data are represented by the mean $\pm$ SE, n=3-4.

Fig. 3. Labile particulate concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) of copper and zinc in January (■), April (▒) and July (■) of 2010 at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). Data are represented by the mean values.

Fig. 4. DGT-labile (■) and labile particulate (▨) concentrations of copper and zinc (Zn/10) in January, April and July at Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS). Data are represented by mean values ($\mu\text{g L}^{-1}$) for both fractions.

Fig. 5. Relationship between DGT-Zn and LPF-Zn concentrations normalized by the suspended particular matter during periods with saltwater in the estuary (April and July).

Table 1. Physicochemical parameters of the water during the 72h of DGT devices deployment in different periods of the year at Saco do Justino (JT; control station), the yacht club (Y1, Y2 and Y3), Gustavo Fernandes Filho LTDA Shipyard (GS), Porto Novo of Rio Grande city (PN) and Santos Shipyard (SS).

Pearson correlation matrix for DGT-Cu and -Zn, pH, temperature, salinity, dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) and suspended particulate matter (SPM) in July 2010 with high salinity; $p < 0.05$.

Variables	Cu	Zn	pH	Salinity	Temperature	DOC	POC
Zn	0.56						
pH	0.16	0.18					
Salinity	0.20	0.24	0.98				
Temperature	0.59	0.43	0.50	0.58			
DOC	-0.29	-0.32	-0.72	-0.80	-0.43		
POC	0.43	0.25	0.34	0.37	0.86	-0.00	
SPM	0.52	0.31	0.75	0.75	0.83	-0.45	0.77

Bold figures represent significant correlations for $p < 0.05$.

Pearson correlation matrix for LPF-Cu and -Zn, pH, temperature, salinity, dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) and suspended particulate matter (SPM) in January (A - freshwater), April (B - low salinity) and July 2010 (C - high salinity); $p < 0.05$.

	Cu	Zn	pH	Salinity	Temperature	DOC	POC
(a)Variables							
Zn	0.89						
pH	-0.30	-0.02					
Salinity	0.01	0.37	0.13				
Temperature	0.66	0.37	-0.34	-0.60			
DOC	-0.09	0.36	0.74	0.63	-0.52		
POC	-0.60	-0.26	0.89	0.22	-0.64	0.77	
SPM	0.58	0.64	-0.55	0.64	0.08	0.01	-0.58
(b)Variables							
Zn	0.97						
pH	0.65	0.50					
Salinity	-0.27	-0.41	-0.17				
Temperature	0.62	0.47	0.91	-0.11			
DOC	-0.14	-0.17	-0.37	0.59	-0.38		
POC	-0.51	-0.34	-0.92	-0.04	-0.85	0.34	
SPM	0.81	0.88	0.20	-0.42	0.30	0.07	-0.00
(c)Variables							
Zn	0.77						
pH	0.69	0.36					
Salinity	0.69	0.40	0.98				
Temperature	0.49	0.80	0.50	0.58			
DOC	-0.68	-0.33	-0.72	-0.80	-0.43		
POC	0.25	0.67	0.33	0.37	0.86	-0.01	
SPM	0.78	0.84	0.75	0.75	0.83	-0.45	0.77

Bold figures represent significant correlations for $p < 0.05$.

CAPÍTULO III

Fig. 1. Sampling location area at the *Santos* Shipyard (▲ in the Patos Lagoon estuary.

Fig. 2. Physicochemical parameters of the water based on 48 h of DGT device deployment in different seasonal periods at the *Santos* Shipyard. **a)** Salinity (—●—), Temperature (..○..)and pH(--▼); **b)** SPM (--■-); **c)** DOC (—★—); and **d)** POC (—+—).

Fig. 3. DGT-labile concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$) of copper and zinc in high-salinity (■), intermediate-salinity (▨), and low-salinity (▩) water and in freshwater (□) after 48 h of DGT deployment at the *Santos* Shipyard. The DGT data were compiled from two deployments in each seasonal period; mean $\pm$ SE, n=2-3.

Fig. 4. Particulate labile concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) of copper and zinc in high-salinity (■) intermediate-salinity (▨), and low-salinity (▩) water and in freshwater (□) after 48 h of DGT deployment at the Santos Shipyard. The data were compiled from two deployments in each seasonal period; mean data (n=2).

Correlation matrix (Pearson correlation product) for DGT-Cu and Zn, Cu and Zn labile particulate fractions (LPF-Cu and Zn), pH, salinity, temperature, dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) and suspended particulate matter (SPM). Significant values ($p < 0.05$) are shown in bold.

Variables	DGT-Cu	DGT-Zn	LPF-Cu	LPF-Zn	pH	Salinity	Temp.	DOC	POC	SPM
DGT-Cu										
DGT-Zn	0.36									
LPF-Cu	-0.56	0.36								
LPF-Zn	0.01	0.69	0.82							
pH	0.58	0.12	-0.02	0.39						
Salinity	0.65	0.09	-0.38	0.02	0.84					
Temp.	0.81	-0.03	-0.84	-0.46	0.14	0.33				
DOC	-0.13	0.47	0.34	0.35	-0.50	-0.60	0.01			
POC	0.25	0.66	0.47	0.71	0.05	-0.32	0.05	0.66		
SPM	0.23	0.99	0.43	0.69	0.05	0.02	-0.16	0.44	0.60	