

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO ANTRÓPICA E DA PRESENÇA DE HALÓFITAS NA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DE UM ECOSISTEMA COSTEIRO

Moreira da Silva, M., Paquete, R., Sousa, C., Caetano, M e Vasconcelos, M.T.

RESUMO

Nas últimas décadas, devido ao aumento verificado em termos de urbanização e industrialização, vários contaminantes de origem antrópica têm sido introduzidos na Ria Formosa nomeadamente, metais pesados. Neste trabalho estudou-se o estado actual da contaminação do sedimento e o papel da *Spartina maritima* e da *Sarcocornia fruticosa*, na acumulação de Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb e Zn. Foram quantificados os teores metálicos em sedimento sem plantas e nos sedimentos entre as raízes das duas espécies vegetais. Os teores de metais no sedimento sem plantas são menores do que nos rizossedimentos, excepto para Cd. Globalmente a *S. fruticosa* foi a menos eficaz na retenção de metais. Há evidências temporais do aumento dos teores de Pb neste ecossistema. Os teores dos outros metais têm-se mantido ou mesmo diminuído.

1 INTRODUÇÃO

A Ria Formosa é uma lagoa costeira localizada na costa sudoeste da Península Ibérica, que inclui uma zona inter-tidal com cerca de 55 km (E-W) e cinco ilhas barreira. Tem estatuto de Parque Natural desde 1987, integra a rede Natura 2000 e é considerada sítio Ramsar (Newton *et al.*, 2003). Os sapais são habitats para muitas espécies vulneráveis e protegem os ecossistemas aquáticos, das actividades de origem humana. Nos últimos anos tem-se verificado um aumento significativo da pressão antrópica nas áreas adjacentes à Ria Formosa e foram postas em funcionamento desde os anos 90 várias estações de tratamento de águas residuais. Desde sempre, diversos contaminantes de origem antrópica, oriundos principalmente de águas residuais e de efluentes de origem agrícola, têm sido transportados para diversas zonas da Ria Formosa. A distribuição e o comportamento destes contaminantes são controlados por diversos processos biológicos e geoquímicos assim como pelos ciclos de maré. Estudos realizados em Março de 1996 (Padinha *et al.*, 2000) e durante 1992-1993 (Caetano *et al.*, 2002) demonstraram que os sedimentos superficiais de locais próximos de zonas urbanizadas, apresentavam concentrações mais elevadas de cádmio, cobre, chumbo e zinco, do que outros mais afastados. Os metais vestigiais constituem uma ameaça para os seres vivos, porque acima de determinados níveis, funcionam como inibidores enzimáticos, provocando sérios distúrbios fisiológicos, reprodutivos e de desenvolvimento (Kennish, 2001). Os sedimentos contaminados com metais podem desencadear efeitos ecológicos adversos nos organismos a eles associados (ex. macrófitas, bentos e peixes demersais) bem como em outros organismos (ex. peixes pelágicos e aves aquáticas). Esforços regulamentares têm sido desenvolvidos, no sentido de se criarem medidas de protecção ambiental. Internacionalmente, a maioria das jurisdições reconhece grande importância ao papel dos sedimentos no funcionamento dos ecossistemas aquáticos, exigindo a sua

caracterização para a realização de actividades de dragagem (Chapman & Mann, 1999). Em Portugal, os critérios de qualidade dos sedimentos são classificados de acordo com o Decreto Regulamentar nº 217 de 2007.

As halófitas que colonizam os sapais têm capacidade para se desenvolverem em ambientes sedimentares com altas salinidades e possuem um sistema aerenquimatoso bem desenvolvido, através do qual o oxigénio é transportado das folhas até às raízes. O oxigénio não consumido na respiração das células radiculares difunde-se pelo sedimento envolvente, promovendo alterações das suas propriedades químicas, nomeadamente do potencial redox e do pH, condicionando assim a disponibilidade dos metais vestigiais. São as interacções mútuas entre as plantas e as condições químicas envolventes, que determinam o papel que elas desempenham na distribuição e absorção dos metais vestigiais (Moreira da Silva, 2008).

Na Ria Formosa, a *Spartina maritima* (Poales: Poaceae) vulgarmente designada por morraça, é o produtor dominante do baixo sapal, onde forma extensos prados colonizados exclusivamente por si (Padinha *et al.*, 2000). Isto acontece também em muitos outros baixos sapais do Sudoeste da Península Ibérica, em zonas de sedimentos anóxicos e expostos a extensos períodos de inundação (Castillo *et al.*, 2008). A *Sarcocornia fruticosa* (Caryophyllales: Chenopodiaceae) aparece a colonizar zonas de sapal mais alto, normalmente com sedimentos menos redutores, por vezes associada a *Halimione* sp. e a *Atriplex* sp., reflectindo a elevada salinidade que se faz sentir nestes locais. Na família das Chenopodiaceae, a suculência surge como um mecanismo de resposta às condições de elevada salinidade. Estas halófitas conseguem assim, acumular grandes quantidades de sal sem que haja um aumento da sua concentração intracelular (Griogore & Toma, 2007).

2 METODOLOGIA

2.1 Amostragem e tratamento de amostras

A colheita foi realizada em Março de 2007 no sapal de Marim – Ria Formosa (37° 1' 54.83" N; 7° 48' 44.52" W, Figura 1) onde existem zonas exclusivamente colonizadas por *S. maritima* e por *S. fruticosa*. Foram seleccionadas três locais próximos uns dos outros, um sem plantas, o segundo exclusivamente colonizado por *S. maritima* e o terceiro exclusivamente colonizado por *S. fruticosa*. Em cada um desses locais, a biomassa aérea das plantas foi cuidadosamente cortada junto ao sedimento (com plantas), e foram recolhidos três cilindros de sedimento, com 45.36 cm² de área e 30 cm de profundidade. Cada um desses cilindros foi cortado em camadas transversais de 5 cm de altura. A biomassa subterrânea foi colhida juntamente com o sedimento e separada cuidadosamente no laboratório. O potencial redox e o pH foram determinados utilizando-se um medidor HANNA pH/mV (HI 931401), com um eléctrodo combinado de platina (HI 3131B) para o potencial redox, e com um eléctrodo combinado de vidro (HI 1131) para o pH. Os valores do potencial redox foram aceites após um período de 5 minutos de estabilização. Todas as amostras foram armazenadas em sacos plásticos fechados e imediatamente transportadas para o laboratório.



Fig.1 Mapa da Península Ibérica onde se realça Portugal, o Algarve e a Ria Formosa, assinalando-se o local onde este estudo foi efectuado (Marim).

Todo o material utilizado, na amostragem, digestão e quantificação analítica, foi previamente lavado com HNO_3 (20% v/v) durante 48h, passado por água desionizada (condutividade $< 0.1 \text{ mS cm}^{-1}$), novamente passado por HCl (20% v/v) durante 48h, passado por água desionizada, e então armazenado em sacos plásticos fechados.

Em laboratório, os sedimentos foram secos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, cada amostra foi dividida em duas partes, uma para determinação da granulometria e a outra para ser homogeneizada num moíno de ágata, para as determinações posteriores. A determinação da granulometria dos sedimentos foi efectuada na fracção $< 2 \text{ mm}$, em sete fracções: silte e argila ($< 0.063 \text{ mm}$), areia muito fina (0.063-0.125 mm), areia fina (0.125-0.25 mm), areia média (0.25-0.5 mm) e areia grossa (1-2 mm). Cada fracção foi pesada e expressa em termos de percentagem do peso total (Mucha *et al.*, 2004). A matéria orgânica foi determinada por perda a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas (Otte, 1991). Todas as amostras de sedimento foram sujeitas a digestão assistida em microondas (Milestone Ethos Touch), em vasos de alta pressão de Teflon. Foram digeridas três réplicas de cada amostra, com cerca de 300 mg, usando 4 mL HNO_3 (65%), 3 mL HF (40%) e 3 mL de H_2O_2 (30%) (US EPA, 2001). Foi feito um branco por cada digestão de 10 amostras.

2.2 Quantificação de metais

Os metais e o silício foram quantificados por espectrometria de absorção atómica (GBC Avanta Sigma, Australia) com correcção de fundo através de lâmpada de deutério e recorrendo ao método de adição de padrão (Gonçalves, 2001). Alumínio e silício foram analisados em chama de protóxido de azoto-acetileno e ferro, manganês e zinco em chama de ar-acetileno. Prata, cádmio, cobre, crómio, níquel e chumbo foram analisados com atomização electrotérmica em câmara de grafite (GBC graphite furnace 3000) e injeção atómica (PAL 3000). Para controlo da exactidão analítica, foram quantificados em simultâneo, alguns materiais de referência certificados de sedimentos estuarinos e marinhos, nomeadamente SRM 1646^a, MESS 3 e BCSS 1.

2.3 Análise Estatística

Foi utilizado o programa SPSS 12.0 para o Windows. A normalidade e homocedasticidade dos dados foram previamente analisadas. Todos os resultados de metais em profundidade nos sedimentos foram examinados usando o ANOVA com o teste de normalidade de Shapiro Wilk. Foram aplicados testes de Tukey (Levin, 1987) para avaliar se as diferenças entre médias individuais eram significativas, as comparações foram consideradas para $\alpha = 0.05$. Quando os dados não apresentavam uma distribuição normal, usaram-se os testes não-paramétricos de Mann-Whitney U e Kruskal Wallis para comparações em grupo. Foi utilizada a análise de componentes principais para se estabelecerem relações entre os diferentes metais estudados, nos três sedimentos.

3. Análise e Discussão dos Resultados

3.1 Influência da presença de *S. maritima* e *S. fruticosa* nos sedimentos

O rizossedimento de *S. maritima* foi o que apresentou teores mais elevados de matéria orgânica (9.9 ± 2.6 %) principalmente nos primeiros 10 cm onde atingiu os 14%. O rizossedimento de *S. fruticosa* apresentou um teor de matéria orgânica ligeiramente superior ao do sedimento sem plantas (6.5 ± 1.5 % versus 5.8 ± 1.1 %) com o valor máximo a 20-25 cm. O enriquecimento de matéria orgânica em sedimentos colonizados por vegetação, era esperado e já tem sido descrito noutros estudos (ex. Caçador & Vale, 2001). As plantas tendem a reter partículas orgânicas que se deslocam na água com o movimento das marés, e a biomassa vegetal aérea e subterrânea (viva e morta) bem como os microrganismos que vivem em simbiose com as plantas, são um contributo importante para o enriquecimento de matéria orgânica, nomeadamente em termos de substâncias húmicas. Os resultados indicam que a presença de *S. maritima* foi a que levou a um maior enriquecimento de matéria orgânica.

O rizossedimento de *S. maritima* foi o mais pobre em silte e areia e o de *S. fruticosa* apresentou pequenas diferenças de granulometria em profundidade, relativamente ao sedimento sem plantas. Por outro lado a percentagem de silício no rizossedimento de *S. maritima* foi a mais baixa dos três sedimentos estudados, o sedimento sem plantas foi o que apresentou valores de silício mais elevados, e a tendência em profundidade foi similar nos três casos. Contrariamente, para o alumínio o rizossedimento de *S. maritima* apresentou níveis mais elevados (1.76 ± 0.33 %) do que o de *S. fruticosa* (0.98 ± 0.19 %) e em ambos os casos inferiores aos quantificados no sedimento sem plantas (4.26 ± 0.72 %). Em conjunto, estes resultados indicam algumas diferenças na composição dos três sedimentos. Tal como era esperado, silício e matéria orgânica evidenciam tendências opostas, o silício predomina em sedimentos arenosos, enquanto a matéria orgânica está principalmente associada a sedimentos lodosos. Estas diferenças devem resultar da combinação de factores naturais e antrópicos, tais como: a dinâmica desta lagoa costeira; as dragagens; e a presença destas espécies de halófitas, que condicionará a retenção preferencial de certos tipos de partículas.

O perfil do potencial redox em profundidade foi muito distinto para os três sedimentos. O sedimento sem plantas apresentou-se anóxico (reductor), o rizossedimento de *S. fruticosa* apresentou valores positivos e relativamente elevados (oxidante) e o rizossedimento de *S. maritima* apresentou potencial redox intermédio. A libertação de oxigénio pelas raízes pode promover a diminuição do pH na rizosfera devido por

exemplo à oxidação dos sulfuretos (S^{2-}/SO_4^{2-}) e à oxidação de Fe^{2+} / Fe^{3+} seguida da hidrólise de Fe^{3+} . Neste estudo, os rizossedimentos apresentaram condições mais ácidas do que o sedimento sem plantas, isto é pH 6.60 com *S. maritima*, 7.05 com *S. fruticosa* e 7.63 no sedimento sem plantas. Estes resultados confirmam estudos previamente realizados por Caçador *et al.* (1996; 2000).

Os metais foram quantificados nos três sedimentos em profundidade sendo que nos rizossedimentos se removeu previamente a biomassa vegetal subterrânea. Os resultados obtidos, expressos em massa de metal por grama de sedimento seco, apresentam-se na Figura 2. De modo a minimizar as diferenças associadas à granulometria dos sedimentos (Windom *et al.*, 1989 in Caetano *et al.*, 2008) as concentrações de metais normalizadas para o alumínio também foram calculadas e apresentam-se na Figura 3. A comparação das Figuras 2 e 3, evidencia que, para alguns metais (Cu, Pb, Cr, Mn, Zn e Fe) esta normalização introduz diferenças claras nos perfis em profundidade. Para além das diferenças associadas à granulometria, as diferenças dos perfis entre as concentrações dos metais e as concentrações dos mesmos metais normalizadas para o alumínio, podem estar associadas a outros factores ligados à presença das plantas. Estes factores podem ser, diferentes afinidades dos metais vestigiais e do alumínio para locais de adsorção (bióticos ou abióticos) das partículas sedimentares, bem como aos diferentes potenciais redox dos sedimentos (com e sem plantas). Cada ião metálico tem as suas propriedades específicas, que condicionam a sua afinidade para os diversos ligantes orgânicos e inorgânicos.

A Figura 2 mostra que a presença das plantas condiciona o perfil em profundidade das concentrações dos metais no sedimento, e que esse perfil depende do metal e da planta. Excepto para o Cd (e em certa profundidade o Mn), os teores metálicos são mais elevados nos sedimentos colonizados por plantas.

Para todos os metais estudados, excepto Cu e Mo, foram encontradas diferenças significativas, entre as concentrações metálicas em profundidade nos três sedimentos. De facto, fica evidenciado que o efeito das plantas na concentração de cada metal no sedimento em profundidade, depende da espécie que o coloniza.

Pela análise de componentes principais (Figura 4), pode verificar-se que não só o sedimento sem plantas se distingue dos rizossedimentos, como também existem entre estes, diferenças acentuadas. Cada planta parece criar em torno de si, condições ambientais muito específicas que afectarão a especiação, distribuição, mobilidade e disponibilidade de metais, nutrientes e outros poluentes.

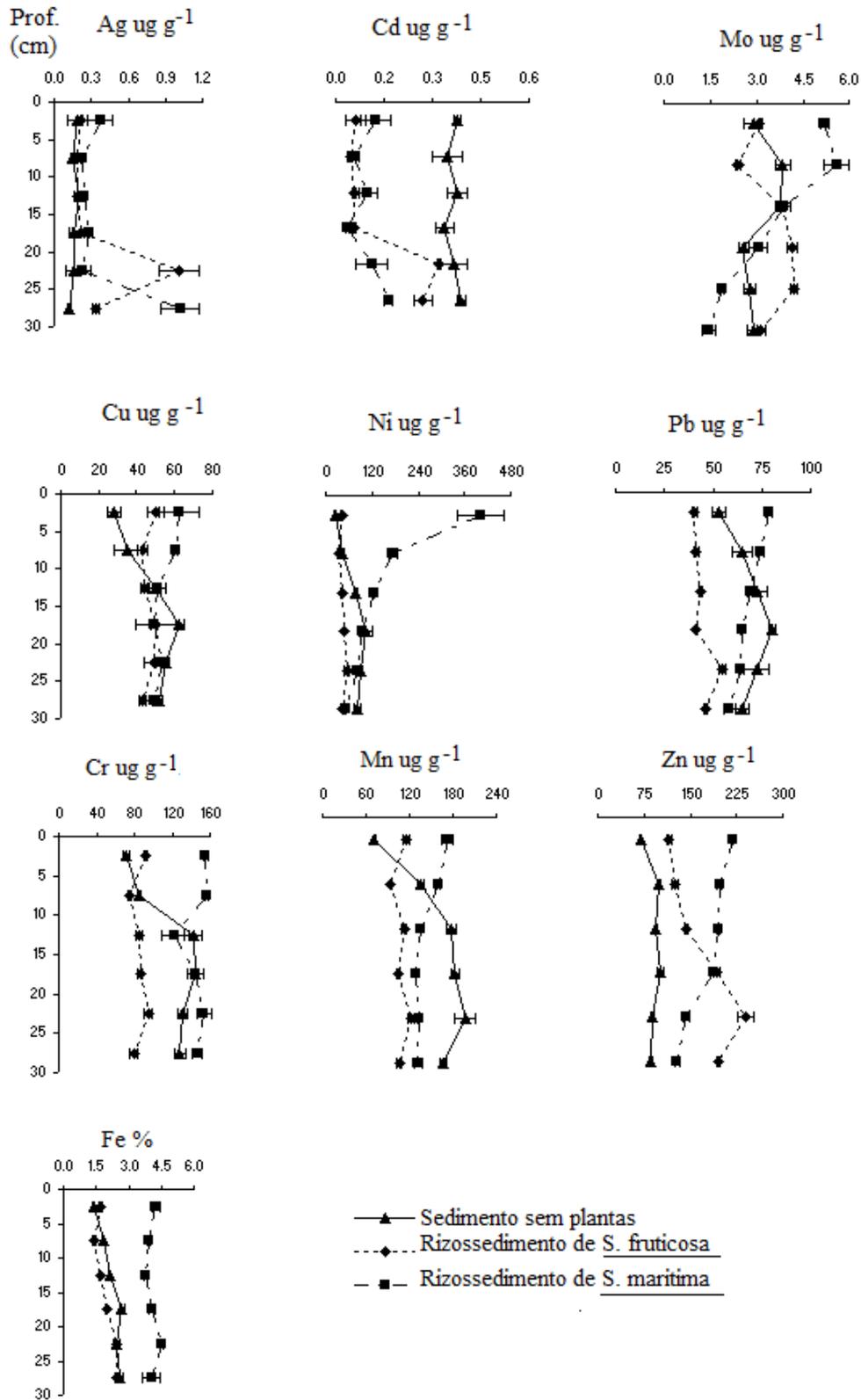


Fig. 2 Perfis em profundidade das concentrações de metais (média e desvio padrão) observados nos três sedimentos estudados.

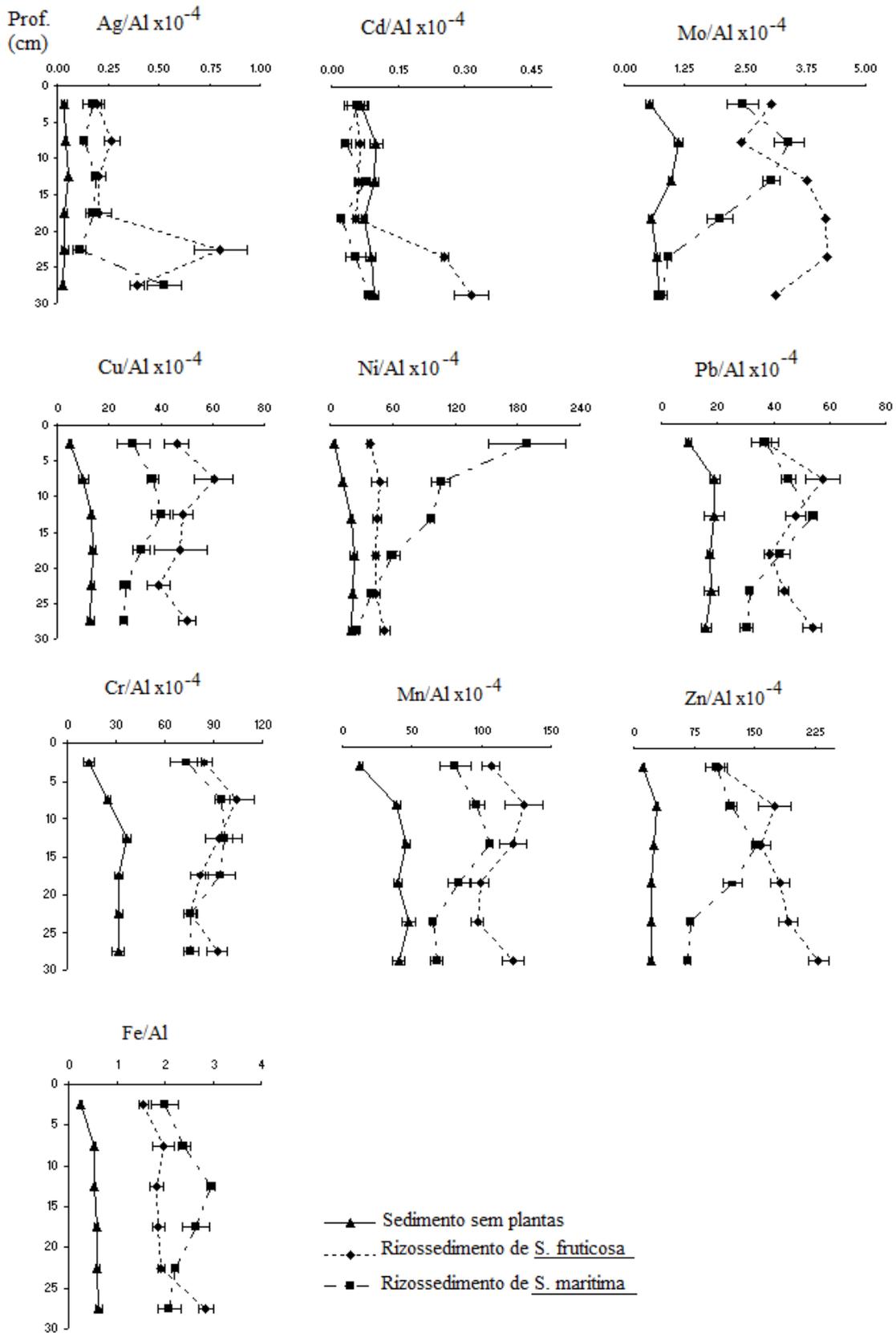


Fig. 3 Perfis em profundidade das concentrações de metais normalizadas para o Al (média e desvio padrão) nos três sedimentos estudados.

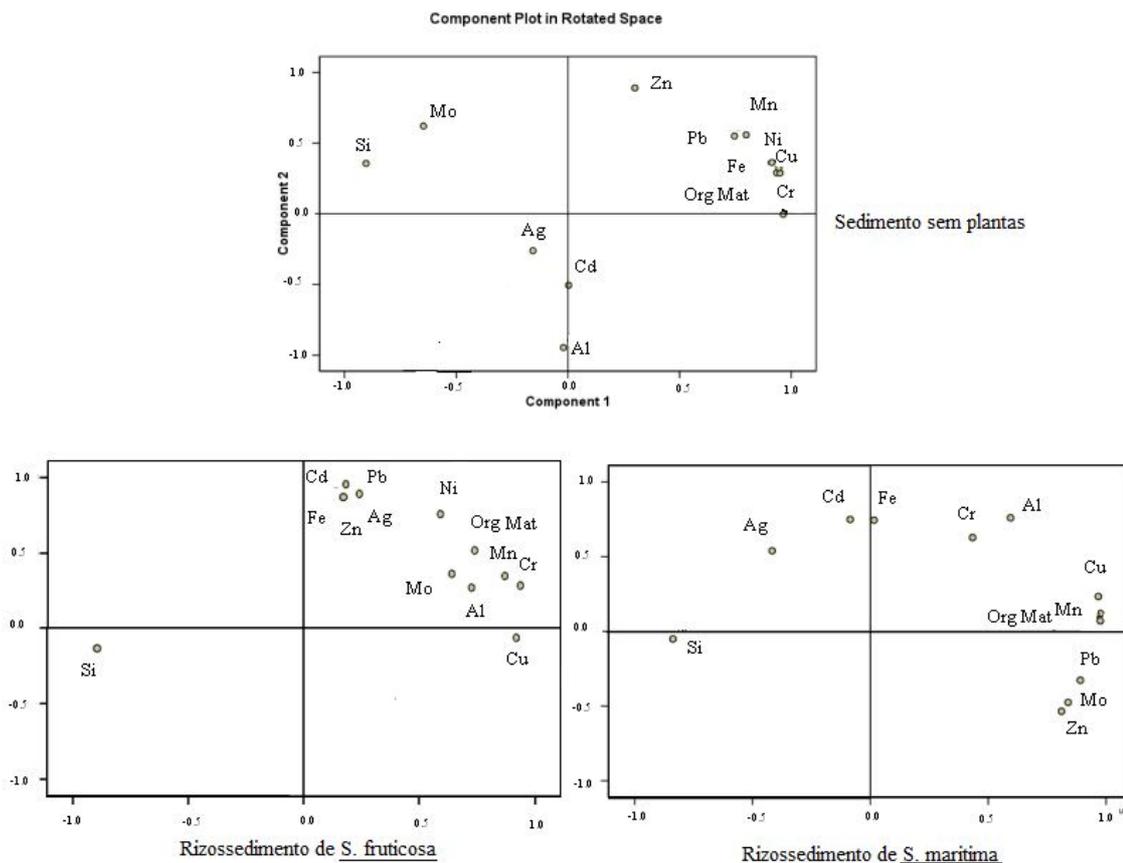


Fig. 4 Análise de componentes principais das 13 variáveis estudadas em profundidade (0-30 cm) nos três sedimentos estudados.

3.2 Influência da pressão antrópica na concentração de metais na Ria Formosa

Tendo em conta os resultados deste estudo apenas para o sedimento sem plantas (Figura 5), podemos verificar que os perfis em profundidade da [Metal]/[Al] são relativamente baixos, e são similares aos encontrados no estuário do Mondego (Vale *et al.*, 2002). Quando se comparam estes valores com os reportados para os estuários do Sado (Cortesão & Vale, 1995) e do Tagus (Vale *et al.*, 2008), que são considerados áreas poluídas, este local na Ria Formosa parece apresentar níveis de contaminação relativamente baixos.

Provavelmente, a maioria dos metais vestigiais chegarão a este local com a corrente das marés, circulando através da ria e depositando-se por precipitação e adsorção aos sedimentos superficiais. Esta hipótese tem suporte estatístico através da correlação obtida entre o alumínio e outros metais, excepto Cd, Zn, Mo (e o metalóide Si), uma vez que, a concentração de alumínio não é normalmente afectada por fontes de origem antrópica (Schropp *et al.*, 1990). A partir da Figura 5, também se pode verificar que as concentrações de Ni, Cu, Cr, Fe e Mn, aumentam em profundidade com o aumento da matéria orgânica, sugerindo que esta favorece a acumulação de metais, o que não foi observado para os outros metais. As descargas de águas residuais e de efluentes industriais, devem ser as fontes principais de matéria orgânica neste local, isto para além da matéria orgânica associada aos organismos endógeno

Esta zona da Ria Formosa, foi dragada em 1998. Antes das dragagens estes sedimentos foram classificados como pertencendo às Classes 1 (sem contaminação) e 2 (com contaminação vestigial). Após as dragagens, foram quantificados níveis mais altos de Ni e Cr, passando então a classificar-se os sedimentos nas Classes 3 (ligeiramente contaminados) e 4 (contaminado), respectivamente (Vale *et al.*, 1998; Quintans *et al.*, 2001).

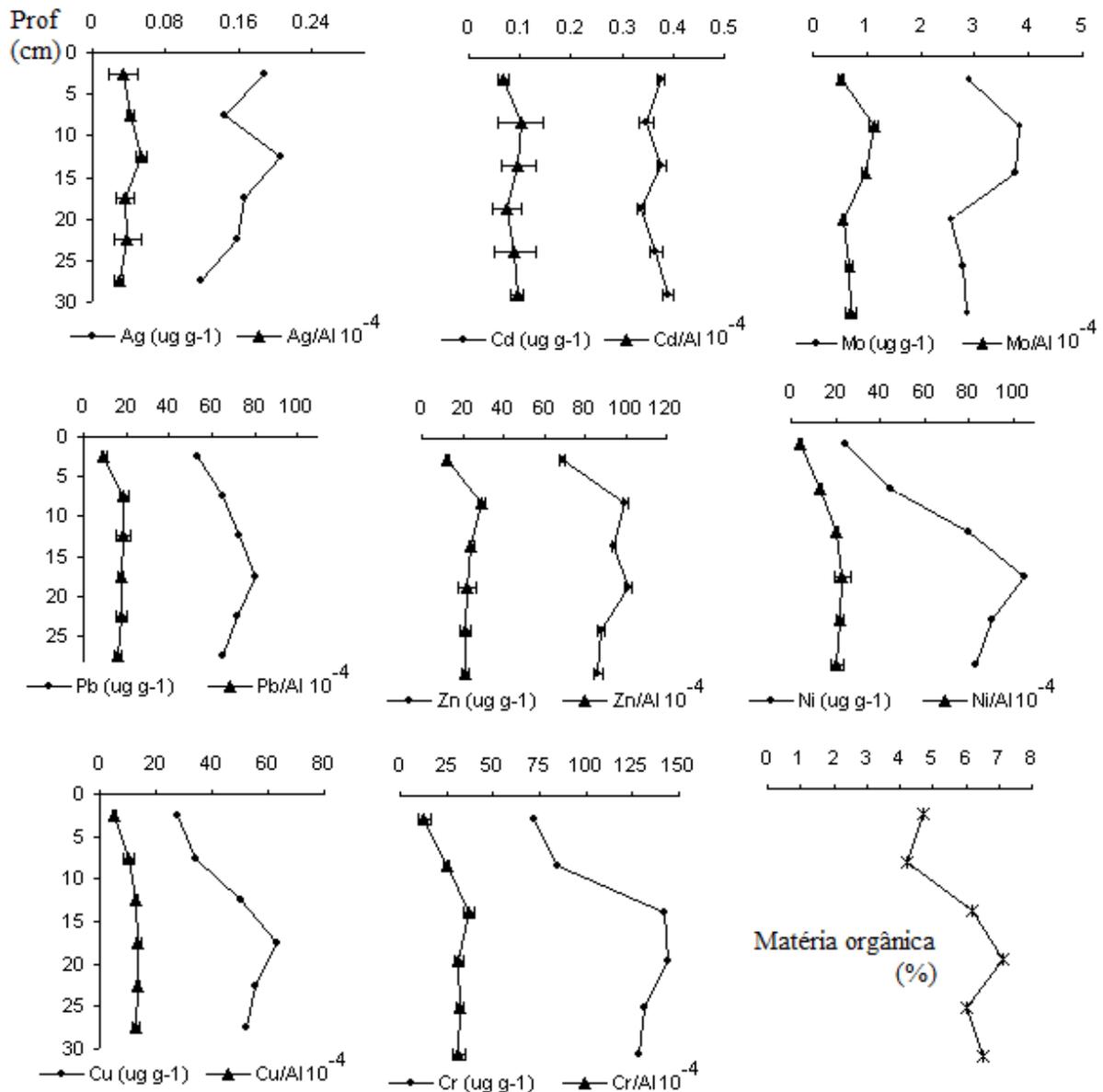


Fig. 5 Perfis em profundidade das concentrações de metais, destas normalizadas para o Al e da matéria orgânica, no sedimento sem plantas.

De modo a evidenciar a evolução da contaminação dos sedimentos, em consequência do aumento da pressão antrópica que se tem sentido, a Tabela 1 apresenta os valores de metais quantificados neste trabalho e noutros realizados nas últimas três décadas na Ria Formosa, em áreas próximas de Marim. Como se pode verificar os níveis de chumbo quantificados neste estudo, na camada superficial do sedimento (0-5 cm), são mais

elevados do que anteriormente, indicando a presença de uma fonte recente de chumbo na área de Marim. Aqui foi recentemente implantada uma nova zona industrial, onde se realizam actividades que envolvem vários tipos de pinturas, manutenção de baterias, soldaduras, etc. Apesar de existir um sistema de tratamento para estes efluentes industriais, por algum motivo não previsto, estes devem estar a ser indevidamente descarregados na Ria Formosa.

Tabela 1 Teores de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) quantificados na Ria Formosa nas últimas 3 décadas

Amostragem	Profundidade	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd	Ag	Referência
2007	0-5 cm	71	69	28	62	24	53	0.38	0.19	Este estudo
	15-20 cm	43	102	63	145	105	80	0.34	0.17	
1998	0-5 cm	--	--	--	112	76	--	--	--	a
	15-20 cm	--	--	--	41	114	--	--	--	
1998	0-5 cm	--	125	31	252	132	13	0.40	--	b
	15-20 cm	--	13	3	7	12	17	0.04	--	
1992-93	0-5 cm	166	--	37	--	--	--	0.27	--	c
	15-20 cm	--	--	--	--	--	--	--	--	
1980	0-5 cm	125	117	23	16	--	12	--	--	d
	15-20 cm	77	74	37	--	--	41	--	--	
Classificação dos Sedimentos										
Class 1: Sem Contaminação		--	<100	<35	<50	<30	<50	<1	--	e
Class 2: Contaminação Vestigial		--	100-600	35-150	50-100	30-75	50-150	1-3	--	e
Class 3: Contaminação Ligeira		--	600-1500	150-300	100-400	75-125	150-500	3-5	--	e
Class 4: Contaminado		--	1500-5000	300-500	400-1000	125-250	500-1000	5-10	--	e

a-Caetano *et al.*, 1999; b- Vale *et al.*, 1998; c- Caetano, 1998; d- Cortesão *et al.* 1986; e- DR, 2007.

Por outro lado, os níveis de Mn, Zn, Ni e Cr têm baixado relativamente aos quantificados por Cortesão *et al.* (1986) e os de Cu e Cd, têm-se mantido praticamente constantes. A prata foi quantificada em valores baixos (entre 0.12 e 0.21 $\mu\text{g g}^{-1}$), e não existem valores anteriormente publicados para Ria Formosa, que permitam a análise da sua evolução temporal. Os valores relativos à profundidade entre 15 e 20 cm, não seguem uma tendência clara nos diversos estudos efectuados ao longo do tempo, isto porque, provavelmente foram condicionados pelas dragagens e pelo eventual aparecimento de novas fontes de contaminação.

4 Conclusões

Este estudo vem confirmar que as plantas de sapal têm a capacidade para alterar as características dos sedimentos envolventes, e que cada espécie vegetal interage com o ambiente de modo diferente. Excepto para o Cd, os rizossedimentos apresentaram concentrações mais elevadas de metais, e no caso do Zn esta tendência foi particularmente acentuada em todas as profundidades. Os dois rizossedimentos apresentaram entre si algumas diferenças significativas nos teores de metais, por exemplo, o rizossedimento de *S. maritima* é muito mais rico em Fe do que o de *S. fruticosa*, cujos teores são similares aos do sedimento sem plantas. Foram já desenvolvidos outros estudos complementares, no sentido de se esclarecer, a capacidade destas halófitas para fitorremediar e/ou fitoestabilizarem estes metais no sapal estudado (Moreira da Silva, 2008).

De acordo com a Regulamentação Portuguesa (DR, 2007) os sedimentos caracterizados na Ria Formosa, em Março de 2007, podem ser classificados como tendo contaminação vestigial/ligeira de Pb, Cr e Ni. Ficou evidenciada a existência de fontes recentes de contaminação de Pb nesta área, o que não aconteceu para os outros metais estudados, uma vez que nas últimas décadas, os seus níveis se mantiveram (para Cu e Cd) ou mesmo diminuíram (para Mn, Zn, Ni e Cr).

5 Agradecimentos

Os autores agradecem aos técnicos do Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Algarve, pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

6 Referências

Caçador, I., Vale, C. and Catarino, F. (1996) The influence of plants on concentration and fractionation of Zn, Pb and Cu in salt marsh sediments (Tagus Estuary, Portugal). **Journal of Aquatic Ecosystem Health**. 5: 193-198.

Caçador, I. and Vale, C. (2001) **Salt Marshes. Metals in the Environment. Analysis and Biodiversity**. Marcel Dekker, Inc. New York. Basel.

Caetano, M., Vale, C. Cesário, R. and Fonseca, N. (2008) Evidence for preferential depths of metal retention in roots of salt marsh plants. **Science of Total Environment**. 390: 466-474.

Caetano, M., Vale C. and Bebianno M. (2002) Distribution of Mn, Fe, Cu and Cd in upper sediments and sediment-trap material of Ria Formosa (Portugal). **Journal Coastal Research**, 36: 118-123.

Castillo, J.M., Leira-Doce, P., Rubio-Casal, A.E. and Figueroa, E. (2008) Spatial and temporal variations in aboveground and belowground biomass of *Spartina maritima* (small cordgrass) in created and natural marshes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 78: 819-826.

Chapman, P. M. and Mann, G. S. (1999) Sediment Quality Values (SQVs) and Ecological Risk Assessment (ERA). **Marine Pollution Bulletin** 38 (5): 339-344.

Cortesão, C. Mendes, R. and Vale, C. (1986) Metais pesados em bivalves e sedimentos na Ria Formosa, Algarve. **Boletim do Instituto Nacional de Investigação das Pescas**. 14:3-28.

Cortesão, C. and Vale, C. (1995) Metals in sediments of the Sado estuary, Portugal. **Marine Pollution Bulletin**.30: 34-37.

Diário da República, (2007) Critérios de qualidade de sedimentos. No 217 de 12-11-2007. **Diário da República**.

EPA (2001) **United States Environmental Protection Agency Methods**. Silicious soil with organic. Application note 150.

ETHOS PLUS – Application Notes (2001) **Tips and Techniques for Milestone Microwave Lab Stations**. Italy.

Gonçalves, M.L.S.S. (2001) **Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa**. Fundação Calouste Gulbenkian. 4ª Edição. 1050 p.

Grigore, M.N. and Toma, C. (2007) Histo-Anatomical Strategies of *CHENOPODIACEAE* Halophytes: Adaptive, Ecological and Evolutionary Implications. **WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine**. (12) 4: 204-218.

Kennish, M.J. (2001) **Practical Handbook of Marine Science**. Third Edition. CRC Press, 876 p.

Levin, J. (1987) **Estatística aplicada a ciências humanas**. 2nd Edition. Editora Harbra Ltda.

Moreira da Silva, M. (2008) Metals and Butyltins in Sediments of Ria Formosa – The Role of *Spartina maritima* and *Sarcocornia fruticosa*. **Tese de Doutoramento**. Universidade do Porto.

Mucha, A.P., Vasconcelos, M.T., Bordalo, A.A. (2004) Vertical Distribution of the macrobenthic community and its relationships to trace metals and natural sediment characteristics in the lower Douro estuary. Portugal. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 59: 873-879.

Newton, A., Icely J.D., Falcão, M., Nobre, J.P., Nunes, J.P. Ferreira and Vale, C. (2003) Evaluation of eutrophication in the Ria Formosa coastal lagoon, Portugal. **Continental Shelf Research**. 23:1945-1961.

Otte, R. (1991) Heavy Metals and Arsenic in Vegetation of Salt Marshes and Floodplains. **PhD Thesis**, Free University of Amsterdam. 188 p.

Padinha, C., Santos, R. and Brown, M.T. (2000) Evaluation environmental contamination in Ria Formosa (Portugal) using stress indexes of *Spartina maritima*. **Marine Environmental Research**. 49: 67-78.

Quintans, M., Caetano, M., Falcão, M. and Vale, C. (2001) Estudo de monitorização pós-dragagem na Ria Formosa. Caracterização química e granulométrica dos sedimentos da Ria Formosa – **Government contract, IPIMAR**, 28p.

Schropp, S.J., Lewis, F.G., Windom, H.L. and Ryan, J.D. (1990) Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminium as a reference element. **Estuaries**. 13 (3): 227-235.

Vale, C., Micaelo, C. and Caetano, M. (1998) Caracterização química e granulometria dos sedimentos da Ria Formosa, **Government contract, IPIMAR**, 20p.

Vale, C., Ferreira, A., Caetano, M. and Brito, P. (2002) Elemental composition and contaminants in surface sediments of the Mondego river estuary. p541-550. *In*: Pardal M. A., Marques J. C. and Graça M. A. S. (eds) Aquatic ecology of the Mondego river basin. Global importance of local experience. **Imprensa da Universidade de Coimbra**, Portugal. 541-550.

Vale, C., Canário, J., Caetano, M., Lavrado, J. and Brito P. (2008) Estimation of Anthropogenic Quantities of Elements in Surface Sediments of the Tagus Estuary (Portugal). **Marine Pollution Bulletin**. 56:1364-1367.