



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

LUCAS TORREÃO DA FONSECA

**ANÁLISE DO SISTEMA CARBONATO E ESTADO TRÓFICO EM ESTUÁRIOS DO
ESTADO DE ALAGOAS, BRASIL (RIOS MANGUABA, TATUAMUNHA,
CAMARAGIBE E SANTO ANTÔNIO GRANDE)**

Recife
2021

LUCAS TORREÃO DA FONSECA

**ANÁLISE DO SISTEMA CARBONATO E ESTADO TRÓFICO EM ESTUÁRIOS DO
ESTADO DE ALAGOAS, BRASIL (RIOS MANGUABA, TATUAMUNHA,
CAMARAGIBE E SANTO ANTÔNIO GRANDE)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Oceanografia.

Área de concentração: Oceanografia Abiótica.

Orientador: Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes.

Recife

2021

Catálogo na fonte Bibliotecária
Margareth Malta, CRB-4 / 1198

F676a Fonseca, Lucas Torreão da.

Análise do sistema carbonato e estado trófico em estuários do Estado de Alagoas, Brasil (Rios Manguaba, Tatuamunha, Camaragibe e Santo Antônio Grande) / Lucas Torreão da Fonseca. - 2021.

57 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2021.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-279

LUCAS TORREÃO DA FONSECA

**ANÁLISE DO SISTEMA CARBONATO E ESTADO TRÓFICO EM ESTUÁRIOS DO
ESTADO DE ALAGOAS, BRASIL (RIOS MANGUABA, TATUAMUNHA,
CAMARAGIBE E SANTO ANTÔNIO GRANDE)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Oceanografia. Área de concentração: Oceanografia Abiótica.

Aprovada em: 26/11/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Fernando Antônio do Nascimento Feitosa (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Carlos Esteban Delgado Noriega (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, professor Manuel de Jesus Flores Montes. Pela atenção, paciência e ensinamentos a mim direcionados. A todos os amigos do LOQUIM, que muitas vezes tiveram que conviver com minhas besteiras, mas que sempre me ajudaram e guiaram. Ao meu eterno coorientador, Brennutxu. Que sempre acreditou em mim, me incentivou e me ensinou várias coisas, além de ter sido um ótimo amigo para brincadeiras e coisas mais sérias. Também a Josi e Sarah por aceitarem o desafio da maratona de coletas, além disso aguentar minha companhia 24 h/dia. Um muito obrigado a todos!

Também gostaria de agradecer a participante honorária do LOQUIM, Barbara. Que também foi e é uma pessoa que sempre acreditou em mim e no meu potencial, apesar de faltar um bocado para chegar onde ela vê. Sempre me ajudando nos lugares que não são muito meu forte. Muito obrigado!

Um agradecimento especial a Junior (José Amaro Dos Santos Junior), Sula (Cicero Francisco De Lima) e Vado (Edivaldo Martins Dos Santos) por terem sido meus guias e amigos nas coletas de campo. Sem você e seus conhecimentos eu não seria capaz de fazer nada do que eu tinha em mente, realmente vocês salvaram a minha pele. MUITÍSSIMO obrigado!

Da mesma forma, gostaria de agradecer ao pessoal do PELD-CCAL por terem me acolhido e auxiliado durante o trabalho que foi realizado. Juntamente com o pessoal da APACC, que sempre me ajudaram no que eu precisasse. Sem a ajuda de todos eu não teria chegado a lugar nenhum! Muito obrigado!

Além disso, a CAPES pela concessão de minha bolsa de estudos. Essencial para ter acontecido esse trabalho, muito obrigado!

E por fim, mas não menos importante, as duas ariocós, Júlia & Alice. Sempre me atrapalhando e perturbando, claro com o intuito de me ajudar. Sempre checando que eu não saia muito de onde eu devo seguir, um verdadeiro aperreio. Obrigado!

"What is better - to be born good, or to overcome your evil nature through great effort?".

Paarthurnax, 2011

RESUMO

As zonas costeiras ao redor do mundo encontram-se enfrentando enormes impactos antrópicos, como a eutrofização e acidificação costeira, que estão mudando os mecanismos de seus habitats, alterando seu equilíbrio e funcionamento adequado. A criação de uma Área de Proteção Ambiental (APA) é uma importante ferramenta para mitigar esses impactos e fomentar atividades sustentáveis que mantenham a biodiversidade de importantes ecossistemas, como os recifes de corais e estuários, porém apenas a sua implementação pode não os reduzir. O trabalho teve como objetivo descrever a variação sazonal do equilíbrio do sistema carbonático e do estado trófico em estuários e recifes na porção alagoana da APA Costa dos Corais (APACC), no Nordeste do Brasil. Parâmetros físicos e químicos foram medidos *in situ* (temperatura e salinidade) e amostras de água foram coletadas para análises posteriores durante as marés baixas nas estações chuvosa e seca. Foram analisados nutrientes inorgânicos dissolvidos, oxigênio dissolvido, clorofila-a, pH e alcalinidade total para o cálculo do índice trófico (TRIX) e estimativa do estado de saturação de aragonita (Ω_{ar}). Esses dois parâmetros foram utilizados como indicadores dos processos de eutrofização e acidificação para a região estudada. A análise dos dados demonstrou que as estações estuarinas apresentaram TRIX alto, representando condições de eutrofização e péssima qualidade de água, principalmente na estação chuvosa e a jusante dos rios. Enquanto 50% das estações recifais apresentaram subsaturação de aragonita ($\Omega_{ar} < 1$), especificamente na estação chuvosa, e todos apresentaram condições de supersaturação no período de estiagem. Com isso, também foi possível observar que a influência da água do mar dilui as elevadas concentrações de nutrientes e aumenta a Ω_{ar} . Os resultados mostraram que impactos locais sobre esses ecossistemas já estão ocorrendo, podendo reduzir suas resiliências a cenários futuros, além de diminuir significativamente a biodiversidade. Recomenda-se que maiores esforços de pesquisa e monitoramento sejam feitos para melhor compreender e supervisionar esses processos na região, juntamente com uma melhor gestão de águas residuais.

Palavras-chave: acidificação costeira; eutrofização; estuários; recifes de corais.

ABSTRACT

Coastal zones around the world are facing enormous anthropogenic impacts, such as eutrophication and coastal acidification, which are changing the mechanisms of their habitats, altering their balance and proper functioning. The creation of an Environmental Protection Area (EPA) is an important tool to mitigate these impacts and promote sustainable activities that maintain the biodiversity of important ecosystems, such as coral reefs and estuaries, but its implementation alone may not reduce them. This study had as objective to describe the seasonal variation of the balance of the carbonate system and the trophic state in estuaries and reefs in the Alagoas portion of the EPA Costa dos Corais (EPACC), in Northeastern Brazil. Physical and chemical parameters were measured in situ (temperature and salinity) and water samples were collected for further analysis during low tides in the wet and dry seasons. Dissolved inorganic nutrients, dissolved oxygen, chlorophyll-a, pH and total alkalinity were analysed to calculate the trophic index (TRIX) and estimate the saturation state of aragonite (Ω_{ar}). These two parameters were used as indicators of the eutrophication and acidification processes for the studied region. Data analysis showed that the estuarine stations presented high TRIX, representing eutrophication conditions and poor water quality, mainly in the rainy season and downstream of the rivers. While 50% of the reef stations presented aragonite undersaturation ($\Omega_{ar}<1$), specifically in the rainy season, and all of them presented supersaturation conditions in the dry period. With this, it was also possible to observe that the influence of sea water dilutes the high concentrations of nutrients and increases Ω_{ar} . The results showed that local impacts on these ecosystems are already occurring, which may reduce their resilience to future scenarios, in addition to significantly reducing biodiversity. It is recommended that greater research and monitoring efforts be made to better understand and supervise these processes in the region, along with better wastewater management.

Keywords: coastal acidification; eutrophication; estuaries; coral reefs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dióxido de carbono (CO ₂) médio mensal medido no Observatório Mauna Loa, Havaí. Os dados de dióxido de carbono em Mauna Loa constituem o mais longo registro de medições diretas de CO ₂ na atmosfera.....	15
Figura 2 – Modelo conceitual para a eutrofização de uma pluma de um rio, além de hipóxia e acidificação em águas subsuperficiais.....	17
Figura 3 – Mapa da APA Costa dos Corais, limites municipais e estaduais.....	21
Artigo 1	
Figure 1 – Map of the study area with the location of the sampling stations. Black squares indicate the sampling stations for surface seawater. All four rivers are indicated by MAN (Manguaba), TAT (Tatuamunha), CAM (Camaragibe) and SAN (Santo Antônio Grande).....	27
Figure 2 – Graph with r values resultant from the correlation analyses (Spearman) between parameters divided by season, with the lower triangle representing the rainy season and the other illustrating the dry season. The size of the circle represent how strong is the correlation, and the colour if it is a positive or negative correlation.....	30
Figure 3 – Mean distribution from both seasons of Dissolved Silicate.....	31
Figure 4 – Mean distribution of DIP (A, B), DIN (C, D) and Chl-a (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.....	32
Figure 5 – Mean distribution of %DO (A, B), pH (C, D) and TA (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.....	33
Figure 6 – Mean distribution of salinity (A, B), TRIX (C, D) and Ωar (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas de classificação do estado trófico e qualidade da água em relação ao índice TRIX.....	19
Artigo 1	
Table 1 – Trophic state classification based on the TRIX index.....	29
Table 2 – Table depicting the PCA results and percent of variation explained by each component.....	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	APRESENTAÇÃO.....	11
1.2	INTRODUÇÃO GERAL.....	11
1.3	OBJETIVOS.....	13
1.3.1	Objetivo geral.....	13
1.3.2	Objetivos específicos.....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3	METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	23
4	ANTHROPOGENIC INFLUENCES ON TROPHIC STATE AND CARBON PARAMETERS IN A TROPICAL COASTAL EPA, NORTHEASTERN BRAZIL.....	24
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	47
	REFERÊNCIAS.....	48
	APÊNDICE A – TABELA S1.....	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Este documento de Dissertação foi organizado em formato de artigo científico, ponderando sobre o estado trófico e equilíbrio dos parâmetros do sistema carbonato em uma porção da Área de Proteção Ambiental Costa dos Corais (APACC) no estado de Alagoas, embasado em observações e coletas de amostras de água *in situ*. Sendo os primeiros dados deste gênero nessa região.

Esta Dissertação se apresenta em 5 capítulos: Este primeiro que trata de uma perspectiva geral sobre os processos de eutrofização e acidificação costeira e a interação entre esses processos, além dos objetivos deste trabalho. O segundo capítulo aborda aspectos mais específicos sobre os dois processos tratados no capítulo anterior e a área de trabalho, constituindo um referencial teórico. Já o terceiro capítulo apresenta a metodologia de análise utilizada de uma maneira mais elaborada, em relação ao que se encontra no manuscrito. O quarto capítulo exhibe o artigo intitulado *Anthropogenic influences on trophic state and carbon parameters in a tropical coastal EPA, northeastern Brazil* e originalmente submetido para a revista científica *Marine Pollution Bulletin*, onde os resultados obtidos no presente trabalho estão descritos e discutidos. E enfim, o quinto capítulo traz as considerações finais acerca do tema que foi trabalhado nesta Dissertação.

O autor desta Dissertação foi bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), através do Programa de Pós-graduação em Oceanografia (PPGO). As coletas deste trabalho foram realizadas com o auxílio logístico da APACC e financiadas pelo Projeto de Longa Duração da APA Costa dos Corais Alagoana (PELD-CCAL), com recursos CAPES. As análises foram financiadas com recursos do projeto Estudos sobre o ciclo do Carbono Inorgânico Dissolvido em áreas costeiras do Nordeste e Norte do Brasil e sua relação com os processos de acidificação oceânica (DICAM)/CAPES.

1.2 INTRODUÇÃO GERAL

Os oceanos atuam como importantes reservatórios no ciclo global do carbono, permitindo trocas gasosas na interface ar e água, processo fundamental para manter o equilíbrio das concentrações de dióxido de carbono (CO₂) no planeta. Atualmente a concentração do CO₂ atmosférico está em torno de 415ppm com um crescimento anual médio de 2.66ppm na última década (NOAA, 2021). De acordo com Le Quéré et al. (2014), no período pré-industrial, essa concentração não passava dos 300ppm, e os principais responsáveis por essa elevação são a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento.

Estima-se que cerca de 20-30% do CO₂ antrópico tenha sido absorvido pelos oceanos nas últimas décadas, resultando em um declínio nos níveis do pH nas águas superficiais do oceano global, principalmente da região subtropical, em uma escala de aproximadamente 0,017 – 0,027 unidades de pH por década desde os finais dos anos de 1980 (Bindoff et al., 2019). Além da diminuição do pH, esse processo provoca também uma diminuição na concentração dos íons carbonatos, processo conhecido como acidificação oceânica (AO; Langdon & Atikson, 2005; Bindoff et al., 2007; Feely et al., 2009; Gattuso & Hansson, 2011).

O processo de acidificação oceânica também pode ser potencializado por impactos locais, como pela produção de CO₂ que acontece através da mineralização da matéria orgânica nas áreas costeiras, também conhecido como acidificação costeira (AC), principalmente nos sistemas estuarinos (Borges, 2005; Cole et al., 2007; Laruelle et al., 2010; Araujo et al., 2013; Noriega et al., 2014). Os estuários são ecossistemas extremamente produtivos e para que eles atuem da melhor maneira possível, é necessário que os sistemas bióticos e abióticos funcionem em sincronia. Qualquer problema que ocorra em um desses componentes, pode causar um desequilíbrio impactante nesse ecossistema, como a eutrofização (Dale & Prego, 2005; Flores Montes et al, 2011; Paulo et al., 2011).

De acordo com White et al. (2004), a eutrofização de águas estuarinas é um processo natural agravado com o desenvolvimento costeiro. Este processo é um problema em diversos estuários e zonas costeiras no Brasil (Barcellos et al., 2019; Mourão et al., 2020; Costa et al., 2021), uma vez que a modificação deste ambiente altera o funcionamento natural do mesmo, aumentando as concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e intensificando a produção primária. Altera também

as taxas de decomposição da matéria orgânica causando uma maior liberação de CO₂, assim como provoca a modificação da composição da comunidade fitoplanctônica afetando a qualidade da água de forma multidimensional. (Guenther et al., 2015). Esse fenômeno é muito influenciado pela hidrologia local e como se apresenta a taxa de uso do solo nas áreas que circundam os rios, onde quanto maior a ocupação de atividades antrópicas maior será o impacto causado a qualidade da água (Leip et al., 2015; Álvarez et al., 2017; Rodríguez-Gallego et al., 2017).

Dois grandes problemas derivados da degradação ambiental causada pelo processo de eutrofização, são: com maiores concentrações de produtores primários, haverá uma maior concentração de matéria orgânica e sua decomposição resultará em zonas de hipoxia ($O_2 < 2 \text{ mg L}^{-1}$); o outro é que essas zonas de hipoxia são mais ácidas, devida a maior concentração de CO₂ (Borges & Gypens, 2010; Cai et al., 2011). Essas zonas podem reduzir o pH em mais de 0,5 unidades (Horwarth et al., 2011). O impacto que essas duas consequências causam para o sistema carbonato é maior do que qualquer benefício causado pelo incremento de alcalinidade e mudanças de temperatura feito pela descarga fluvial (Hu et al., 2017).

A Área de Proteção Ambiental Costa dos Corais tem como propósito proteger o patrimônio biológico presente em sua área. Para isto, se fazem necessários estudos sobre a dinâmica costeira na área, bem como a implementação de um monitoramento ambiental abrangente, a fim de que qualquer perturbação na saúde do ambiente possa ser combatida de maneira rápida e eficaz. Tendo em vista a ameaça que a acidificação oceânica, as mudanças climáticas e processos de eutrofização impõem sobre a qualidade da água dos ambientes costeiros, este trabalho tem como objetivo determinar as concentrações e aportes estuarinos dos parâmetros do sistema carbonato (AT, pH), de nutrientes inorgânicos dissolvidos e outros parâmetros químicos, avaliando os possíveis impactos causados na área de influência dos estuários dos rios Manguaba, Tatuamunha, Camaragibe e Santo Antônio Grande. Contribuindo para a criação de uma base de dados para o gerenciamento ambiental e implementação de novos monitoramentos que venham auxiliar na elaboração de modelos ambientais contribuindo para elevar a eficácia nas ações de manejo e gestão desta unidade de conservação.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Analisar o sistema carbonato e estado trófico dos estuários dos rios Manguaba, Tatuamunha, Camaragibe e Santo Antônio Grande e nos recifes adjacentes, no Estado de Alagoas.

1.3.2 Objetivos específicos

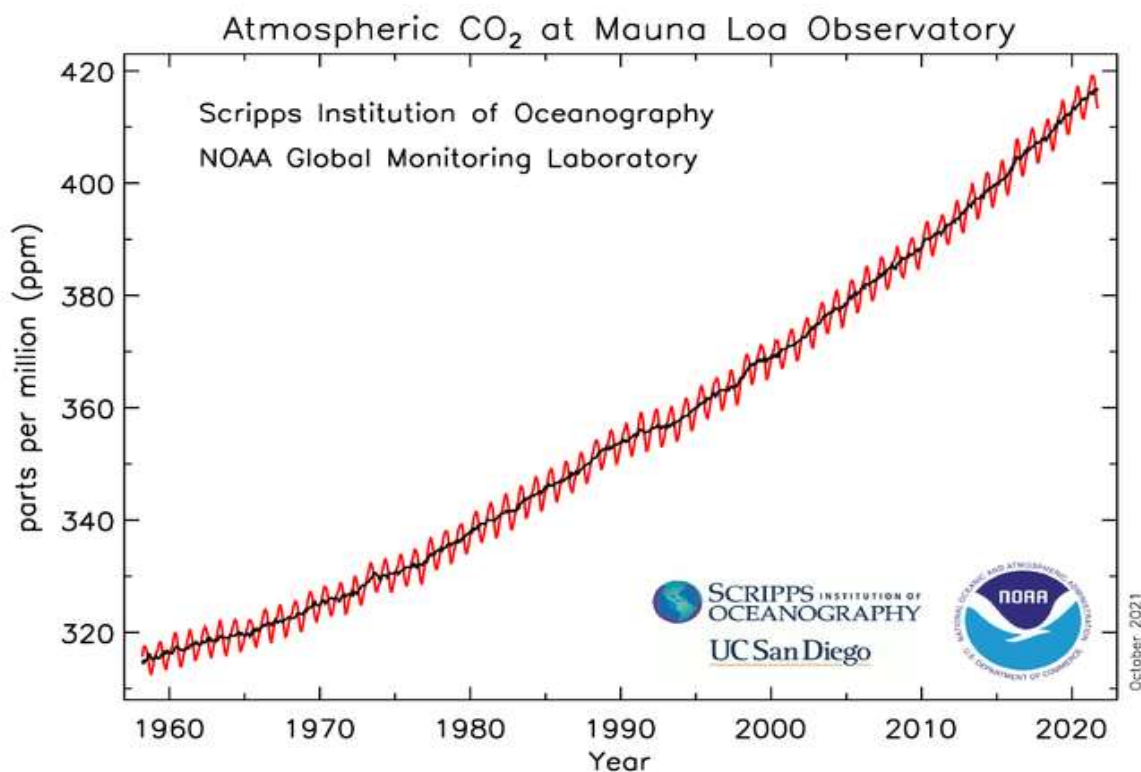
- Quantificar as concentrações de alcalinidade total (TA) e pH nos estuários acima citados;
- Determinar o estado trófico na área de estudo quantificando as concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e clorofila *a*;
- Verificar possíveis mudanças sazonais no transporte estuário-área costeira, dos parâmetros hidrológicos;
- Criar uma base de dados para ações de monitoramento futuras.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Antes da revolução industrial, a composição química atmosférica, em seus constituintes essenciais, era muito estável. Porém, desde então esses componentes químicos vêm sofrendo uma grande variação (IPCC, 2007). Principalmente o CO₂, resultante da queima de combustíveis fósseis, e causador de grandes impactos nos ecossistemas marinhos e mudanças climáticas (Caldeira, 2003; Sabine et al., 2004; Fig. 1). Atualmente esses impactos no ciclo biogeoquímico do carbono vêm sendo muito estudados devido a sua importância.

Esse efeito sobre os ecossistemas marinhos é resultado da capacidade do oceano de se comportar como sumidouro de CO₂ (Le Quéré et al., 2014), e essa capacidade tenderá a diminuir nos próximos anos devido ao aumento das emissões antrópicas. Reprimindo assim, a capacidade do oceano de reduzir as concentrações de CO₂ na atmosfera, aumentando as concentrações de gases responsáveis pelo efeito estufa e a temperatura global (Pachauri et al., 2014).

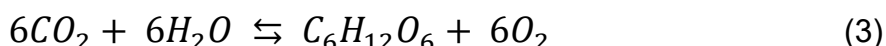
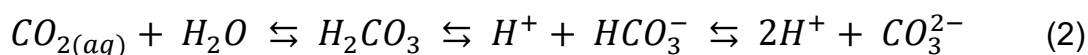
Figura 1 - Dióxido de carbono (CO₂) médio mensal medido no Observatório Mauna Loa, Havaí. Os dados de dióxido de carbono em Mauna Loa constituem o mais longo registro de medições diretas de CO₂ na atmosfera.



Fonte: NOAA, 2021.

Atualmente um dos processos que vem ocorrendo devido ao aumento das concentrações de CO₂ nos ecossistemas marinhos, é a acidificação oceânica. Esse aumento de CO₂ nas águas marinhas já reduziu mais de 0,1 do seu pH médio, devido a alterações no equilíbrio químico do sistema carbonato, resultando numa maior concentração de prótons de hidrogênio (H⁺) (Bindoff et al., 2007; Feely et al., 2009).

O sistema carbonato é representado pela dinâmica das espécies químicas inorgânicas do carbono, e pode ser influenciado por processos biológicos, físicos e químicos, como pode ser observado nas equações:



O CO_{2(atm)} através do processo de difusão é absorvido pela superfície da água, dissolvendo-se para CO_{2(aq)} (1). Depois de dissolvido na água do mar, o CO₂ pode ser utilizado pela bomba química ou biológica.

A bomba química inicia-se pela reação do CO_{2(aq)} com a água do mar, formando o ácido carbônico (H₂CO₃), que é uma molécula instável e se dissocia rapidamente em bicarbonato (HCO₃⁻) e um H⁺. O bicarbonato pode se dissociar em carbonato (CO₃²⁻) e mais outro H⁺ (2). As reações da bomba química são extremamente rápidas, podendo levar alguns décimos de segundo, no caso da hidratação do CO₂, e microssegundos para as outras reações (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001; Dickson et al., 2007).

No caso da bomba biológica, ela é representada fundamentalmente pelos processos metabólicos da fotossíntese e respiração. Os produtores primários utilizam o CO₂ e nutrientes inorgânicos para produzir matéria orgânica e O₂, e durante a respiração o O₂ é utilizado para degradar a matéria orgânica e liberar CO₂ (3) (Millero, 2007).

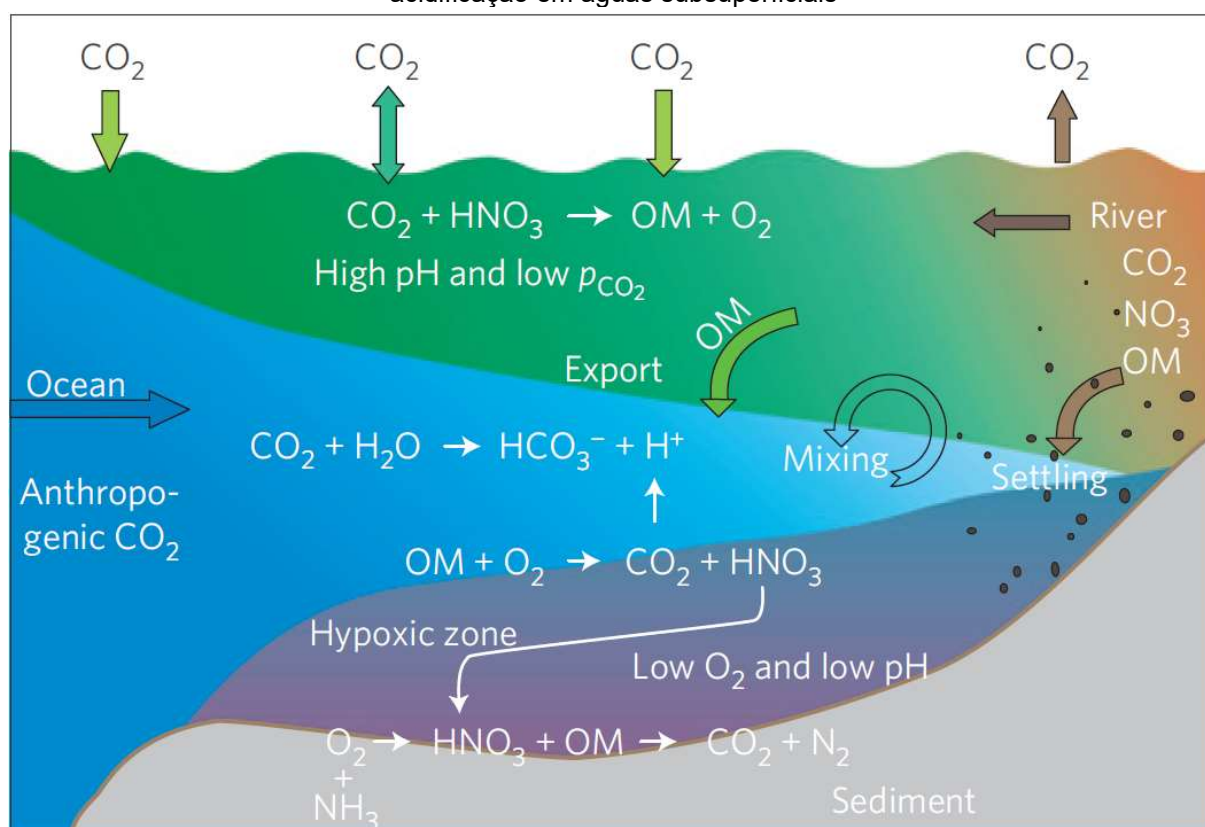
Diferentemente do comportamento como sumidouro dos oceanos, os ambientes costeiros, como estuários, tendem a se comportar como fontes de CO₂ para a atmosfera (Feely et al., 2010; Borges, 2011). Os sistemas estuarinos tem como característica principal a brusca mudança de suas variáveis ambientais em um curto espaço e tempo devido ao encontro entre as águas continentais e as águas marinhas. Além de que, esse ambiente se diferencia por apresentar uma intensa produtividade

primária devido a grande quantidade de nutrientes transportados, naturalmente, pela drenagem terrestre, que vem aumentando nas últimas décadas com aportes antrópicos (Alves et al., 2013). Por este motivo são sistemas complexos, com grandes variações de seus fatores físicos e químicos nos quais há um fluxo constante de matéria e energia (Gonzales et al., 2006).

Devido a sua complexidade e grande atividade antrópica em seu entorno, os estuários são ambientes muito susceptíveis ao processo de eutrofização. Processo esse que ocorre quando as concentrações de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, aumentam causando um “bloom” fitoplanctônico (Gilbert et al., 2005). A presença e a intensidade do processo de eutrofização dependem, principalmente, da taxa de uso do solo da região adjacente da bacia hidrográfica e da composição da fauna e flora aquática local (Cunha et al., 2010; Schneider et al., 2020).

Como consequência do aumento da produção primária e do consequente acúmulo de matéria orgânica, condições de hipóxia, além do aumento do CO_2 , podem se desenvolver, causando consequências prejudiciais para os ecossistemas bentônicos e pelágicos (Fig. 2). Apesar de ter esse efeito deletério, os impactos da

Figura 2. Modelo conceitual para a eutrofização de uma pluma de um rio, além de hipóxia e acidificação em águas subsuperficiais



Fonte: Cai et al., 2011

eutrofização são muito complexos e, em muitos casos, específicos para cada região e suas características, e.g. intensidade luminosa (van Beusekom, 2017).

O bloom fitoplanctônico tanto pode provocar condições de hipóxia, juntamente com o aumento do CO₂, quanto problemas com toxinas liberadas por algumas espécies, onde o principal fator será a quantidade de biomassa fitoplanctônica (Davidson et al., 2014). Essa biomassa só consegue se manter devido ao aumento do input, constantes ou periódicos, de nutrientes derivados, principalmente, da atividade antrópica (Heisler et al., 2008).

Essas condições de hipóxia são causadas através da degradação da matéria orgânica, que tende a aumentar devido ao processo de eutrofização. Uma comunidade bentônica diversa tende a transitar para um sistema onde poucas espécies sobrevivem, quando são cada vez mais carregadas com matéria orgânica. Eventualmente se tornando em uma zona sem vida sob condições anóxicas (Pearson & Rosenberg, 1978). Essas zonas anóxicas, apesar de poder ser uma condição natural, já dobraram em quantidade ao redor do mundo (Diaz & Rosenberg 2008), e a maior parte desses ambientes afetados estão em regiões que sofrem de impactos antrópicos (van Beusekom, 2017).

Esses e outros efeitos deletérios, causados pela eutrofização, tendem a se estender para as zonas costeiras adjacentes, causando problemas para a região. O índice trófico (TRIX) é uma ferramenta multivariada que pode ser utilizada para aferir a qualidade da água em relação ao processo de eutrofização (Vollenweider et al., 1998). Uma grande qualidade dessa ferramenta é o fornecimento de informações de fácil compreensão e substanciais para grupos tomadores de decisão (Salas et al., 2008; Alves et al., 2013).

O TRIX é calculado da utilizando a seguinte formula:

$$TRIX = \frac{\log_{10}(Chl-a \times \%OD \times NID \times PID) + k}{m} \quad (4)$$

Onde Chl-*a* representa a concentração de clorofila *a* na estação de coleta, já que é o tipo de clorofila mais encontrado no grupo de fitoplâncton. %OD demonstra a saturação do oxigênio dissolvido, para calcularmos a saturação utilizamos salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido. NID e PID representam a concentração de nitrogênio e fosforo inorgânicos dissolvidos no meio, respectivamente. As constantes *k* & *m* fazem com que o resultado fique dentro da faixa de classificação abaixo:

Tabela 1 - Faixas de classificação do estado trófico e qualidade da água em relação ao índice TRIX

TRIX	Estado trófico	Qualidade da água
0 – 4	Oligotrófico	Alta
4 – 5	Mesotrófico	Boa
5 – 6	Mesotrófico / Eutrófico	Ruim
6 - 10	Eutrófico	Pobre

Fonte: Vollenweider et al., 1998

E pela existência desse tipo de estressores locais, os sistemas estuarinos são ainda mais vulneráveis, quando comparados com o oceano, ao processo de acidificação (Noriega et al., 2014; Gaspar et al., 2018). Assim influenciando a equação de equilíbrio (Equação 03) deslocando-a para uma maior formação de CO_2 (Cai et al., 2011). Aproximadamente 60% das grandes cidades distribuídas ao redor do planeta estão localizadas em regiões próximas aos sistemas estuarinos, concedendo a estes ambientes uma imensa importância para a Terra (Miranda et al., 2002).

Esses ambientes têm um papel essencial no transporte e transformação do carbono de origem atmosférico e continental para o oceano (Sabine et al., 2004; Chen, 2004). Atualmente, estudos apontam que mudanças no uso e ocupação do solo em bacias hidrográficas podem modificar os balanços naturais de íons bicarbonatos e produzir alcalinidade em estuários (Cai & Wang, 1998; Wang & Cai, 2004). Contudo, ainda não se tem certeza sobre a influência que esses processos de produção de alcalinidade e maior exportação de nutrientes para a zona costeira desempenham na relevância da capacidade de sumidouro/fonte de CO_2 , modificando os balanços naturais de produção e mineralização da matéria orgânica (Borges, 2011).

O equilíbrio do sistema carbonato pode ser aferida utilizando alguns parâmetros, como o pH, carbono inorgânico dissolvido (C_T), taxa de saturação das espécies de carbonato de cálcio (CaCO_3), fugacidade do CO_2 ($f\text{CO}_2$) e alcalinidade total (AT). O pH representa a concentração de H^+ , sendo utilizada uma escala que se estende entre 0 e 14. Quanto maior o valor do pH, mais básica a solução, e mais acida no contrário. Por se comportar como uma escala logarítmica decimal inversa, quanto maior a concentração de H^+ menor o valor do pH.

Valores de saturação de carbonato de cálcio abaixo de 01 representam um estado de subsaturação. O carbonato de cálcio se apresenta nos sistemas marinhos

como calcita e aragonita, que são estruturalmente diferentes, mas calculadas da mesma maneira (Feely et al., 2009):

$$\Omega_{ca/ar} = \frac{[Ca^{+2}][CO_3^{-2}]}{K'_{sp}} \quad (5)$$

O fCO_2 é utilizado para observar as concentrações de CO_2 no meio aquático. Diferente do pCO_2 que considera o CO_2 como um gás ideal, o fCO_2 considera o CO_2 como um gás real. A diferença entre os dois valores é pequena e se dá em $\pm 3 \mu atm$.

A AT de uma água natural é definida como o número de moles de íons de hidrogênio equivalentes ao excesso de receptores de prótons (bases formadas de ácidos fracos com uma constante de dissociação $K \leq 10^{-4,5}$, a $25^\circ C$ e força iônica zero) sobre doadores de prótons (ácidos com $K > 10^{-4,5}$) em um quilograma de amostra (Dickson, 1981). Ela pode ser calculada dessa maneira:

$$AT = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + \dots \quad (6)$$

Os ambientes costeiros exercem grandes serviços para a humanidade, provendo fonte de alimento e sustento para as populações ribeirinhas, atividades turísticas, recreacionais e industriais. Além do que, executam grandes serviços para o meio ambiente, como receber e filtrar a água de escoamento de planaltos, que carregam nutrientes, sedimentos e poluentes (NOAA, 2005; Pinto-Coelho & Havens, 2015).

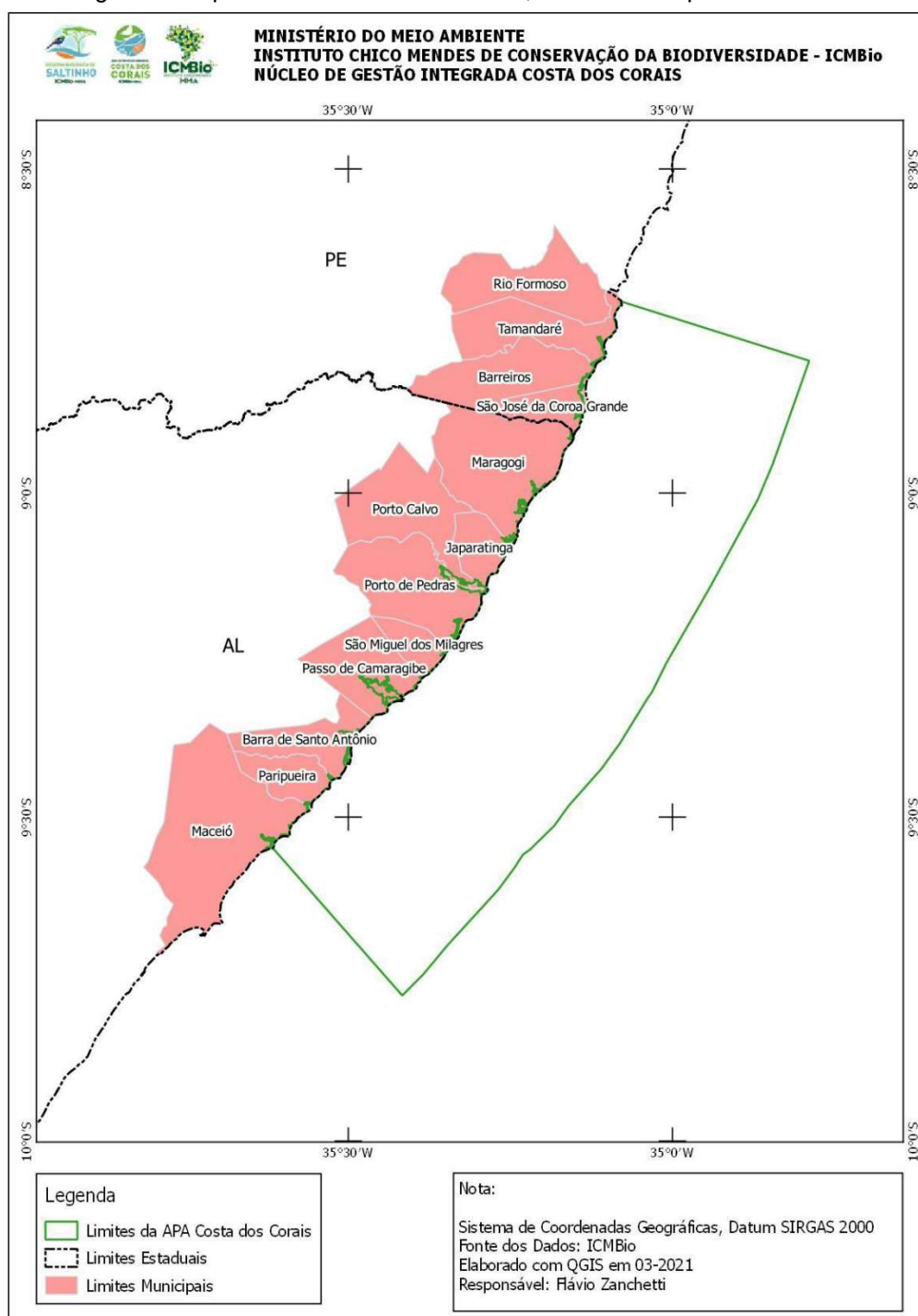
Os impactos das atividades antrópicas próximos a costa tendem a se agrupar em impactos acumulativos em vários ecossistemas marinhos (Halpern et al., 2015). A implementação de uma Unidade de Conservação (UC) é uma ferramenta muito utilizada para tentar mitigar qualquer um desses impactos causados a esses ambientes de grande importância (Lubchenco & Grorud-Colvert, 2015). Essa ferramenta vem sendo utilizada cada vez mais em todo o mundo, tanto para conservação, quanto para administração de atividades pesqueiras (Boonzaier & Pauly, 2015).

O Brasil também se utiliza dessa ferramenta para preservar o alto nível de biodiversidade marinha presente em sua costa, biodiversidade que também se deve a grande complexidade fisiográfica (Brandini, 2013). Um dos exemplos dessas UCs é a APACC, que foi desenvolvida para regular o uso sustentável dos recursos naturais em sua área. Situada na costa do nordeste do Brasil, ao longo do litoral do sul de Pernambuco (PE) e do norte de Alagoas (AL) se estendendo por 12 municípios. Sendo

a maior unidade de conservação federal marinha costeira, com mais de 400.000 ha e 120 km de extensão na costa nordestina (Fig. 3).

Com uma grande riqueza de ecossistemas caracterizados pela transição entre o ambiente terrestre e marinho, onde se pode destacar os recifes de corais, estuários e manguezais. Os recifes estão presentes, praticamente, ao longo de toda região, a começar da linha de praia até formações sobre a plataforma continental, há alguns quilômetros da costa (PMACC, 2021). Esses recifes são predominantemente

Figura 3. Mapa da APA Costa dos Corais, limites municipais e estaduais



Fonte: PMACC, 2021

constituídos por corais e/ou algas calcárias que podem ter se desenvolvido ao longo de linhas de recifes de arenito (Leão et al., 2016).

Além de seu tamanho, a APACC é uma UC de grande importância devido a presença de uma rica diversidade de ambientes e ecossistemas, e uma enorme biodiversidade. E por isso, o conhecimento da dinâmica dos nutrientes e do sistema carbonato em um ambiente dessa importância é cada vez mais crucial para o monitoramento da qualidade da área, servindo também como um ótimo indicador das relações bióticas e abióticas (Bernini et al., 2006).

4 METODOLOGIA DE ANÁLISE

As amostras de OD foram fixadas em campo com soluções de sulfato de manganês (MnSO_4) e iodeto de potássio (KI) e analisadas em laboratório pelo método titulométrico modificado de Winkler (Strickland & Parsons, 1972). Os nutrientes inorgânicos dissolvidos foram analisados utilizando métodos colorimétricos, com auxílio de um espectrofotômetro Cary 100. Nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) foram analisados pelo método da sulfanilamida ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) (Strickland & Parsons, 1972). A amônia ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), silicato ($\text{Si}(\text{OH})_4$) e o fosfato (PO_4^{3-}) foram determinados seguindo a metodologia de (Grasshoff et al., 1983). O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) está representado pelo somatório das concentrações de NO_3^- , NO_2^- e NH_3 . Os Valores de TRIX foram obtidos através do método descrito por Vollenweider et al. (1998), e classificado de acordo com a Tabela 1.

Para as análises dos parâmetros do sistema carbonato as amostras foram fixadas em campo com uma solução concentrada de cloreto de mercúrio (HgCl_2), com o propósito de reduzir a influência da atividade biológica nos valores. Os valores de alcalinidade total (AT) e pH foram medidos de acordo com Dickson et al. (2007), através dos métodos de titulação potenciométrica com ácido clorídrico (HCl) à 0,1N, e espectrofotometria com utilização do indicador metacresol purple ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$), respectivamente.

Depois de obtidos os valores de pH e AT, foi calculado o valor de Ω_{ar} aplicando o software CO2SYS® utilizando os valores de salinidade, temperatura, pH e AT como base para os cálculos. Utilizando as constantes de dissociação do ácido carbônico de Dickson e Millero (1987). Foram utilizados padrões de referência internacional (Scripps Institutions of Oceanography, San Diego, EUA) para a calibração e validação das análises dos parâmetros do sistema carbonato.

3 ANTHROPOGENIC INFLUENCES ON TROPHIC STATE AND CARBON PARAMETERS IN A TROPICAL COASTAL EPA, NORTHEASTERN BRAZIL.

Abstract.

Environmental Protected Area (EPA) is an important tool for mitigating human impacts in coastal habitats and fostering sustainable activities that maintain biodiversity, however only implementing may not reduce anthropogenic impacts. We aimed to describe the seasonal variation of the carbonate system and trophic status in estuaries and reefs from an EPA in Northeast Brazil. Physical and chemical parameters were measured *in situ* and water samples were taken for further analyses during the rainy and dry season. We analyzed dissolved nutrients and carbon parameters for the trophic index (TRIX) and aragonite saturation (Ω_{ar}) state estimation. Seawater reduced the eutrophication process and enhanced the Ω_{ar} , with eutrophication and poor water quality conditions registered especially in the rainy season with 50% of the reef stations with aragonite undersaturation ($\Omega_{ar} < 1$). These impacts may reduce the resilience of the studied ecosystems to face local and global scale impacts and decrease the local biodiversity.

Keywords: Coastal acidification; eutrophication; estuaries; coral reefs.

Introduction.

Around 50% of the world's population are supported by estuaries and coral reefs ecosystems, and this number is growing, both in developing and developed countries (United Nations Environment Program-UNEP, 2016; Oppenheimer et al., 2019), especially in tropical regions where approximately 1.36 billion people lives near them (Nicholls et al., 2007; Sale et al., 2014). This is causing several problems, such as the eutrophication process, which causes the decrease quality of coastal waters by increasing, especially, nitrogen and phosphorus concentrations and organic matter from untreated water and fertilizers, intensifying primary production and respiration rate (Braga et al., 2000; Mourão et al., 2020); turning the eutrophication process into a real worldwide concern (Deegan et al., 2012).

The implementation of marine conservation units is an important tool to reduce impacts caused by anthropogenic activities, an example of these units is the Costa dos Corais Marine Protected Area (CC-MPA). CC-MPA is the largest coastal environmental

protection area unit in Brazil, with an area of more than 400.000 ha and 120 km of shoreline extension, and one of its main objectives is to protect its coastal environments, such as corals reefs, mangroves, and seagrass, present in its extension, a remarkable feature of the conservation unit, and all its associated groups. Beyond the enormous richness of fauna and flora, this marine conservation unit is also known as a “sanctuary” for the marine manatee (PMACC, 2013). However, it is still prone to urban anthropogenic impacts that can cause the eutrophication process (Lins, 2017).

The Trophic Index (TRIX) is a multivariate tool used to portray systems with anthropogenic enhancement (Vollenweider et al., 1998), and provides information that is readily understandable by, and substantial to, various decision-making groups (Salas et al., 2008; Alves et al., 2013). In the last decade, researchers are understanding that the problem with higher input of nutrients does not stop at the eutrophication, but this may be a step which can lead to other process, the coastal acidification (CA; Cai et al., 2011; Wallace et al., 2014). The phytoplanktonic bloom can influence in the success rate of predators that use sight as the main sense, by limiting light penetration in the water (Lehtiniemi et al., 2005), and sooner or later these algae bloom perish, and the decomposition of their organic matter increase the partial pressure of carbon dioxide (CO_2) in the water, resulting in acidified zones (Arend et al., 2011).

The CA is also responsible for lowering the concentration of carbonate ions, essential for forming calcium carbonate (CaCO_3), which is utilized by several calcifying marine life such as corals, crustose coralline algae, and mollusks (Borges, 2005; Laruelle et al., 2010; Noriega et al., 2014). The saturation state of aragonite (Ω_{ar}) can be used as an indicator for the acidification process, which when values are below one, its dissolution is thermodynamically favored (Harris et al., 2013). Several studies have established that constant exposure to undersaturated waters can undermine the health and development of many marine life forms (Barton et al., 2012; Comeau et al., 2012; Araujo et al., 2018).

Thus, we aimed to describe seasonal variation of the trophic state and the carbon parameters in the estuarine and reefs systems, identifying local eutrophication conditions and potential CA signs, through the observation of the TRIX values and Ω_{ar} state. This study was conducted in the CC-MPA that did not present previous data of

this kind. It tested the hypothesis that the coastal zones are influenced by a eutrophication process, which could be worsening the status of the carbonate system, especially in the rainy season.

Materials and Methods.

Study area

The area where the study was executed has approximately 37 km of shoreline located in the northern coast of Alagoas (AL) state extending through four counties (9°25'11.24"S, 35°30'9.24"W to 9° 9'33.21"S, 35°17'31.20"W; Fig. 4). The area has a semi-humid climate and has a well-defined rainy and dry season from March to August and September to February, respectively. These four counties have an estimated demographic density combined of approximately 65.8 hab km⁻², and the treatment of domestic discharge being no more than 23.4%, in one of the counties (IBGE, 2010; 2020). The coastal marine area is a shallow shelf area where several lines of reefs are located, mainly coastal, and predominantly constituted by corals that may have developed over lines of sandstone reefs (Correia, 2011; Leão et al., 2016).

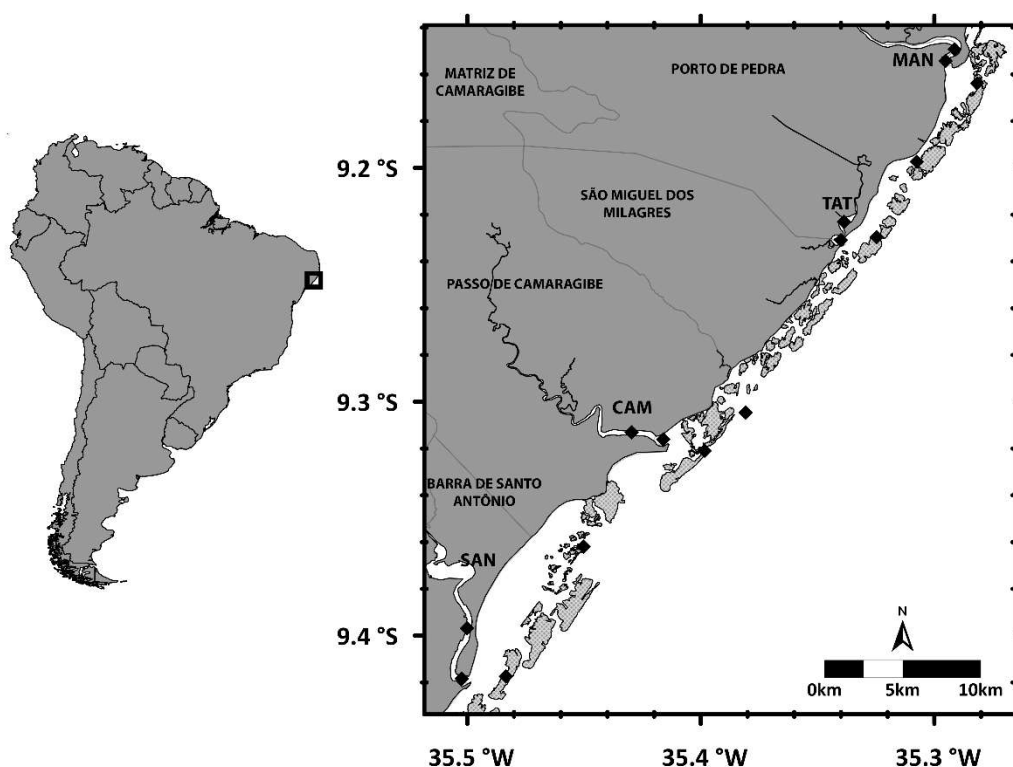
The coastal region is flooded by four important rivers: Manguaba (MAN), Tatuamunha (TAT), Camaragibe (CAM) and Santo Antônio Grande (SAN). In the adjacent area of the river MAN, the cultivation of sugarcane and coconuts are predominant, with urban areas through its course. The river MAN has an extension of about 95 km, and its hydrographic basin, approximately, having 813 km². The river TAT is the smallest in the study area, with only 288 km² of hydrographic basin and 38 km long, being a coastal river. It has an urban occupation in its basin. The CAM has approximately 89 km with a hydrographic basin of 962 km², it has the largest basin in the study area, in its boundaries there are urban occupation and areas of cattle farming. The river SAN basin is heavily surrounded with sugar-cane plantations and some urban areas having 840 km² (Carvalho et al., 2021).

Sampling strategy

We collected samples in four important estuarine regions in the CC-MPA, rivers MAN, TAT, CAM and SAN (Fig. 1). Sampling campaigns were carried out in the months of June/2019, July/2019 and August/2019 for the representation of the rainy season, and December/2019, January/2020 and February/2020 for the portrayal of the dry season.

All the sample collection were executed in low tide during spring tide periods. There were three sampling stations in each coastal region (01 - innermost; 02 - river mouth; 03 - reefs) in this study, and one station between every one of the estuaries (Fig. 1). The innermost stations had a mean distance of 1.48 km from the river mouth stations, and the reef stations had a mean distance of 1.6 km from the river mouth stations.

Figure 1. Map of the study area with the location of the sampling stations. Black squares indicate the sampling stations for surface seawater. All four rivers are indicated by MAN (Manguaba), TAT (Tatuamunha), CAM (Camaragibe) and SAN (Santo Antônio Grande).



Data of temperature and salinity along the water column, were measured with a CTD RBR Concerto. Water samples were collected with a Niskin (2L) oceanographic bottle and used to analyze DO (DO; $n = 90$), dissolved inorganic nutrients ($n = 90$), total alkalinity (TA; $n = 90$), pH ($n = 90$) and chlorophyll-*a* (Chl-*a*; $n = 90$). The samples were fixed and stored in the field according to the specific analytical methodology for each parameter, and processed in the Laboratório de Oceanografia Química (Chemical Oceanography Laboratory, LOQUIM) of the Universidade Federal de Pernambuco (Federal University of Pernambuco, UFPE).

Local rainfall data was collected from two Secretária de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos/Gerência de Hidrometeorologia (Secretary of State for the Environment and Water Resources/Hydrometeorology Management,

SEMARH/GHMET) and Instituto Nacional de Meteorologia (National Institute of Meteorology, INMET) weather stations.

Chemical analyses

The samples were taken with aliquots of 300 mL for the determination of carbonate system parameters and fixed with 20 μ L of mercury chloride (HgCl_2) 0.5 N immediately after sampling to prevent biological activity. pH (total scale) was analysed by a spectrophotometric methodology (Dickson et al., 2007), using the indicator dye m-purple ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$) $\sim 2 \text{ mmol L}^{-1}$, with an analytical error of 0.008. TA was measured by a potentiometric titration method (Dickson et al., 2007) with hydrochloric acid (HCl) 0.1 N, using the Apollo SciTech® automatic titrator in open cell with an analytical error of $1.03 \mu\text{mol kg}^{-1}$. The Ω_{ar} was then calculated using the CO2SYS v2.1 (using K1, K2 from Mehrbach et al., 1973 refit by Dickson and Millero, 1987 as set of constants; Dickson for KHSO_4 ; and Total scale (mol/kg-SW) for the pH scale) code from temperature, salinity, TA and pH values, where $\Omega_{\text{ar}} < 1$ represent a saturated state (Feely et al., 2004; Zeebe, 2012).

The samples for dissolved inorganic nutrients and Chl-*a*, were analyzed following spectrophotometric methods. Nitrate (NO_3^-) and nitrite (NO_2^-) were acquired following García-Robledo et al. (2014), and ammonium ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) was attained according to Bower and Holm-Hansen (1980). Dissolved inorganic nitrogen (DIN) values were obtained from the sum of NO_3^- , NO_2^- and $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ concentrations. The dissolved inorganic phosphorus (DIP) and dissolved silicate (DSi) were measured following Grasshoff et al. (1983). Chl-*a* was procured according to the UNESCO (1966) method. The DO was acquired through the modified method of Winkler (1888) from Strickland & Parson (1972). While dissolved oxygen saturation (%DO) was obtained by the correlation between salinity and temperature, according to the table of International Oceanographic Tables (UNESCO, 1973). The trophic state was then measured using the TRIX index (Vollenweider et al., 1998), calculated from:

$$\text{TRIX} = \frac{\log_{10}(\text{Chl} - a \times \% \text{DO} \times \text{DIN} \times \text{DIP}) + k}{m}$$

Where k and m are constants, and the TRIX values are generally categorized by the following:

Table 1. Trophic state classification based on the TRIX index.

TRIX value	Trophic status	Water quality
0 – 4	Oligotrophic	High
4 – 5	Mesotrophic	Good
5 – 6	Mesotrophic to eutrophic	Bad
6 - 10	Eutrophic	Poor

Data analysis

Normality tests were applied to the data, and since the data did not present normal distribution, nonparametric tests were chosen. To test for significant seasonal variation the Mann-Whitney method was used. The Spearman analytical method was also used to observe the main parameters correlation with each other, using the significance set as $P < 0.05$ for both analyses employing the software Paleontological Statistics Software (Version 4.08 from Øyvind Hammer, Natural History Museum, University of Oslo). The software PRIMER 6 (Version 6.1.12 from PRIMER-E) was used for the principal components analysis (PCA). The software Surfer (Version 18.1.186 from Golden Software) was used to plot heat maps of distribution.

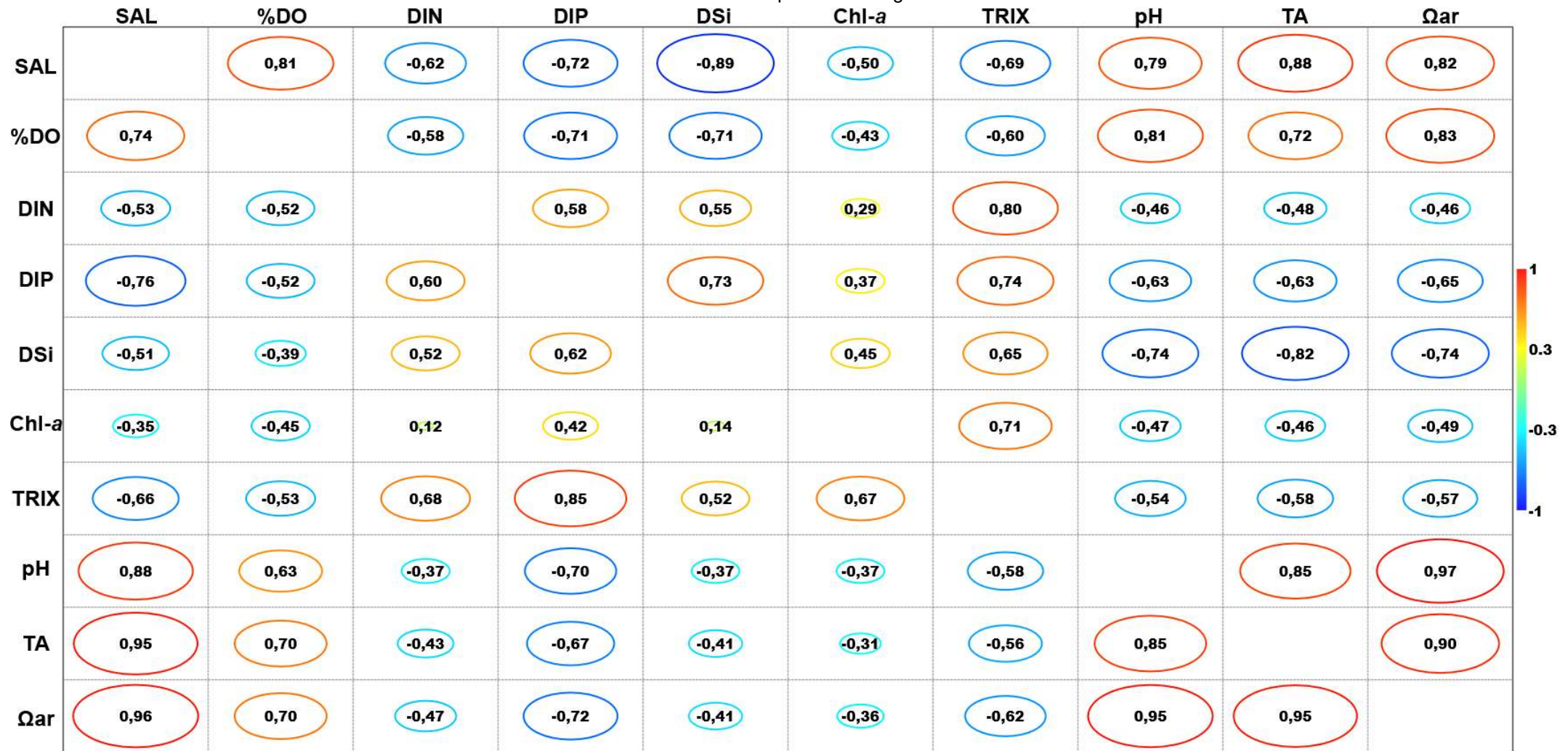
Results.

Salinity & Rainfall

The riverine influence over the coastal ocean was more evident in the rainy season (Fig. 6), with the lowest mean salinity of 0.74 ± 0.33 in the upper estuaries and values lower than ± 18 for the reef's stations, except for those close to TAT, which had 30.86 salinity (Fig. 6). In the dry season, the marine characteristics dominated the study area (Fig. 6) with a mean varying from 37.25 ± 0.57 to 14.65 ± 11.07 shoreward. Additionally, it was the variable that best represented ($r = -0.418$) the PC1 (56.8%; Table. 3), with the PCA representing a total of 70.8%.

Rainfall had a significant seasonal variation ($P < 0.05$), with a mean of 109.71 ± 40.63 mm in the rainy season and 23.14 ± 25.99 mm in the dry season; with February having a mean of 52.91 mm (Table. S1).

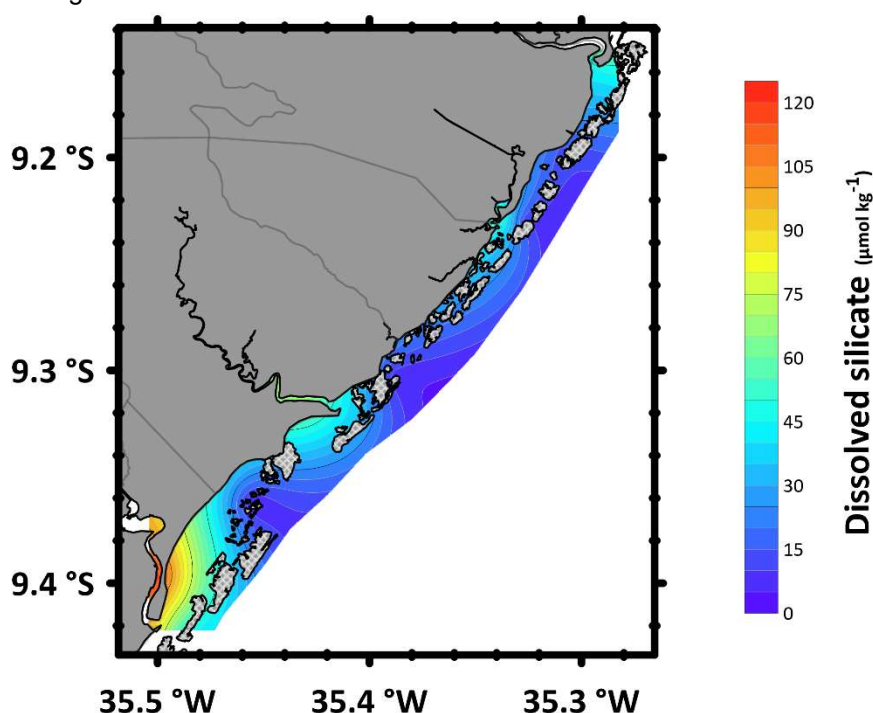
Figure 2. Graph with r values resultant from the correlation analyses (Spearman) between parameters divided by season, with the lower triangle representing the rainy season and the other illustrating the dry season. The size of the circle represent how strong is the correlation, and the colour if it is a positive or negative correlation.



Nutrients, chlorophyll-a & oxygen saturation

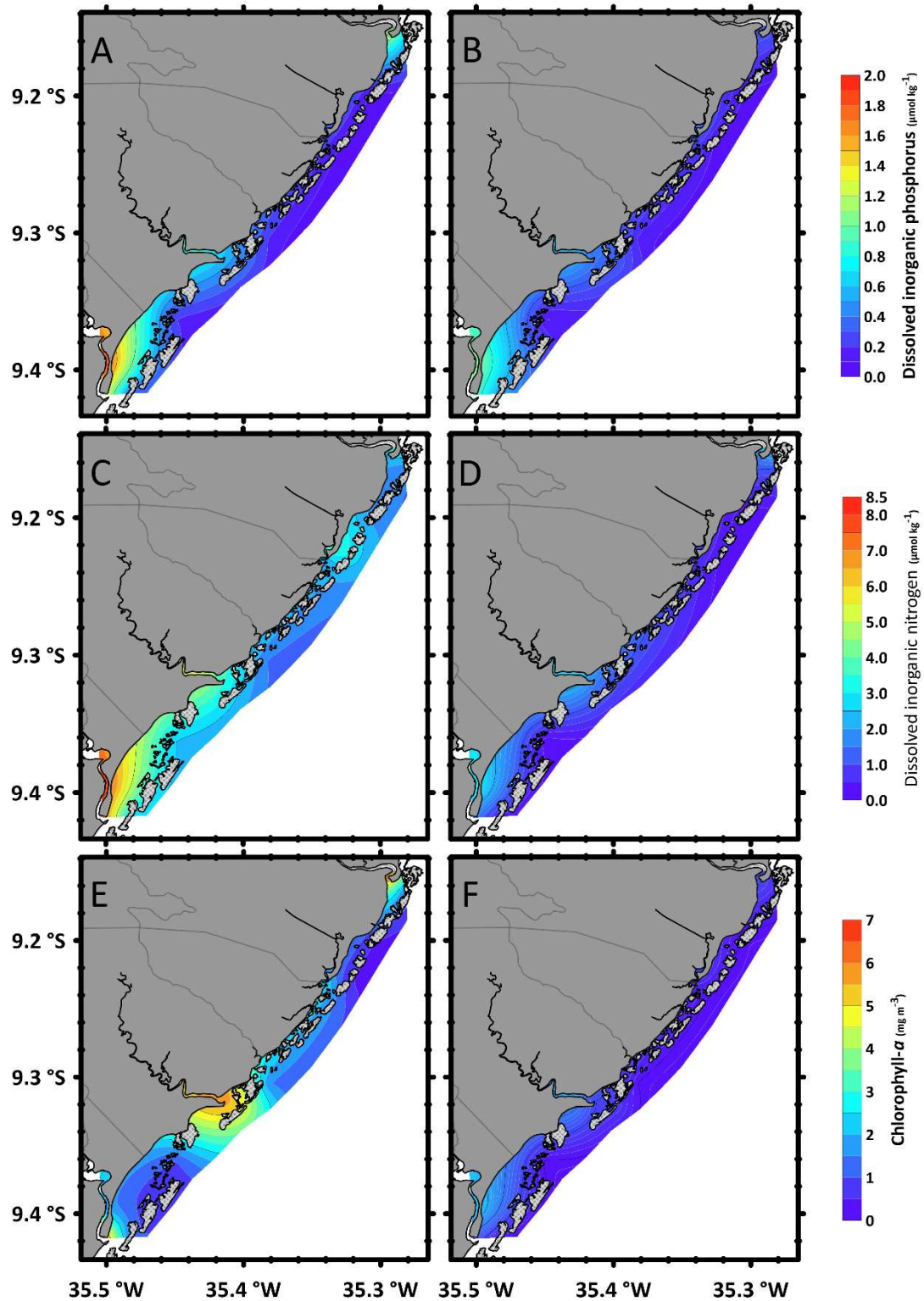
Chl-a and dissolved inorganic nutrients showed higher concentrations where the continental influences were greater (Table. S1; Fig. 6,7), with significant variation ($P < 0.05$) between seasons, except for DSi. DIN had concentrations up to $7.873 \pm 4.137 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the rainy season and $3.047 \pm 1.352 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the dry season. DIP presented concentrations up until $1.88 \pm 0.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the rainy season and $1.07 \pm 0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the dry season. DSi exhibited the maximum concentration of $144.54 \pm 58.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ between both seasons. Chl-a displayed the highest concentration of $6.66 \pm 3.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the rainy season and $2.16 \pm 2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the dry season. In the dry season Chl-a was correlated with DSi ($r = 0.45$; $P < 0.05$; Fig. 5). All dissolved inorganic nutrients and Chl-a presented a negative correlation with salinity ($r \leq -0.35$; $P < 0.05$; Fig. 5).

Figure 3. Mean distribution from both seasons of Dissolved Silicate.



%DO also presented a significant variation between the seasons ($P < 0.05$), and a positive correlation with salinity ($r \geq 0.75$; $P < 0.05$; Fig. 5) and a negative correlation with Chl-a ($r \leq -0.43$; $P < 0.05$; Fig. 5) (Table. S1; Fig. 8). With both seasons having no station with a saturation lower than $\pm 50\%$.

Figure 4. Mean distribution of DIP (A, B), DIN (C, D) and Chl-a (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.

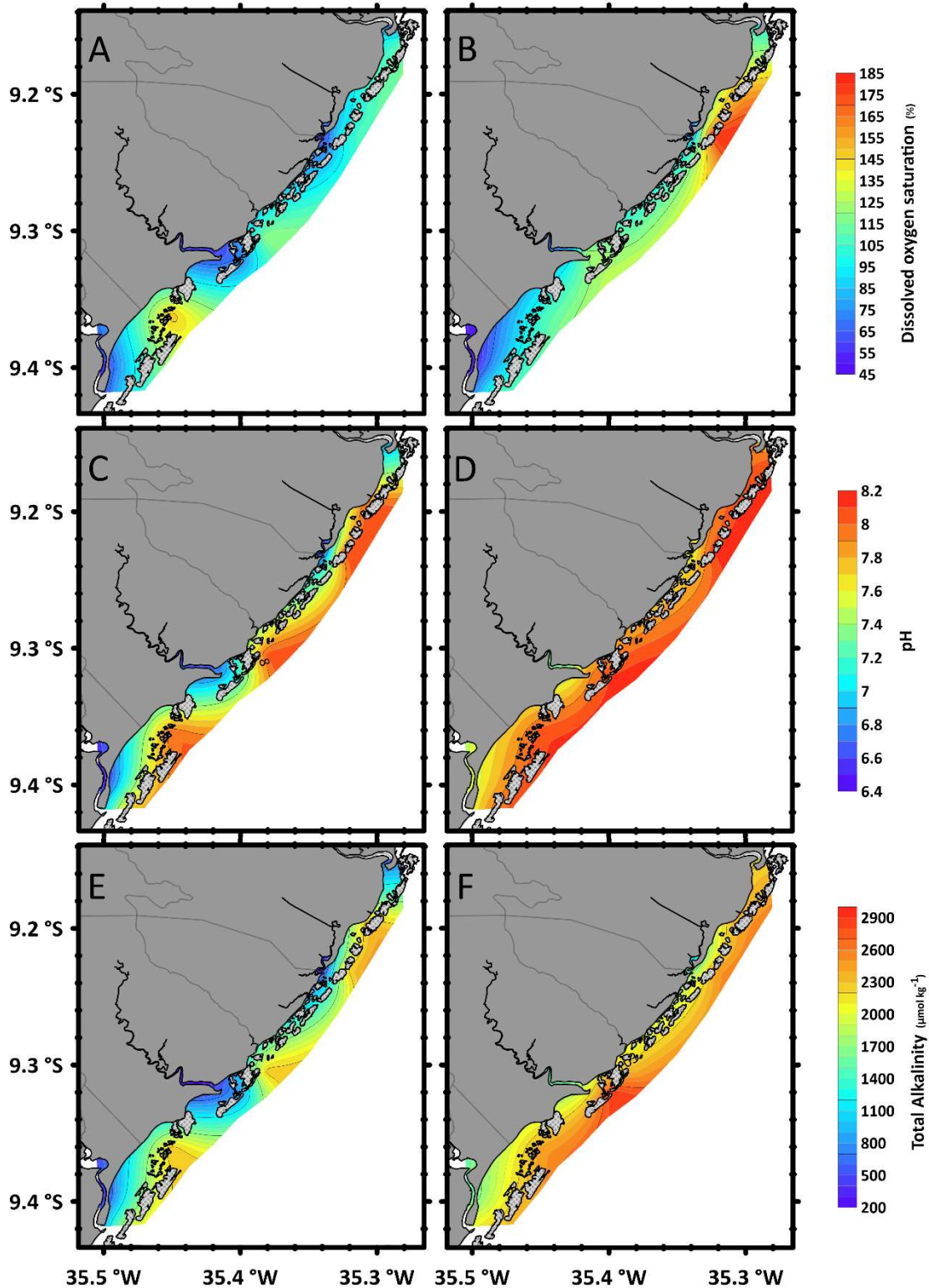


Carbonate parameters

TA distribution followed closely the salinity's displaying a positive correlation ($r \geq 0.88$; $P < 0.05$; Fig. 5), presenting a variation from $2,305.80 \pm 38.01 \mu\text{mol kg}^{-1}$ to $219.32 \pm$

83.19 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ in the rainy season, while presenting a variation from $2,895.25 \pm 803.62 \mu\text{mol kg}^{-1}$ to $1,082.40 \pm 451.88 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the dry season, with significant variation among seasons ($P < 0.05$; Table. S1). The reef stations exhibited TA between

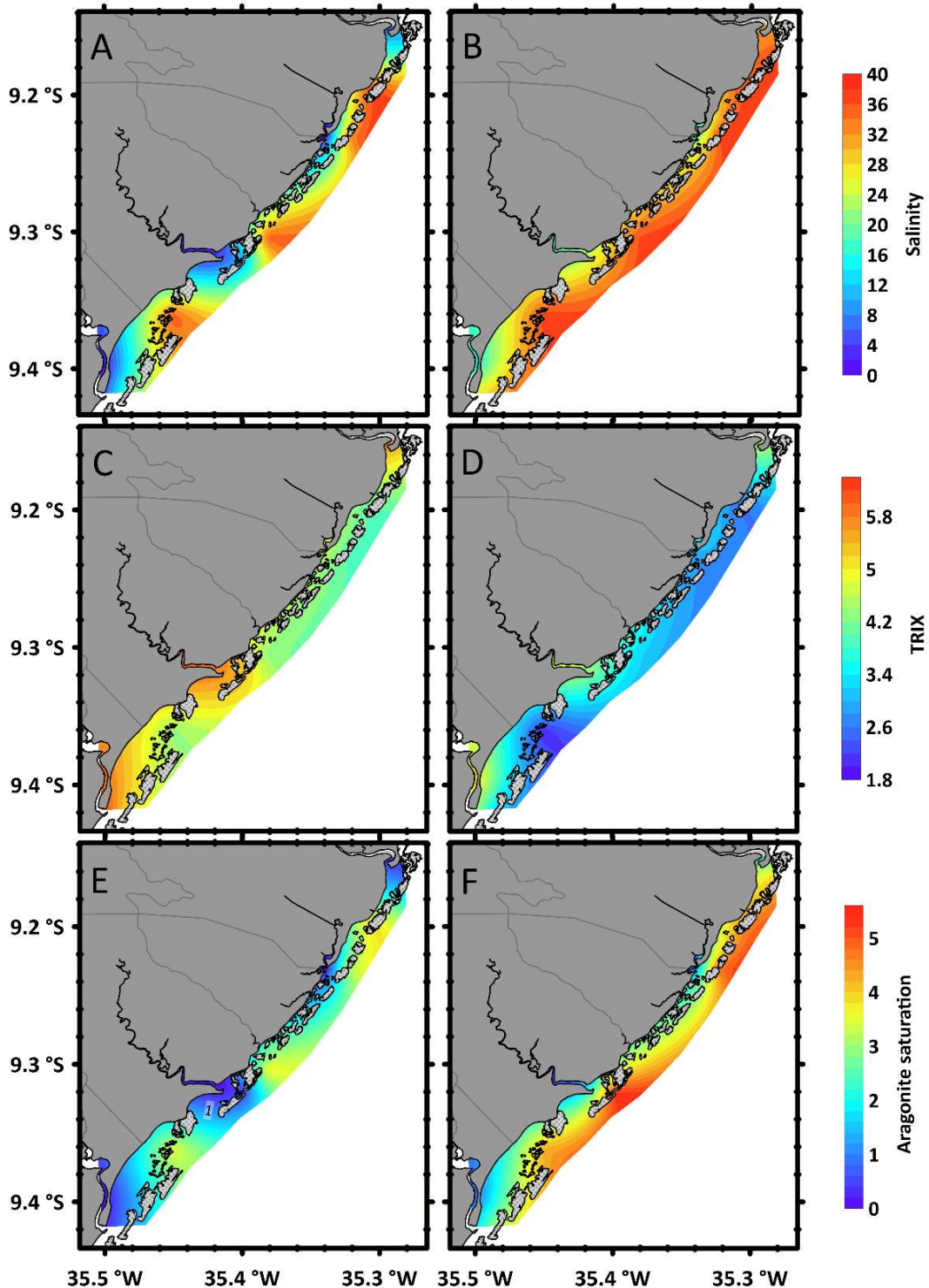
Figure 5. Mean distribution of %DO (A, B), pH (C, D) and TA (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.



$2,105 \pm 163.41 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $853.917 \pm 318.49 \mu\text{mol kg}^{-1}$ in the rainy season, while in the dry season was $2,895.25 \pm 803.62 \mu\text{mol kg}^{-1}$ and $2243.593 \pm 179.17 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Displaying a similar distribution and seasonal variation ($P < 0.05$) as TA (Table. S1), pH presented in a scale from 8.050 ± 0.031 to 6.423 ± 0.141 in the rainy season, and from 8.108 ± 0.056 to 7.335 ± 0.319 in the dry season. It also presented a positive correlation

Figure 6. Mean distribution of salinity (A, B), TRIX (C, D) and Ω_{ar} (E, F). Left and right side represent the rainy and dry season, respectively.



with salinity in both seasons ($r \geq 0.78$; $P < 0.05$; Fig. 5). In the rainy season the pH presented its lowest values in the reef stations, with MAN and CAM being the bottom two with 7.250 and 7.240 respectively.

TRIX & Ω_{ar}

The trophic state and water quality were influenced by the climate and continental influences, with a significant variation between seasons ($P < 0.05$), with the rainy season having a variation from 6.32 ± 0.6 to 4.00 ± 0.4 , and the dry season from 5.20 ± 0.6 to 2.06 ± 0.6 (Fig. 9). During both seasons, a negative correlation with Ω_{ar} ($r \leq -0.57$; $P < 0.05$; Fig. 5) and salinity ($r \leq -0.66$; $P < 0.05$, Fig. 5) were registered, but it had a positive correlation with rainfall ($r = 0.42$; $P < 0.05$, Table. S1), in the dry season. The innermost region of SAN estuary presented a bad water quality in the dry and rainy season, with a TRIX of 5.20 and 6.32 respectively. CAM and SAN were the only reef stations that presented a TRIX higher than 5, in the rainy season, with CAM displaying the highest value of 5.29.

Following TA and pH distribution (Fig. 9), with a significant seasonal variation ($P < 0.05$), Ω_{ar} presented a variation from 3.82 ± 0.5 and 0.003 ± 0.001 in the rainy season, and between 5.26 ± 1.4 and 0.68 ± 0.5 in the dry season. During the dry season all stations in the reef areas presented a supersaturated state ($\Omega_{ar} > 1$), however, in the rainy season the riverine fluxes from CAM and MAN reduced to an undersaturated state ($\Omega_{ar} < 1$).

Table 2. Table depicting the PCA results and percent of variation explained by each component.

Variables	SAL	DO	DIN	DIP	DSi	Chl-a	pH	TA	Rain
PC1 _(56.8%)	-0,418	-0,272	0,337	0,344	0,250	0,246	-0,401	-0,400	0,276
PC2 _(14%)	0,067	-0,244	0,113	0,325	0,658	-0,413	0,168	0,193	-0,387
PC3 _(8,7%)	0,147	0,565	0,555	0,165	0,055	-0,263	0,138	0,127	0,466

Discussion.

The drainage basin in the study area is influenced by nutrient inputs from agricultural activities and organic matter from domestic waste, that impact the local estuaries and the adjacent area through land runoffs, intensified in the rainy season, since their flow

rates are almost doubled (SEMARH, 2005). Consequently, we can see the accentuation in the impact that the rainfall provides to the area, with the nutrients and Chl-*a* almost doubling in the rainy season and lowering the marine influence in the area. Consequently, we can also see a worsening effect on the trophic state of the area and in the carbonate parameters equilibrium.

The river SAN is the second of the study area with the highest output of continental waters to the coastal zone and presents margins highly coated with monocultures, about an area of approximately 19,45% of the hydrographic basin (Carvalho et al., 2021), an urban area of 9.5% of the county and only 23.4% of adequate sewage (IBGE, 2010). The release of untreated sewage, which constitutes approximately 6.5% of the total flow of the river (ANA, 2017), and land runoffs, intensified by the rains, causing the eutrophication process as observed by Zhou et al. (2020). Albeit the untreated sewage represents such a low percentage of the total flow rate of the river SAN, 284.3 L s⁻¹, it is still capable of interfering in the natural process, as reflected by the TRIX values (Fig. 6), especially in the innermost stations of the estuary.

The influences of the agricultural activities are also an important source of nutrients capable of a worsening effect on the trophic status, as observed by Withers et al. (2014) and Dupas et al. (2015). Was also observed by Paulino et al. (2020) that the SAN river is contaminated with human waste, registering a high density of total coliforms that can cause coral diseases, as was also seen by Redding et al. (2013) and Wear & Thurber (2015). Furthermore, because of eutrophication, the high phytoplankton production and biomass can produce toxins to several organisms and other deleterious effects, which is a threat for the reef biodiversity, that can be intensified by the rains (Cortés & Reyes-Bonilla, 2017). Moreover, Guan et al. (2020) observed, under shifting local and global conditions, that 83% of the reefs worldwide will be affected by local stressors, driven by increase in nutrient levels.

Typically, in healthy coastal regions the Chl-*a* present a positive correlation with DO and %DO during the photosynthesis period, since with more primary production there is more oxygen available in the water (Gagne-Maynard et al., 2017). However, we observed a negative correlation between Chl-*a* and the other two parameters, indicating that there is also an important respiration rate during the remineralization process of the organic matter transported to the estuaries, imported from the land runoffs, and enhanced by the rain, as also reported by Rodrigues et al. (2020) in the

Tagus estuary in Portugal. Even though some areas present a mesotrophic to eutrophic state, the concentrations of Chl-*a* are not as near as some more impacted, and/or larger, estuaries in the region as seen by Silva et al., (2012) and Otsuka et al. (2016).

Tropical areas are typically dominated by diatoms as seen by Zhang et al. (2018) and Torres et al. (2020), and the positive correlation between Chl-*a* and DSi indicated a great abundance of diatoms in the study area. With the Redfield ratio applied, it was observed that the ratio of DIN to DIP at most reef station was ≤ 16 with a surplus of DIP. In addition to the ratio between DSi and DIP in all reef stations was ≥ 15 with an excess of DSi. Hence, it can be concluded that most of the present reef systems are DIN limited, as expected for coastal environments as could be seen by Howarth & Marino, (2006). Additionally, it was predicted by Sinha et al. (2017) that DIN input, accentuated by rainfall, will be the major contributor to the establishment of the eutrophication process in coastal areas worldwide, including the region around the study area, near the end of the century, for the “business-as-usual” scenario.

One of the consequences of estuaries with eutrophication process is the great diurnal DO variation (Santana et al., 2017). Even though the data did not show the presence of hypoxic zones, with %DO higher than 50%, this does not negate the possibility that these zones are present in the study area. Since all the sampling was done somewhat close to midday, where the photosynthesis is at its peak during the day. Furthermore, the presence of mesotrophic to eutrophic conditions (bad or poor water quality) in some stations, may indicate that this zone of hypoxia could appear in the future in the estuaries, especially in low tides where the ocean influence is diminished and in the rainy season where the continental influence is enhanced.

It is expected that in the next few decades, some of the largest augments in the nutrient input rates to coastal waters are foreseen to happen in tropical regions (Galloway et al., 2004). The development of hypoxic zones, with the augmentation of concentration of carbon dioxide (CO₂), is enough to reduce pH by more than 0.5 units, influencing the TA and to make CaCO₃ dissolution more favorable (Howarth et al., 2011). Furthermore, the eutrophication process can influence the carbonate equilibrium without the presence of a hypoxic zone since it is still augmenting the concentration of CO₂ in the water. Moreover, studies, like the ones made by Wallace et al. (2014) and Hall et al. (2020), are showing that the eutrophication process have a heavier influence

in the acidification of the coastal waters than the high concentration of CO_2 in the atmosphere. As was similarly noted by Rheuban et al. (2019) in a coastal area in the northeast of the United States of America, and Zhao et al. (2020) in the coastal waters near Hong Kong where processes of eutrophication triggered zones of hypoxia, and subsequently caused a drastic lowering in the pH of these areas.

Along with a undersaturated state of Ω_{ar} , the reef regions adjacent of the rivers MAN and CAM present a harsher environment for calcifying organisms, as seen in other studies in the tropical and subtropical zones (Joesoef et al., 2017; Gaspar et al., 2018). This perhaps is due to the conformation of the reefs around the debouchment of the river MAN, that presents a relatively high-water output, resulting in a lower pH and TA, in addition to the concentration of salts, e.g., carbonate (CO_3^{2-}), essential for the formation of CaCO_3 . We can see that those two reef stations, particularly in the rainy season, are suffering from a possible outcome of CA. These undersaturated state are happening around the globe with more frequency. As observed by Fitzner et al. (2018) in New South Wales, where they concluded that the change in the structure of the biomineral of a commercial specie of oyster was a signal of environmental acidification. In addition, according to Matear & Lenton (2018), through modelling of the future ocean using the Representative Concentration Pathway (RCP) 4.5, they were able to predict that the surface water aragonite undersaturation will nearly double and diminish by 50% the surface water appropriates for coral reefs growth. However, Albright et al. (2016) in an experiment done in the eastern Australian coast, demonstrated that if we manage to revert water chemistry closer to what it was in pre-industrial conditions, net community calcification increases. Even though it is a hard goal, it should be one that humanity could take on.

As discussed previously, the data show that the seawater circulation is the main regulator of the water quality, that in turn is highly influenced by rainfall. This is most likely due to the transport of solute, by the urban and agricultural settlements around the river basins in the study area. The reality is that the governing bodies need to take actions to prevent further implications to this important area's coastal environments. Since several studies show that extreme rainfall could increase in occurrence, intensity and periodicity around the globe (Sinha et al., 2017; Collins et al., 2019). And considering that the studied area is already losing its resilience to the processes of eutrophication and acidification, also seen by Anthony (2016), Wasson et al. (2017)

and Bélanger & Gagnon (2020), even though it is inside a marine protected area, it is highly unlikely that this region's coastal environments are going to be able to maintain its biodiversity in the next few decades if nothing is done to protect and mitigate anthropogenic damages caused to it.

Furthermore, this work is part of the long-term ecological research of the CC-MPA and will serve as base for other research efforts, such as the monitoring of the environmental health of the reefs and to feed the database used in the modelling of the trophic web of estuaries. Thus, contributing to goals of the ocean decade as a predictable ocean. In addition, it is in line with global proposals such as the goals of sustainable development, especially the SDG 13- Take urgent action to combat climate change and its impacts. (13.3 Improve education, awareness-raising and human and institutional capacity on climate change mitigation, adaptation, impact reduction and early warning) and the SDG 14- Conserve and sustainably use the oceans, seas, and marine resources for sustainable development. (14.1 By 2025, prevent and significantly reduce marine pollution of all kinds, from land-based activities, including marine debris and nutrient pollution and 14.3 Minimize and address the impacts of ocean acidification, including through enhanced scientific cooperation at all levels.).

Conclusions.

Our results suggests that the study area is suffering an eutrophication process that it is intensified by rainfall. The rain can also worsen the water quality in relation to the equilibrium of the carbonate parameters, which is also negatively affected by the eutrophication process. This can be seen by some areas, with the augmentation of the riverine fluxes intensifying the effect of eutrophication in the reef stations resulting $\Omega_{ar} < 1$, representing a mesotrophic to eutrophic state and a subsaturated state for aragonite. It could also be seen that the trophic index is an important tool for better management of protected coastal areas. In light of these conclusions, governing bodies should consider investing in monitoring programs and research efforts to better oversee and understand the development of these processes, in addition to improving the treatment of effluents influenced by agriculture and urban occupation.

Acknowledgement.

This work is part of the Long-Term Ecological Research – Brazil site PELD-CCAL (Projeto Ecológico de Longa Duração - Costa dos Corais Alagoas) funded by the

Brazilian Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel PELD/CAPES (grant number #23038.000452/2017-16) and the Research Support Foundation of the State of Alagoas – FAPEAL (grant number #60030.1564/2016). This paper is also a contribution of the DICAM project, grant CM II #23038.001423/2014-29 (CAPES).

References.

ALBRIGHT, Rebecca et al. Reversal of ocean acidification enhances net coral reef calcification. **Nature**, v. 531, n. 7594, p. 362-365, 2016.

ALVES, Gilson et al. Eutrophication and water quality in a tropical Brazilian estuary. **Journal of Coastal Research**, n. 65 (10065), p. 7-12, 2013.

ANA – Agência Nacional de Águas. 2017. SNIRH Portal. https://portal1.snirh.gov.br/arquivos/Atlas_Esgoto/Alagoas/Sistema_Atual/ (accessed 2nd october 2021).

ANTHONY, Kenneth RN. Coral reefs under climate change and ocean acidification: challenges and opportunities for management and policy. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 41, p. 59-81, 2016.

ARAÚJO, José E. et al. Negative synergistic impacts of ocean warming and acidification on the survival and proteome of the commercial sea bream, *Sparus aurata*. **Journal of sea research**, v. 139, p. 50-61, 2018.

AREND, Kristin K. et al. Seasonal and interannual effects of hypoxia on fish habitat quality in central Lake Erie. **Freshwater Biology**, v. 56, n. 2, p. 366-383, 2011.

BARTON, Alan et al. The Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: Implications for near-term ocean acidification effects. **Limnology and Oceanography**, v. 57, n. 3, p. 698-710, 2012.

BÉLANGER, David; GAGNON, Patrick. Low growth resilience of subarctic rhodoliths (*Lithothamnion glaciale*) to coastal eutrophication. **Marine Ecology Progress Series**, v. 642, p. 117-132, 2020.

BORGES, Alberto V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean?. **Estuaries**, v. 28, n. 1, p. 3-27, 2005.

BOWER, Carol E.; HOLM-HANSEN, Thomas. A salicylate–hypochlorite method for determining ammonia in seawater. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 37, n. 5, p. 794-798, 1980.

BRAGA, Elisabete S. et al. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System–Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 165-173, 2000.

CAI, Wei-Jun et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. **Nature geoscience**, v. 4, n. 11, p. 766-770, 2011.

CARVALHO, N et al. Análise espaço-temporal da influência do uso e cobertura do solo de bacias hidrográficas sobre a APA costa dos corais. 3rd Edition MAPBIOMAS award, 2021. <https://mapbiomas.org/premio> (accessed 30 september 2021).

COLLINS, M et al. Extremes, Abrupt Changes and Managing Risk. **IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate**. In press, 2019.

COMEAU, Steeve et al. Impact of aragonite saturation state changes on migratory pteropods. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 279, n. 1729, p. 732-738, 2012.

CORREIA, Monica Dorigo. Scleractinian corals (Cnidaria: Anthozoa) from reef ecosystems on the Alagoas coast, Brazil. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 91, n. 3, p. 659-668, 2011.

CORTÉS, Jorge; REYES-BONILLA, Héctor. Human influences on Eastern Tropical Pacific coral communities and coral reefs. In: **Coral reefs of the eastern tropical Pacific**. Springer, Dordrecht, 2017. p. 549-563.

DICKSON, A. G.; MILLERO, Frank J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 34, n. 10, p. 1733-1743, 1987.

DICKSON, Andrew Gilmore; SABINE, Christopher L.; CHRISTIAN, James Robert. **Guide to best practices for ocean CO₂ measurements**. North Pacific Marine Science Organization, 2007.

DUPAS, Rémi et al. Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 396-407, 2015.

FEELY, Richard A. et al. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. **Science**, v. 305, n. 5682, p. 362-366, 2004.

FITZER, Susan C. et al. Coastal acidification impacts on shell mineral structure of bivalve mollusks. **Ecology and evolution**, v. 8, n. 17, p. 8973-8984, 2018.

GAGNE-MAYNARD, William C. et al. Evaluation of primary production in the lower Amazon River based on a dissolved oxygen stable isotopic mass balance. **Frontiers in Marine Science**, v. 4, p. 26, 2017.

GALLOWAY, James N. et al. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, n. 2, p. 153-226, 2004.

GARCÍA-ROBLEDÓ, Emilio; CORZO, Alfonso; PAPASPYROU, Sokratis. A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes. **Marine Chemistry**, v. 162, p. 30-36, 2014.

GASPAR, Felipe Lima et al. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 66, p. 115-130, 2018.

GRASSHOFF, P. Methods of seawater analysis. **Verlag Chemie. FRG**, v. 419, p. 61-72, 1983.

GUAN, Yi et al. Vulnerability of global coral reef habitat suitability to ocean warming, acidification and eutrophication. **Global Change Biology**, v. 26, n. 10, p. 5646-5660, 2020.

HALL, Emily R. et al. Acidification in the US Southeast: causes, potential consequences and the role of the Southeast Ocean and Coastal Acidification Network. **Frontiers in Marine Science**, v. 7, p. 548, 2020.

HARRIS, Katherine E.; DEGRANDPRE, Michael D.; HALES, Burke. Aragonite saturation state dynamics in a coastal upwelling zone. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 11, p. 2720-2725, 2013.

HOWARTH, Robert W.; MARINO, Roxanne. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. **Limnology and oceanography**, v. 51, n. 1part2, p. 364-376, 2006.

HOWARTH, Robert et al. Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 18-26, 2011.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010; 2020. Pesquisa Cidades. <https://cidades.ibge.gov.br/> (accessed 12 august 2021).

INSTITUTE OF OCEANOGRAPHIC SCIENCES (GB).; UNESCO. **International oceanographic tables**. UNESCO, 1973.

JOESOE, Andrew et al. Seasonal variability of the inorganic carbon system in a large coastal plain estuary. **Biogeosciences**, v. 14, n. 21, p. 4949-4963, 2017.

LARUELLE, Goulven G. et al. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 15, 2010.

LEÃO, Zelinda MAN et al. Brazilian coral reefs in a period of global change: A synthesis. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, p. 97-116, 2016.

LEHTINIEMI, Maiju; ENGSTRÖM-ÖST, Jonna; VIITASALO, Markku. Turbidity decreases anti-predator behaviour in pike larvae, *Esox lucius*. **Environmental Biology of Fishes**, v. 73, n. 1, p. 1-8, 2005.

Lins, APGD. 2017. Turismo e meio ambiente: o esgotamento sanitário no município de Maragogi, Alagoas. Dissertation/Universidade Federal de Alagoas. 211.

MATEAR, Richard J.; LENTON, Andrew. Carbon–climate feedbacks accelerate ocean acidification. **Biogeosciences**, v. 15, n. 6, p. 1721-1732, 2018.

MEHRBACH, Carl et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure 1. **Limnology and oceanography**, v. 18, n. 6, p. 897-907, 1973.

MOURÃO, Francianne Vieira et al. Water quality and eutrophication in the Curuçá estuary in northern Brazil. **Regional Studies in Marine Science**, v. 39, p. 101450, 2020.

NICHOLLS, Robert J. et al. Coastal systems and low-lying areas. 2007.

NORIEGA, Carlos et al. Spatial and temporal variability of CO₂ fluxes in tropical estuarine systems near areas of high population density in Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 15, n. 4, p. 619-630, 2015.

OPPENHEIMER, M. et al. Ipcc special report on the ocean and cryosphere in a changing climate. 2019.

OTSUKA, Amanda Y. et al. Dynamics of chlorophyll a and oceanographic parameters in the coastal zone: Barra das Jangadas-Pernambuco, Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 32, n. 3, p. 490-499, 2016.

PAULINO, Gustavo Vasconcelos Bastos et al. Bacterial community and environmental factors associated to rivers runoff and their possible impacts on coral reef conservation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, p. 111233, 2020.

PMACC – Plano de Manejo APA Costa dos Corais. 2013. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade.

REDDING, Jamey E. et al. Link between sewage-derived nitrogen pollution and coral disease severity in Guam. **Marine pollution bulletin**, v. 73, n. 1, p. 57-63, 2013.

RHEUBAN, Jennie E. et al. Quantifying the effects of nutrient enrichment and freshwater mixing on coastal ocean acidification. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 124, n. 12, p. 9085-9100, 2019.

RODRIGUES, Marta et al. Temporal assessment of the water quality along an urban estuary (Tagus estuary, Portugal). **Marine Chemistry**, v. 223, p. 103824, 2020.

SALE, Peter F. et al. Transforming management of tropical coastal seas to cope with challenges of the 21st century. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 1, p. 8-23, 2014.

SALAS, Fuensanta et al. Applicability of the trophic index TRIX in two transitional ecosystems: the Mar Menor lagoon (Spain) and the Mondego estuary (Portugal). **ICES Journal of Marine Science**, v. 65, n. 8, p. 1442-1448, 2008.

SANTANA, Rafael et al. Continuous monitoring reveals drivers of dissolved oxygen variability in a small California estuary. **Estuaries and coasts**, v. 41, n. 1, p. 99-113, 2018.

SCOR-UNESCO, WG17. Determination of photosynthetic pigments. **Determination of Photosynthetic Pigments in Sea-water**, p. 9-18, 1966.

SEMARHN – Secretaria Executiva de Meio Ambiente, Recursos Hídricos e Naturais de Alagoas. 2005. Balanço de disponibilidade x demanda de recursos hídricos na região hidrográfica litoral norte. Relatório. 1-30. <http://www.semarh.al.gov.br/> (accessed 11 september 2021).

SILVA, Maria Aparecida Macêdo et al. Dissolved inorganic nutrients and chlorophyll a in an estuary receiving sewage treatment plant effluents: Cachoeira River estuary (NE Brazil). **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 7, p. 5387-5399, 2013.

SINHA, Eva; MICHALAK, A. M.; BALAJI, Venkatramani. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. **Science**, v. 357, n. 6349, p. 405-408, 2017.

STRICKLAND, John Douglas Hipwell; PARSONS, Timothy Richard. A practical handbook of seawater analysis. 1972.

TORRES, Rodrigo et al. Freshwater runoff effects on the production of biogenic silicate and chlorophyll-a in western Patagonia archipelago (50–51° S). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 241, p. 106597, 2020.

UNEP, DTU. UNEP DTU Clean Development Mechanism/Joint Implementation Pipeline Analysis and Database. United Nations Environment Program (UNEP) and Danish Technical University (DTU). 2016.

VOLLENWEIDER, R. A. et al. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic Sea: proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index. **Environmetrics: The official journal of the International Environmetrics Society**, v. 9, n. 3, p. 329-357, 1998.

WALLACE, Ryan B. et al. Coastal Ocean acidification: The other eutrophication problem. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 148, p. 1-13, 2014.

WASSON, Kerstin et al. Eutrophication decreases salt marsh resilience through proliferation of algal mats. **Biological Conservation**, v. 212, p. 1-11, 2017.

WEAR, Stephanie L.; THURBER, Rebecca Vega. Sewage pollution: mitigation is key for coral reef stewardship. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1355, 2015.

WINKLER, Ludwig Wilhelm. Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 21, n. 2, p. 2843-2854, 1888.

WITHERS, Paul JA et al. Agriculture and eutrophication: where do we go from here?. **Sustainability**, v. 6, n. 9, p. 5853-5875, 2014.

ZHANG, Yuanzhi et al. Monitoring of chlorophyll-a and sea surface silicate concentrations in the south part of Cheju island in the East China sea using MODIS data. **International journal of applied earth observation and geoinformation**, v. 67, p. 173-178, 2018.

ZEEBE, Richard E. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. **Annual review of earth and planetary sciences**, v. 40, p. 141-165, 2012.

ZHAO, Yangyang et al. Dynamics of inorganic carbon and pH in a large subtropical continental shelf system: Interaction between eutrophication, hypoxia, and ocean acidification. **Limnology and Oceanography**, v. 65, n. 6, p. 1359-1379, 2020.

ZHOU, Yun et al. Eutrophication control strategies for highly anthropogenic influenced coastal waters. **Science of the Total Environment**, v. 705, p. 135760, 2020.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi possível cumprir com os objetivos de observar como se encontra o equilíbrio dos parâmetros do carbono inorgânico e as condições tróficas através do índice trófico (TRIX), na região estudada. Além de poder notar possíveis interações entre o estado trófico e o equilíbrio do sistema carbonato.

A eutrofização e a acidificação costeiras são dois processos importantes que podem ter consequências fortes e estão ocorrendo com mais frequência nas zonas costeiras. Com base nos dados adquiridos, pode-se concluir que a região de estudo se encontra impactada por influências antrópicas e vem sofrendo processos de eutrofização, tendo em vista valores de TRIX que caracterizaram alguns pontos de coleta com ambientes de condições mesotróficas para eutróficas ($\text{TRIX} > 5$). Além de exibir algumas estações recifais apresentando insaturação de aragonita ($\Omega_{\text{ar}} < 1$), no período chuvoso quando a influência continental é mais forte nos recifes. Os resultados também indicam que a chuva pode ter um efeito agravante na qualidade da água aumentando o escoamento de produtos das atividades antrópicas, tanto em relação ao sistema carbonático quanto ao processo de eutrofização. Juntamente, os valores de TRIX e Ω_{ar} apresentaram correlações negativas em ambos os períodos, indicando uma possível influência negativa do estado trófico em relação ao equilíbrio do sistema carbonato.

Diante dessas conclusões, os órgãos de governo devem considerar investir em programas de monitoramento para melhor acompanhar o desenvolvimento desses processos, além de melhorar o tratamento dos efluentes influenciados pela agricultura e ocupação urbana. Essas ações devem nos dar uma chance melhor de desacelerar, ou mesmo parar completamente, os processos de eutrofização e acidificação costeiras na região. Também é recomendado aumentar o número de estações meteorológicas, para melhor monitoramento dos parâmetros climáticos que são os maiores aceleradores dos impactos antrópicos nesses processos.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, X. et al. Anthropogenic nutrients and eutrophication in multiple land use watersheds: Best management practices and policies for the protection of water resources. **Land Use Policy**, v. 69, p. 1-11, 2017.
- ALVES, Gilson et al. Eutrophication and water quality in a tropical Brazilian estuary. **Journal of Coastal Research**, v. 65, n. sp1, p. 7-13, 2013.
- ARAUJO, Moacyr et al. Nutrient input and CO₂ flux of a Tropical Coastal Fluvial System with high population density in the Northeast Region of Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 1, p. 362-375, 2013.
- BARCELLOS, Diego et al. Phosphorus enriched effluents increase eutrophication risks for mangrove systems in northeastern Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 142, p. 58-63, 2019.
- BERNINI, Elaine et al. Chemical composition of sediments and leaves of mangrove species at the São Mateus river estuary, Espírito Santo State, Brazil. **Brazilian Journal of Botany**, v. 29, n. 4, p. 689-699, 2006.
- BINDOFF, Nathaniel L. et al. Observations: oceanic climate change and sea level. 2007.
- BINDOFF, Nathaniel L. et al. Changing ocean, marine ecosystems, and dependent communities. **IPCC special report on the ocean and cryosphere in a changing climate**, p. 477-587, 2019.
- BOONZAIER, Lisa; PAULY, Daniel. Marine protection targets: an updated assessment of global progress. **Oryx**, v. 50, n. 1, p. 27-35, 2016.
- BORGES, Alberto V. Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO₂ fluxes in the coastal ocean?. **Estuaries**, v. 28, n. 1, p. 3-27, 2005.
- BORGES, Alberto V.; GYPENSB, Nathalie. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than ocean acidification. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 1, p. 346-353, 2010.
- BORGES, Alberto V. Present day carbon dioxide fluxes in the coastal ocean and possible feedbacks under global change. In: **Oceans and the atmospheric carbon content**. Springer, Dordrecht, 2011. p. 47-77.
- BRANDINI, Frederico. Marine biodiversity and sustainability of fishing resources in Brazil: a case study of the coast of Paraná state. **Regional environmental change**, v. 14, n. 6, p. 2127-2137, 2014.
- CAI, Wei-Jun; WANG, Yongchen; HODSON, Robert E. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 3, p. 473-483, 1998.

CAI, Wei-Jun; WANG, Yongchen. The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 4, p. 657-668, 1998.

CAI, Wei-Jun; DAI, Minhan; WANG, Yongchen. Air-sea exchange of carbon dioxide in ocean margins: A province-based synthesis. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 12, 2006.

CAI, Wei-Jun et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. **Nature geoscience**, v. 4, n. 11, p. 766, 2011.

CAI, Wei-Jun. Estuarine and coastal ocean carbon paradox: CO₂ sinks or sites of terrestrial carbon incineration?. **Annual review of marine science**, v. 3, p. 123-145, 2011.

CALDEIRA, Ken; WICKETT, Michael E. Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH. **Nature**, v. 425, n. 6956, p. 365, 2003.

CHEN, Chen-Tung Arthur. Exchanges of carbon in the coastal seas. **The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World**, v. 62, p. 341, 2004.

CHEN, C.-TA et al. Review article" Air-sea exchanges of CO₂ in world's coastal seas". **Biogeosciences Discussions**, v. 10, p. 5041-5105, 2013.

COLE, Jonathan J. et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, v. 10, n. 1, p. 172-185, 2007.

COSTA, Bruno VM DA et al. Distribution and origin of sedimentary organic matter in an eutrophic estuary: Pina Sound–NE Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 93, 2021.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes; BOTTINO, Flávia; DO CARMO CALIJURI, Maria. Land use influence on eutrophication-related water variables: case study of tropical rivers with different degrees of anthropogenic interference. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 22, n. 1, p. 35-45, 2010.

DAI, Minhan et al. Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean: an updated global synthesis. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 4, n. 2, p. 170-178, 2012.

DALE, Andrew W.; PREGO, Ricardo. Net autotrophy and heterotrophy in the Póveda Ria upwelling system (NW Iberian margin). **Ciencias Marinas**, v. 31, n. 1B, p. 213-220, 2005.

DAVIDSON, Keith et al. Anthropogenic nutrients and harmful algae in coastal waters. **Journal of environmental management**, v. 146, p. 206-216, 2014.

DIAZ, Robert J.; ROSENBERG, Rutger. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. **Science**, v. 321, n. 5891, p. 926-929, 2008.

DICKSON, Andrew G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 28, n. 6, p. 609-623, 1981.

DICKSON, Andrew Gilmore; SABINE, Christopher L.; CHRISTIAN, James Robert. **Guide to best practices for ocean CO₂ measurements**. North Pacific Marine Science Organization, 2007.

DOE. **Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water**. 1994.

DICKSON, A. G.; MILLERO, Frank J. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 34, n. 10, p. 1733-1743, 1987.

DONEY, Scott C. et al. Surface-ocean CO₂ variability and vulnerability. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 8-10, p. 504-511, 2009.

EDMOND, John M. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration. In: **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**. Elsevier, 1970. p. 737-750.

FEELY, Richard A.; DONEY, Scott C.; COOLEY, Sarah R. Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. **Oceanography**, v. 22, n. 4, p. 36-47, 2009.

FEELY, Richard A. et al. The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 88, n. 4, p. 442-449, 2010.

DE J. FLORES MONTES, M. et al. The trophic status of an urban estuarine complex in Northeast Brazil. **Journal of Coastal Research**, p. 408-411, 2011.

GASPAR, Felipe Lima et al. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 66, n. 1, p. 115-130, 2018.

GATTUSO, Jean-Pierre; HANSSON, Lina (Ed.). **Ocean acidification**. Oxford University Press, 2011.

GLIBERT, Patricia M. et al. Eutrophication. **Oceanography**, v. 18, n. 2, p. 198, 2005.

GONZALEZ, J.-L. et al. Role of particle sorption properties in the behavior and speciation of trace metals in macrotidal estuaries: The cadmium example. In: **Estuaries**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 265-301.

GRASSHOFF, P. Methods of seawater analysis. Verlag Chemie. **FRG**, v. 419, p. 61-72, 1983.

GUENTHER, Mariana et al. Eutrophication effects on phytoplankton size-fractionated biomass and production at a tropical estuary. **Marine pollution bulletin**, v. 91, n. 2, p. 537-547, 2015.

HALPERN, Benjamin S. et al. Spatial and temporal changes in cumulative human impacts on the world's ocean. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2015.

HEISLER, John et al. Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. **Harmful algae**, v. 8, n. 1, p. 3-13, 2008.

HOWARTH, Robert et al. Coupled biogeochemical cycles: eutrophication and hypoxia in temperate estuaries and coastal marine ecosystems. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 18-26, 2011.

HU, Xinping et al. Effects of eutrophication and benthic respiration on water column carbonate chemistry in a traditional hypoxic zone in the Northern Gulf of Mexico. **Marine Chemistry**, v. 194, p. 33-42, 2017.

HUNT, C. W.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D. Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO₂ in New England and New Brunswick rivers. **Biogeosciences**, v. 8, n. 10, p. 3069-3076, 2011.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Mudança do clima 2007: a Base das Ciências Físicas. 10^a sessão do Grupo de Trabalho I do IPCC, Paris, 25p.

KIM, Hyun-Cheol; LEE, Kitack; CHOI, Wonyong. Contribution of phytoplankton and bacterial cells to the measured alkalinity of seawater. **Limnology and oceanography**, v. 51, n. 1, p. 331-338, 2006.

KIM, Hyun-Cheol; LEE, Kitack. Significant contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. **Geophysical research letters**, v. 36, n. 20, 2009.

KO, Young Ho et al. Organic alkalinity produced by phytoplankton and its effect on the computation of ocean carbon parameters. **Limnology and Oceanography**, v. 61, n. 4, p. 1462-1471, 2016.

LARUELLE, Goulven G. et al. Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 15, 2010.

LANGDON, Chris; ATKINSON, M. J. Effect of elevated pCO₂ on photosynthesis and calcification of corals and interactions with seasonal change in temperature/irradiance and nutrient enrichment. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 110, n. C9, 2005.

LE QUÉRÉ, Corinne et al. Global carbon budget 2013. **Earth System Science Data**, v. 6, n. 1, p. 235-263, 2014.

LE QUÉRÉ, Corinne et al. Global carbon budget 2017. **Earth System Science Data Discussions**, p. 1-79, 2017.

LEÃO, Zelinda MAN et al. Brazilian coral reefs in a period of global change: A synthesis. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, p. 97-116, 2016.

LEIP, Adrian et al. Impacts of European livestock production: nitrogen, sulphur, phosphorus and greenhouse gas emissions, land-use, water eutrophication and biodiversity. **Environmental Research Letters**, v. 10, n. 11, p. 115004, 2015.

LUBCHENCO, Jane; GRORUD-COLVERT, Kirsten. Making waves: The science and politics of ocean protection. **Science**, v. 350, n. 6259, p. 382-383, 2015.

MILLERO, Frank J. The marine inorganic carbon cycle. **Chemical reviews**, v. 107, n. 2, p. 308-341, 2007.

MIRANDA, Luiz Bruner de; CASTRO FILHO, Belmiro Mendes de; KJERFVE, Bjorn. **Princípios de oceanografia física de estuários**. 2002.

MOURÃO, Francianne Vieira et al. Water quality and eutrophication in the Curuçá estuary in northern Brazil. **Regional Studies in Marine Science**, v. 39, p. 101450, 2020.

NOAA.: NOAA's National Ocean Service: CO₂, 2021.

NOAA.: NOAA's National Ocean Service: Estuaries, 2005.

NORIEGA, Carlos; ARAUJO, Moacyr. Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil. **Scientific reports**, v. 4, p. 6164, 2014.

NORIEGA, Carlos et al. Spatial and temporal variability of CO₂ fluxes in tropical estuarine systems near areas of high population density in Brazil. **Regional Environmental Change**, v. 15, n. 4, p. 619-630, 2015.

PACHAURI, Rajendra K. et al. **Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. IPCC, 2014.

PAULO, J. G. et al. Allochthonous and autochthonous organic matter in an urban tropical estuarine area of northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, p. 1798-1801, 2011.

PEARSON, TH al. Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. **Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.**, v. 16, p. 229-311, 1978.

PINTO-COELHO, R. M.; HAVENS, Karl. Crise nas águas. **Educação, ciência e governança, juntas, evitando conflitos gerados por escassez e perda de qualidade das águas**. Recóleo Editora, Belo Horizonte, (MG), 2015.

PMACC – Plano de Manejo APA Costa dos Corais. 2021. Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade.

RODRÍGUEZ-GALLEGO, Lorena et al. Effects of land use changes on eutrophication indicators in five coastal lagoons of the Southwestern Atlantic Ocean. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 188, p. 116-126, 2017.

SABINE, Christopher L. et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. **science**, v. 305, n. 5682, p. 367-371, 2004.

SALAS, Fuensanta et al. Applicability of the trophic index TRIX in two transitional ecosystems: the Mar Menor lagoon (Spain) and the Mondego estuary (Portugal). **ICES Journal of Marine Science**, v. 65, n. 8, p. 1442-1448, 2008.

SCHNEIDER, Susanne C. et al. Littoral eutrophication indicators are more closely related to nearshore land use than to water nutrient concentrations: A critical evaluation of stressor-response relationships. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141193, 2020.

STRICKLAND, John DH; PARSONS, Timothy Richard. A practical handbook of seawater analysis. 1972.

The Elder Scroll: Skyrim. Bethesda Softworks, 2011.

ULFSBO, Adam et al. Modelling organic alkalinity in the Baltic Sea using a Humic-Pitzer approach. **Marine Chemistry**, v. 168, p. 18-26, 2015.

VAN BEUSEKOM, Justus EE. Eutrophication. In: **Handbook on Marine Environment Protection**. Springer, Cham, 2018. p. 429-445.

VOLLENWEIDER, R. A. et al. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic Sea: proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality index. **Environmetrics: The official journal of the International Environmetrics Society**, v. 9, n. 3, p. 329-357, 1998.

WANG, Zhaohui Aleck; CAI, Wei-Jun. Carbon dioxide degassing and inorganic carbon export from a marsh-dominated estuary (the Duplin River): A marsh CO₂ pump. **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 2, p. 341-354, 2004.

WHITE, D. L.; PORTER, D. E.; LEWITUS, A. J. Spatial and temporal analyses of water quality and phytoplankton biomass in an urbanized versus a relatively pristine salt marsh estuary. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 298, n. 2, p. 255-273, 2004.

WOLF-GLADROW, Dieter A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1-2, p. 287-300, 2007.

YANG, Bo; BYRNE, Robert H.; LINDEMUTH, Michael. Contributions of organic alkalinity to total alkalinity in coastal waters: A spectrophotometric approach. **Marine Chemistry**, v. 176, p. 199-207, 2015.

ZEEBE, Richard E.; WOLF-GLADROW, Dieter. **CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes**. Gulf Professional Publishing, 2001.

ZEEBE, Richard E. History of seawater carbonate chemistry, atmospheric CO₂, and ocean acidification. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 40, p. 141-165, 2012.

APÊNDICE A – TABELA S1

Tabela S1. Valores médios sazonais ($\pm$ desvio padrão) dos parâmetros analisados. Para todas as estações em cada área do estuário (01 - mais interna; 02 - foz; 03 - recifes) de todos os rios do estudo: Santo Antônio Grande (SAN), Camaragibe (CAM), Tatuamunha (TAT) e Manguaba (MAN). E estações intermediárias localizadas entre todos os rios (CAM/SAN, TAT/CAM e MAN/TAT).

Rainy season										
Station	Temperature	Salinity	DO	DIN	DIP	DSi	Chl- <i>a</i>	pH	TA	Rain
SAN 01	25.3±0.2	0.84±0.40	3.20±0.89	7.87±4.14	1.88±0.80	94.22±56.92	1.87±1.30	6.423±0.141	354.700±99.406	109.7±40.6
SAN 02	25.7±0.3	4.09±4.27	3.34±0.49	7.16±3.55	1.37±0.67	107.58±66.91	6.66±3.84	6.908±0.293	839.267±287.599	109.7±40.6
SAN 03	26.7±0.6	18.82±4.90	4.64±0.24	2.79±2.07	0.36±0.03	54.21±32.60	1.42±0.59	7.695±0.053	1890.700±349.122	109.7±40.6
CAM/SAN	27.4±0.8	35.51±0.42	6.77±4.02	2.54±2.59	0.21±0.09	6.17±3.87	0.94±0.90	7.990±0.072	2305.167±43.293	109.7±40.6
CAM 01	25.7±0.5	0.78±0.36	3.09±0.72	5.19±0.70	0.82±0.54	27.10±28.40	5.72±1.55	6.592±0.427	219.450±42.819	109.7±40.6
CAM 02	25.7±0.4	3.89±2.92	3.32±1.24	3.76±1.97	0.62±0.08	28.18±20.94	6.04±4.34	6.728±0.078	511.933±87.027	109.7±40.6
CAM 03	26.4±0.7	10.92±10.05	3.82±1.10	2.35±1.09	0.38±0.10	23.00±17.18	4.62±5.40	7.240±0.423	853.917±318.494	109.7±40.6
TAT/CAM	27.4±0.7	34.90±0.50	5.45±0.49	1.42±1.91	0.18±0.07	8.77±1.68	1.52±1.62	8.039±0.013	2257.650±29.358	109.7±40.6
TAT 01	26.0±0.2	0.74±0.33	3.66±1.43	3.84±3.27	0.38±0.13	24.60±10.07	1.77±2.41	6.492±0.218	219.317±83.193	109.7±40.6
TAT 02	26.4±0.4	1.52±0.53	3.21±0.28	2.16±2.30	0.25±0.07	44.57±26.67	2.50±3.58	6.628±0.244	332.333±83.255	109.7±40.6
TAT 03	27.4±0.5	30.86±2.48	4.60±0.71	2.95±2.50	0.07±0.05	16.13±7.85	0.68±0.38	7.997±0.022	2105.000±163.413	109.7±40.6
MAN/TAT	27.7±0.3	36.66±0.99	4.65±1.41	1.88±1.90	0.10±0.11	11.70±4.89	0.72±0.27	8.050±0.030	2305.800±38.013	109.7±40.6
MAN 01	25.4±0.7	6.76±10.87	3.31±1.06	3.85±2.09	0.99±0.57	62.95±27.80	5.23±4.99	6.904±0.342	592.550±580.492	109.7±40.6
MAN 02	25.4±0.6	8.59±13.87	4.73±2.35	2.35±2.16	1.24±1.00	54.69±9.17	5.78±5.80	6.960±0.688	753.717±717.995	109.7±40.6
MAN 03	26.4±0.6	14.04±11.42	5.86±0.80	1.71±1.74	0.49±0.34	61.10±48.71	1.28±1.17	7.250±0.690	1102.667±667.823	109.7±40.6
Dry season										
Station	Temperature	Salinity	DO	DIN	DIP	DSi	Chl- <i>a</i>	pH	TA	Rain
SAN 01	29.5±0.3	14.65±11.07	2.25±1.62	3.05±1.35	1.07±0.49	144.54±58.25	2.16±2.10	7.496±0.236	1562.050±748.931	23.1±26
SAN 02	29.4±0.4	25.39±8.50	3.11±1.39	1.51±1.35	0.93±0.54	86.01±65.15	0.95±1.04	7.556±0.421	2055.633±335.814	23.1±26
SAN 03	29.6±0.8	31.12±7.08	4.67±1.45	0.35±0.51	0.49±0.41	43.58±57.43	0.24±0.32	7.960±0.088	2243.593±179.168	23.1±26
CAM/SAN	29.4±1.1	37.25±0.57	4.55±0.28	0.11±0.14	0.09±0.03	5.15±4.48	0.16±0.27	8.055±0.016	2439.017±21.796	23.1±26
CAM 01	30.5±1.2	18.25±7.50	3.62±0.40	2.77±4.13	0.60±0.14	110.57±54.26	1.77±0.77	7.335±0.319	1559.133±338.098	23.1±26
CAM 02	29.6±1.2	24.27±7.39	5.62±2.91	1.67±2.59	0.38±0.12	71.27±77.82	0.74±0.19	7.820±0.060	1953.800±303.227	23.1±26
CAM 03	30.3±1.2	31.62±6.44	5.35±1.53	0.87±1.32	0.31±0.13	41.65±46.37	0.61±0.68	8.108±0.056	2895.250±803.619	23.1±26
TAT/CAM	29.8±1.0	36.41±0.54	5.09±0.44	0.79±0.88	0.13±0.02	4.89±2.37	0.17±0.18	8.042±0.036	2374.100±15.097	23.1±26
TAT 01	32.3±2.5	16.93±14.51	2.88±1.76	0.81±1.16	0.37±0.47	74.18±53.52	0.78±0.76	7.582±0.192	1082.400±451.877	23.1±26
TAT 02	31.5±0.9	20.71±14.80	3.38±2.17	0.59±0.82	0.25±0.32	62.26±47.28	0.41±0.57	7.516±0.239	1654.733±860.028	23.1±26
TAT 03	31.0±2.1	36.07±1.09	7.58±2.80	0.21±0.16	0.08	7.17±5.70	0.24±0.21	8.096±0.029	2373.217±51.930	23.1±26
MAN/TAT	30.2±1.6	35.80±1.47	6.47±1.30	0.10±0.06	0.11±0.07	15.30±8.86	0.15±0.16	8.079±0.008	2378.683±1.670	23.1±26

MAN 01	30.4±1.9	28.13±7.93	4.29±0.13	2.80±3.93	0.32±0.10	61.61±53.13	0.62±0.28	7.687±0.257	2054.450±306.515	23.1±26
MAN 02	29.7±1.2	32.04±5.14	4.80±0.49	1.47±1.87	0.29±0.06	35.73±30.74	0.81±0.38	7.908±0.068	2192.883±191.285	23.1±26
MAN 03	30.0±1.2	34.43±2.58	5.03±0.50	1±1.06	0.19±0.01	18.73±15.37	0.44±0.30	8.042±0.036	2358.600±29.745	23.1±26