



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS EM ÁGUA,
SEDIMENTO E OSTRAS DO COMPLEXO ESTUARINO DA BAÍA DE
PARANAGUÁ (PARANÁ – BRASIL)

Oc. Gabriela Martinhão Ignácio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Fillmann

Rio Grande
Março de 2007

"Algún día en cualquier parte, en cualquier lugar indefectiblemente te encontrarás a ti mismo, y ésa, sólo ésa, puede ser la más feliz o la más amarga de tus horas."

Pablo Neruda

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Gilberto Fillmann, pelo ensinamento, confiança e paciência nestes dois anos.

Ao Cenpes/Petrobrás que equipou o Laboratório através do projeto “Ampliação e Capacitação do Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos da FURG para análise de hidrocarbonetos em amostras ambientais”.

Aos membros da banca, Dr^a. Eleine Francioni de Abreu Lima, Dr^a. Maria Isabel Machado e MSc. Bianca Hartwig Seyffert, pelas contribuições.

Ao Prof. Gilberto Griep e Dr^a. Maria Isabel Machado pela oportunidade de participar do PRH-027 e aprender um pouco sobre o mundo do petróleo, além do apoio financeiro da ANP.

À Prof. Dr^a. Eunice da Costa Machado, do Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná, pelo apoio logístico durante as coletas e todo o pessoal pela ajuda nas coletas (Liziane, Juliane, Fabian, Júnior, Birigüi, Nilva e Liciane).

À Prof. Dr^a. Mônica Wallner-Kersanach, pela utilização do equipamento CHNS para as análises de carbono orgânico.

A todos os colegas do CONECO pelos bons momentos, amizade e infindáveis cafés-da-tarde... em especial à Bianca H. Seyffert pela amizade, alegria e imensa ajuda durante todo o trabalho e por ser minha “co-orientadora informal”; Melissa Oliveira, pela ajuda e bom-humor contagiante; Renato S. Koike, o “Mississippi”, pelas longas conversas e ajudas durante esses dois anos; Cláudia Bonow, pelas conversas e risadas; Michelle Pieroni, pelas conversas e ajuda durante as análises; Kleber C. Miranda Filho, pela ajuda e por estar sempre preocupado com as pessoas ao seu redor; e também à Priscilla Ihara, André Filgueiras, Juliana Braun, Bárbara, Patrícia Costa, Rogério Manzolli (Boris), Luana Portz e Nilson.

Aos amigos de perto: Katryana Madeira, Marcos Alaniz, Rúbia Gattelli, Sheila Giordano, Priscila Giordano e Mateus Barbosa, e aos de longe: Ana Cristina N. P. Franco e Robert Schwarz, Karina Rebuli, Marcelo Zanin, Fernando Perin (Fã), Evandro Stevanato (Processinho), Janaína Almeida, Marcela Piraccini e Gheisa Sartori, com quem dividi as alegrias e tristezas de estar longe de casa.

Aos amigos que já se foram de Rio Grande... Fernanda Brant (Caldeirinha), Luciano Peyrer, André Beal (Bino), Loreta Alaniz e Fernando Weber (Jorginho), o ano de 2005 ficará na lembrança para sempre...

À minha família, em especial meus avós José e Lázara pelo amor e preocupação, mesmo de longe, e por fazerem dos encontros familiares um “grande evento”, a todos os primos, em especial Amanda, Lara e Bia, minhas “irmãzinhas”, pelos momentos alegres e “aventuras” e pelas histórias mirabolantes..., a todos os tios, em especial Wil e Mali, Beto e Má pelo incentivo e preocupação.

À Helena, pelo amor e carinho com que cuidou de mim e de meus irmãos em todos esses anos.

À minha irmã Juliana, minha melhor amiga e companheira, com quem compartilho o amor pela oceanografia, as dúvidas, tristezas e alegrias, por ter suportado mais um ano de saudade através de milhares de e-mails e telefonemas trocados. Obrigada também pela ajuda com a bibliografia.

Ao meu irmão Eduardo, pela amizade, seriedade, críticas construtivas e pelas aulas de francês.

Aos meus pais Frederico e Salete, pelo imenso amor e apoio nos momentos mais difíceis que passei neste último ano e por estarem sempre ao meu lado, sempre dispostos a fazer uma “pequena” viagem a Rio Grande e por fazerem de tudo para tornar minha vida cada vez melhor e mais feliz.

E, finalmente, ao Tiago Guterres, pelo companheirismo e por me incentivar, ouvir e apoiar. E também por fazer meus dias mais felizes...

ÍNDICE

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. HIDROCARBONETOS	3
1.1.1. <i>Origens</i>	3
1.1.2. <i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)</i>	5
1.1.2.1. HPAs no ambiente aquático	8
1.1.2.2. HPAs em organismos aquáticos	9
1.1.3. <i>Organismos indicadores</i>	12
1.1.3.1. Ostras	13
2. ÁREA DE ESTUDO	13
3. OBJETIVOS	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1. AMOSTRAGEM	16
4.1.1. <i>Amostragem de sedimento</i>	18
4.1.2. <i>Amostragem de água</i>	18
4.1.3. <i>Amostragem de biota</i>	19
4.1.3.1. Ostras	19
4.2. METODOLOGIA ANALÍTICA	19
4.2.1. <i>Limpeza do material</i>	19
4.2.2. <i>Solventes e reagentes</i>	20
4.2.3. <i>Procedimento analítico</i>	20
4.2.3.1. Sedimento e ostra	20
Extração	20
Tratamento com cobre (somente sedimento)	20
Purificação (somente ostra).....	21
Fracionamento	21
Purificação Adicional (somente ostra)	21
Montagem da coluna de gel-permeação.....	21
Purificação dos extratos de ostras	22
4.2.3.2. Água	23
4.2.3.3. Identificação e Quantificação dos Analitos	24
Hidrocarbonetos Alifáticos	24
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	25
4.2.3.4. Controle Analítico	26
4.2.3.5. Carbono orgânico no sedimento	30
4.2.3.6. Granulometria.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. ÁGUA	31
5.1.1. <i>Hidrocarbonetos alifáticos</i>	31
5.1.2. <i>HPAs</i>	35
5.2. SEDIMENTO	41
5.2.1. <i>Hidrocarbonetos alifáticos</i>	41
5.2.2. <i>HPAs</i>	48
5.3. OSTRAS	56
5.3.1. <i>Fator de Bioacumulação</i>	61
6. CONCLUSÕES	68
7. CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o ambiente marinho (Clark, 2001).....	2
Tabela 2. Distribuição de <i>n</i> -alcanos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres (Philp, 1985).....	4
Tabela 3. Nomenclatura e estrutura de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (* 16 HPAs prioritários segundo USEPA, (2005)).	6
Tabela 4. Massa molecular e propriedades físico-químicas dos principais HPAs prioritários de acordo com a EPA (adaptado de Lima (2001) e Neff (1979)).....	8
Tabela 5. Localização e descrição das estações amostradas.	17
Tabela 6. Limites de detecção instrumental, níveis no branco e recuperação das fortificações dos HPAs determinados por CG/EM.....	27
Tabela 7. Limites de detecção instrumental, níveis no branco e recuperação das fortificações dos <i>n</i> -alcanos por CG/DIC.	28
Tabela 8. Resultados de recuperação de HPAs em amostra de material de referência de sedimentos IAEA 417 (n=1) (concentrações expressas em ng.g ⁻¹).	29
Tabela 9. Resultados de recuperação de HPAs em amostra de material de referência certificado de peixes IAEA 406 (n=3) (concentrações expressas em ng.g ⁻¹).	29
Tabela 10. Resultados de recuperação de <i>n</i> -alcanos e HPAs em amostra de água.	30
Tabela 11. Concentração e relações entre hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de água (µg.mL ⁻¹).	33
Tabela 12. Concentração de HPAs em água de diferentes regiões.	37
Tabela 13. Concentração e razões entre HPAs nas amostras de água (ng.mL ⁻¹).	40
Tabela 14. Concentração de MCNR em sedimento de diferentes regiões.	42
Tabela 15. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g ⁻¹ de peso seco) nas amostras de sedimento.....	44
Tabela 16. Concentração de HPAs em sedimento de diferentes regiões.....	49
Tabela 17. Concentração e razões de HPAs nas amostras de sedimento (ng.g ⁻¹ de peso seco).....	51
Tabela 18. Concentração e razões de HPAs nas amostras de ostras (em ng.g ⁻¹ de peso úmido).....	57
Tabela 19. Concentração de HPAs em biota de diferentes regiões.	61
Tabela 20. Fator de acumulação em ostras (FBA), fator da acumulação do sedimento para a ostra/biota (FASB), teores médios de lipídeos nas ostras e carbono orgânico total no sedimento.....	65
Tabela 21. Fator de acumulação (FBA) dos HPAs individuais em ostras.	66
Tabela 22. Fatores de Acumulação.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudo.....	15
Figura 2. Pontos de amostragem de água, sedimento e ostra.....	17
Figura 3. Amostrador de água.....	18
Figura 4. Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras....	23
Figura 5. Etapas da extração de fase sólida (EFS) (Fonte: Lanças, (2004)).....	24
Figura 6. Perfil dos <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₄ -C ₃₆) (µg.mL ⁻¹) nas amostras de água.....	34
Figura 7. Perfil dos HPAs (ng.mL ⁻¹) nas amostras de água.....	38
Figura 8. Correlação entre os teores de COT e concentração de alifáticos totais nas amostras de sedimento.....	43
Figura 9. Cromatogramas de amostras de sedimento com presença de MCNR.....	46
Figura 10. Perfil dos <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₂ -C ₃₆) em ng.g ⁻¹ de peso seco nas amostras de sedimento.....	48
Figura 11. Correlação entre os teores de COT e concentração de HPAs (ng.g ⁻¹ de peso seco) em sedimento.....	50
Figura 12. Perfil dos HPAs originais e alquilados (ng.g ⁻¹ de peso seco) nas amostras de sedimento.....	53
Figura 13. Perfil de HPAs em ostras (ng.g ⁻¹ de peso úmido) nas estações amostradas.....	58
Figura 14. Concentração do Σ 16 HPAs nos diferentes compartimentos.....	68

RESUMO

Hidrocarbonetos naturais e antrópicos estão amplamente distribuídos no meio ambiente marinho, tendo sua origem biogênica, diagenética, pirolítica ou petrogênica. Com o objetivo de avaliar os níveis ambientais e fontes preferenciais de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) ao longo do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, foram coletadas 7 amostras de sedimento, 12 de água e 7 de ostras em áreas sob influência antropogênica e fora da área potencialmente contaminada (Controle). Os hidrocarbonetos alifáticos foram determinados em água e sedimento por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/DIC) e os HPAs em água, sedimento e ostras por cromatografia gasosa com detector de massas (CG/EM). No sedimento, a distribuição individual e as relações entre *n*-alcanos sugerem uma contribuição preferencial de hidrocarbonetos de origem biogênica terrestre em todas as estações, refletindo a presença de manguezais. A mistura complexa não resolvida (MCNR) foi observada em todas as amostras, mas sua concentração não caracteriza claramente a existência de aportes crônicos de óleo. A distribuição de HPAs no sedimento mostrou uma mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas, com grande predominância de fonte pirolítica. Na água, as relações encontradas sugerem uma mistura de hidrocarbonetos de origem biogênica, petrogênica e pirolítica. Nas ostras, a concentração dos compostos de 2 e 3 anéis foi predominante em relação aos compostos de 4 e 5 anéis em quase todas as amostras, indicando a assimilação de compostos mais leves pelos organismos. Os fatores de bioacumulação (água/ostra e sedimento/ostra) foram relativamente baixos, indicando uma baixa biodisponibilidade dos HPAs. Apesar das diferentes fontes encontradas para os compartimentos bióticos e abióticos estudados no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, os níveis de hidrocarbonetos são considerados relativamente baixos se comparados a ambientes sabidamente contaminados.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, HPAs, Baía de Paranaguá, água, sedimento, ostras, biodisponibilidade.

ABSTRACT

Natural and anthropogenic hydrocarbons are ubiquitously distributed in the aquatic environments, with biogenic, diagenetic, pyrolytic and petrogenic origins. Thus, the aim of this study was to evaluate the environmental levels and preferential sources of aliphatic and polycyclic aromatic (PAH) hydrocarbons in the Estuarine Complex of Paranaguá Bay. Seven samples of sediment, 12 of water and 7 of oysters were collected in areas under the influence of and away from anthropogenic inputs (Control site). Aliphatic hydrocarbons were determined in water and sediment samples by gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID), while polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in water, sediment and oyster samples were determined by gas chromatography with mass spectrometer detector (GC/MS). In sediment samples, the *n*-alkanes suggested a great contribution of continental hydrocarbons in all the stations, reflecting the presence of mangroves. The unresolved complex mixture (UCM) was observed in all samples, but its concentration did not characterize the existence of chronic inputs of oil. The distribution of PAHs in the sediment showed a mixture of pyrolytic and petrogenic sources, with a predominance of pyrolytic sources. In water samples, the relations suggested a mixture of hydrocarbons of biogenic, petrogenic and pyrolytic origin. In oysters, 2 and 3 rings were predominant over 4 and 5 ring PAHs in almost all samples, indicating the assimilation of lighter compound by the organisms. The low bioaccumulation factors (water/oyster and sediment/oyster) indicated a reduced bioavailability of the PAHs. Despite different sources were found in biotic and abiotic compartments from the Estuarine Complex of Paranaguá Bay, the levels of hydrocarbons were relatively low in comparison to contaminated areas.

Keywords: hydrocarbons, PAHs, Paranaguá Bay, sediment, water, oyster, bioavailability.

1. Introdução

A zona costeira é definida como a faixa de transição entre o continente e o oceano, abrangendo alguns dos mais produtivos e valorizados habitats da biosfera, tais como estuários, lagoas, marismas e franjas de recifes de coral. Esta região apresenta uma dinâmica natural bastante intensa, caracterizando-se também como um local de elevada atividade antrópica. Como a zona costeira é densamente povoada, a região sofre grandes modificações e deterioração ambiental (Clark, 2001).

A zona costeira é caracterizada por ser uma região de transição ecológica, que desempenha uma importante função de ligação e de trocas entre os ecossistemas terrestre e marinho, estando entre os ambientes naturais mais produtivos do ponto de vista biológico. Possui características próprias, como elevada concentração de nutrientes, gradientes térmicos e salinidade variável e apresenta condições de abrigo e suporte à reprodução e alimentação nas fases iniciais de muitas espécies, classificando estes ambientes como complexos, diversificados e de extrema relevância para a sustentação da vida marinha (MMA/SBF, 2002; Cicin-Sain & Knecht, 1998).

A tendência humana em distribuir-se em regiões costeiras apresenta conseqüências danosas ao meio ambiente (Kennish, 1996). O lançamento de compostos gerados pelo homem nestes ambientes atinge concentrações que alteram física, química e biologicamente esses sistemas. Dentre os principais tipos de contaminação que afetam os ambientes aquáticos pode-se citar as causadas por metais pesados, compostos organoclorados, hidrocarbonetos de petróleo e, principalmente, esgotos industriais e urbanos (Baird, 2002).

Dentre as atividades antrópicas destaca-se o consumo mundial de petróleo e seus derivados, que apresentou um grande crescimento nas últimas décadas, acompanhado pelo aumento da produção marinha de petróleo, da transferência e estocagem em zonas costeiras e do transporte marítimo destes produtos. Conseqüentemente, os níveis de contaminação dos ambientes marinhos costeiros por hidrocarbonetos petrogênicos também se elevaram.

A entrada de hidrocarbonetos de petróleo para os oceanos é estimada em 6,44 milhões de toneladas anuais (Tabela 1) (Clark, 2001). Este fato coloca em risco a preservação dos recursos vivos marinhos e a utilização destas áreas como fontes de alimento e lazer para a população (GESAMP, 1993; Kennish, 1992).

Tabela 1. Principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o ambiente marinho (Clark, 2001).

Fonte	Total (milhões de toneladas.ano ⁻¹)	Total
<i>Transporte</i>		
Operações	0,163	
Acidentes	0,162	
Água de lastro e óleo combustível	0,524	
Doca seca	0,009	
Sucata de navios	0,002	
Acidentes com navios não petroleiros	0,020	
Emissões atmosféricas	3,750	
		4,63
<i>Instalações fixas</i>		
Refinarias costeiras	0,10	
Produção offshore	0,05	
Terminais marinhos	0,03	
		0,18
<i>Outras fontes</i>		
Esgotos municipais	0,70	
Esgotos industriais	0,20	
Drenagem urbana	0,12	
Drenagem de rios	0,04	
Precipitação atmosférica	0,30	
Lixo oceânico	0,02	
		1,38
<i>Introdução natural</i>		
	Total	0,25
		6,44
<i>Biossíntese de hidrocarbonetos</i>		
Produção pelo fitoplâncton marinho		26000
Precipitação atmosférica		100 – 4000

A contaminação do ar, da água e do solo vem sendo uma preocupação mundial devido à degradação ambiental que a mesma gera. Quanto às conseqüências ambientais, os óleos colocam em risco os habitats e ecossistemas, especialmente os mais sensíveis, devido à toxicidade de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), isto é particularmente grave quando são atingidas áreas protegidas, como é o caso dos manguezais.

Os acidentes ambientais relacionados com petróleo são eventos considerados comuns em todo mundo. Como exemplo recente pode-se citar o acidente com o petroleiro *Prestige*, que afundou na costa da Espanha em dezembro de 2003, levando grande parte do combustível de seus tanques para o fundo do oceano Atlântico, em uma das áreas mais ricas para pesca da Espanha (Martins, 2005). No caso do Brasil, pode-se citar o caso do navio *Vicuña*, de bandeira chilena, carregado de metanol e óleo, que explodiu em novembro de 2004 no porto de Paranaguá (PR) (ECOPLAN, 2004). Este e

outros acidentes estão diretamente associados à intensa atividade econômica ligada ao setor de petróleo.

O ambiente estuarino é local de desenvolvimento e de captura de espécies de importância econômica. Nos estuários, em geral, são desenvolvidas importantes atividades do setor da pesca, constituindo-se assim em importante fonte de renda da comunidade. Tal afirmativa é confirmada por pesquisas realizadas em torno da atividade pesqueira na costa do Paraná (Franco, 2004; Caldeira, 2004), onde a pesca é oficialmente classificada como pesca artesanal, costeira e industrial. Os dados obtidos por Franco (2004) indicam que mais de 70% do total capturado pela pesca artesanal no Paraná é originado do estuário da Baía de Paranaguá e costa adjacente. Sendo assim, a possível contaminação de compartimentos bióticos e abióticos por hidrocarbonetos será objeto de estudo no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.

1.1. Hidrocarbonetos

1.1.1. Origens

Os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) são amplamente encontrados no ambiente marinho oriundos de fontes naturais e antrópicas. Os hidrocarbonetos alifáticos têm sua origem no petróleo, zooplâncton, fitoplâncton, algas e bactérias ou plantas terrestres, enquanto as origens dos HPAs no meio marinho são diversas e podem ser classificadas em quatro grupos: (1) origem petrogênica, introduzidos por derrames acidentais de petróleo ou derivados, operações de carga e descarga e de limpeza dos tanques dos petroleiros, extração, transporte e refino de óleo, infiltrações naturais através de fendas nos fundos oceânicos e escape de reservatórios naturais; (2) origem pirolítica, originados pela combustão incompleta da matéria orgânica, podendo ter uma origem natural, devido aos incêndios de florestas e erupções vulcânicas, ou antrópica, através da combustão incompleta do óleo ou combustíveis fósseis, incineração de resíduos e emissões dos veículos (McVeety & Hites, 1988); (3) origem diagenética, através de transformações naturais da matéria orgânica mediante processos de descarboxilação e aromatização, principalmente de produtos naturais cíclicos, como os esteróides e terpenóides (Biosca, 1997) e (4) origem biogênica: sintetizados por organismos como bactérias, plantas e fungos (Law & Biscaya, 1994).

Os hidrocarbonetos são produzidos por diversos organismos através de processos bioquímicos e são os principais compostos originados nos processos de formação do petróleo, somando mais do que 75% do seu peso total (Neff, 1979). O petróleo contém outros elementos em pequenas quantidades como o oxigênio, nitrogênio e enxofre, e metais como vanádio, níquel, ferro, alumínio, sódio, cálcio, cobre e urânio, que representam até 25% do seu peso total.

Os hidrocarbonetos de petróleo compreendem os *n*-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos. Dentre esses, os predominantes são os alcanos saturados de cadeias abertas (*n*-alcanos), também chamados de parafinas, e cadeias ramificadas (isoalcanos). Tanto organismos marinhos como terrestres sintetizam *n*-alcanos, predominantes nos hidrocarbonetos biogênicos, formando cadeias com número ímpar de carbonos (Tabela 2). Os cicloalcanos, conhecidos também por cicloparafinas e naftenos, são formados por anéis de carbono e hidrogênio e, assim como os alcanos, possuem apenas ligações simples entre os átomos de carbono do anel. Os processos de refinamento e craqueamento separam frações destes compostos com pontos de ebulição diferentes e formam outros hidrocarbonetos, que passam a ter importância na composição de produtos refinados, como gás liquefeito de petróleo (GLP), óleo diesel, gasolina e lubrificantes. O craqueamento dá origem a alcenos e cicloalcenos, abundantes na gasolina. Os alcenos, ou olefinas, são compostos de cadeia aberta que possuem pelo menos uma ligação dupla entre carbonos. Os alcinos possuem as mesmas particularidades dos alcenos, diferindo destes por possuírem pelo menos uma ligação tripla entre carbonos. Os alcanos, alcenos e alcinos são chamados coletivamente de hidrocarbonetos alifáticos, o primeiro é dito saturado por só conter ligações simples entre carbonos e os dois últimos são insaturados, por conterem pelo menos uma ligação dupla e tripla, respectivamente (Bícego, 1988).

Tabela 2. Distribuição de *n*-alcanos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres (Philp, 1985).

Organismo	Ambiente	Cadeia Carbônica	Composto dominante
Bactérias fotossintéticas	Pelágico	C14 a C29	C17 a C26
Bactérias não fotossintéticas	Bêntico	C15 a C29	C17-C26, C25
Cianobactérias	Pelágico	C14 a C19	C17
Fitoplâncton	Pelágico	C15 a C21	C17
Macroalgas pardas	Bêntico	C13 a C26	C15
Macroalgas vermelhas	Bêntico	C14 a C24	C17
Zooplâncton	Pelágico	C18 a C34	C18, C24
Plantas vasculares	Terrestre	C15 a C37	C27, C29, C31

1.1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são compostos orgânicos que contêm apenas carbono e hidrogênio, de dois ou mais anéis benzênicos fundidos. Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto que alguns dos HPAs de maior peso molecular são carcinogênicos (Witt, 1995; Neff, 1979). Pequenas alterações térmicas de matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam principalmente em HPAs com estrutura de dois ou três anéis e uma grande proporção de homólogos alquilados, enquanto que a combustão a altas temperaturas produz preferencialmente HPAs com uma estrutura de quatro, cinco ou seis anéis e poucos produtos alquilados. Alguns HPAs, entretanto, ocorrem naturalmente nos minerais (e.g. coroneno) (Onuska, 1989) e outros (e.g. perileno) são sintetizados por organismos, tais como bactérias, algas e fungos. Concentrações de HPAs originados de fontes naturais são geralmente muito baixas comparadas a HPAs originados de fontes antropogênicas (Witt, 1995).

Os HPAs são compostos relativamente hidrofóbicos e lipofílicos, que apresentam uma ampla distribuição no meio ambiente (Moller *et al.*, 1985). A avaliação de HPAs individuais em amostras ambientais possibilita a identificação das fontes de contaminação (natural, petrogênica ou pirolítica), assim como também possibilita o acompanhamento da degradação ou destino do óleo em situações pós-derrame (Garcia, 2004; NRC, 2003; Yunker *et al.*, 2002). Além disso, pela sua abundância e toxicidade à biota, alguns HPAs são classificados como contaminantes prioritários em estudos de contaminação (USEPA, 1995) (Tabela 3), sendo recomendados para a investigação e testes de qualidade de sedimentos (USEPA/USACE, 1998; UNEP/IOC/IAEA, 1992).

Tabela 3. Nomenclatura e estrutura de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)
 (* 16 HPAs prioritários segundo USEPA, (2005)).

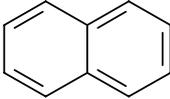
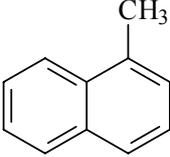
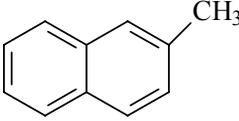
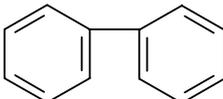
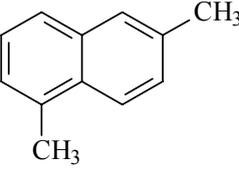
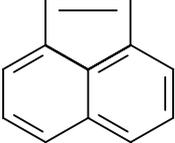
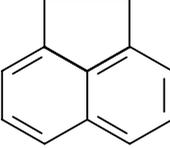
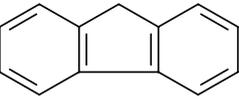
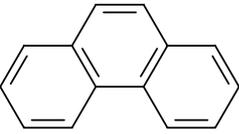
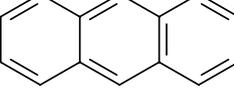
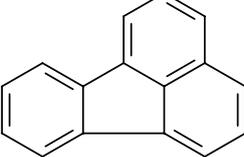
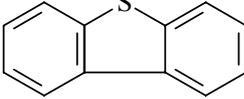
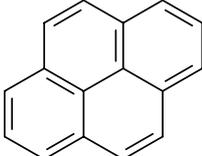
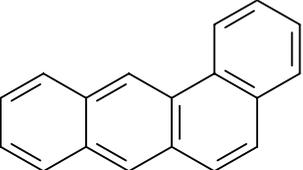
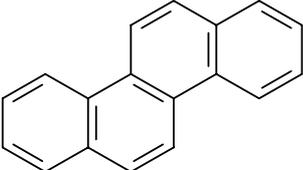
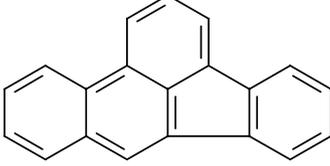
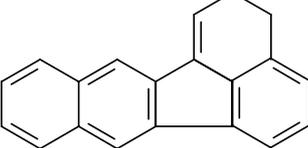
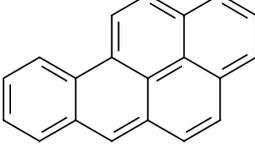
		
Naftaleno*	1 – Metil Naftaleno	2 – Metil Naftaleno
		
Bifenil	2,6 – Dimetil Naftaleno	Acenaftileno*
		
Acenafteno*	Fluoreno*	Fenantreno*
		
Antraceno*	Fluoranteno*	Dibenzotiofeno
		
Pireno*	Benzo(a)antraceno*	Criseno*
		
Benzo(b)fluoranteno*	Benzo(k)fluoranteno*	Benzo(a)pireno*

Tabela 3 (cont.). Nomenclatura e estrutura de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (* 16 HPAs prioritários segundo USEPA, (2005)).

Indeno(1,2,3-cd)pireno*	Benzo(e)pireno	Dibenzo(a,h)antraceno*
Perileno		Benzo(g,h,i)perileno*

As propriedades físicas e químicas dos HPAs estão relacionadas à sua estrutura e massa molecular (UNEP/IOC/IAEA, 1992; McElroy *et al.*, 1989; Neff, 1979). A resistência dos HPAs às reações de oxidação, redução e volatilização aumenta com o aumento da massa molecular, enquanto que sua solubilidade diminui. A solubilidade não depende apenas da natureza do composto, mas também de fatores como temperatura, força iônica, pH, concentração de material em suspensão e da matéria orgânica dissolvida (CEPA, 1996).

A solubilidade aquosa de HPAs é baixa (Chu & Chan, 2000) e sua natureza hidrofóbica ($\log K_{ow} = 3-8$) favorece associações com particulados. A solubilidade afeta a partição água-particulado, sendo que os HPAs menos solúveis são adsorvidos preferencialmente ao material particulado presente na coluna de água e são removidos desta por sedimentação (Gschwend & Schwarzenbach, 1992). Esta propriedade também controla o grau de exposição dos organismos aquáticos aos compostos, uma vez que a toxicidade é influenciada pela solubilidade aquosa dos mesmos. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é o índice que simula a partição dos compostos entre a água e os lipídeos bióticos. Este parâmetro caracteriza a tendência de uma molécula se acumular nos tecidos biológicos e nos organismos vivos, havendo uma elevada correlação entre o $\log K_{ow}$ e o fator de bioconcentração (Barceló & Hennion, 1997). Com o aumento da massa molecular dos HPAs verifica-se uma tendência de aumento dos valores de K_{ow} (Tabela 4).

Tabela 4. Massa molecular e propriedades físico-químicas dos principais HPAs prioritários de acordo com a EPA (adaptado de Lima (2001) e Neff (1979)).

HPAs	Nº de anéis	M.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)	C ^S (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow}	Carc.	P (Torr a 20°C)
Naftaleno	2	128	80	218	30	3,37	NC	4,92 x 10 ⁻²
Acenaftileno	3	152	92	265	3,93	4,07	NC	2,09 x 10 ⁻²
Acenafteno	3	154	96	279	3,47	4,33	NC	2,0 x 10 ⁻²
Fluoreno	3	166	116	293	1,98	4,18	NC	1,3 x 10 ⁻²
Fenantreno	3	178	101	340	1,29	4,46	NC	6,8 x 10 ⁻⁴
Antraceno	3	178	216	340	7 x 10 ⁻²	4,45	NC	1,96 x 10 ⁻⁴
Fluoranteno	4	202	111	-	2,6 x 10 ⁻¹	5,33	NC	6,0 x 10 ⁻⁶
Pireno	4	202	149	360	1,4 x 10 ⁻¹	5,32	NC	6,85 x 10 ⁻⁷
Benzo(a)antraceno	4	228	158	400	1,4 x 10 ⁻²	5,61	C	5,0 x 10 ⁻⁹
Criseno	4	228	255	-	2 x 10 ⁻³	5,61	fC	6,3 x 10 ⁻⁷
Benzo(b)fluoranteno	5	252	167	-	1,2 x 10 ⁻³	6,57	C	5,0 x 10 ⁻⁷
Benzo(k)fluoranteno	5	252	217	480	5,5 x 10 ⁻⁴	6,84	C	5,0 x 10 ⁻⁷
Benzo(a)pireno	5	252	179	496	3,8 x 10 ⁻³	6,04	FC	5,0 x 10 ⁻⁷
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276	163	-	6,2 x 10 ⁻²	7,66	C	1,0 x 10 ⁻¹⁰
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	262	-	5,0 x 10 ⁻³	5,97	C	1,0 x 10 ⁻¹⁰
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	222	-	2,6 x 10 ⁻⁴	7,23	NC	1,0 x 10 ⁻¹⁰

M.M. – massa molecular; P.F. – Ponto de Fusão; P.E. – Ponto de Ebulição; C^S – solubilidade em água; K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água; Carc. – carcinogenicidade; P. – Pressão de Vapor; C – carcinogênico; NC – não carcinogênico; fC – fracamente carcinogênico; FC – fortemente carcinogênico.

1.1.2.1. HPAs no ambiente aquático

A fração solúvel dos HPAs é muito baixa devido à sua hidrofobicidade, por isso os HPAs provenientes de diversas fontes são rapidamente adsorvidos no material particulado orgânico e inorgânico e depositados no sedimento (Cullen *et al.*, 1994), onde ocorrem modificações químicas e bioquímicas muito lentas (Paez-Osuna *et al.*, 2002; Vandermeulen, 1989; Payne *et al.*, 1988). Desta forma, a sedimentação constitui-se no principal mecanismo de eliminação para a maior parte dos HPAs contidos na coluna de água (CNRC, 1983).

Devido à grande persistência nos sedimentos, boa parte dos HPAs é considerada estável. No entanto, processos de origem natural como difusão, bioturbação ou outros eventos capazes de ressuspender os sedimentos, como tempestades, ação de correntes, ondas e marés ou ainda a ação do homem, como nas dragagens, são responsáveis pela liberação e disponibilização de contaminantes para a biota e coluna de água (Reible *et al.*, 1996), favorecendo o transporte desses compostos para outras regiões através da hidrodinâmica local (Geffard *et al.*, 2003; Arnalot, 2002). As concentrações relativas dos HPAs nos ecossistemas aquáticos são geralmente mais altas nos sedimentos, intermediárias na biota e baixas na coluna de água.

A granulometria e o teor de carbono dos sedimentos são fatores muito importantes para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos. Os sedimentos mais ricos em frações finas (silte + argila) são geralmente os mais ricos em HPAs, pois apresentam maior capacidade de retenção de matéria orgânica e, conseqüentemente, dos contaminantes (Daling *et al.*, 2002; Kowalska *et al.*, 1994). Quando a granulometria excede 80% de areia, não propicia ligações com hidrocarbonetos, mesmo em áreas de aporte contínuo de contaminantes (Lauenstein *et al.*, 2002). Assim, quanto maior a área de superfície do sedimento, maior a tendência para a adsorção de qualquer tipo de contaminante. Sendo assim, a determinação de carbono orgânico e da granulometria são dados importantes para a interpretação e determinação do acúmulo de hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo (IAEA, 1989).

Os HPAs podem sofrer modificações estruturais que alteram sua interação, distribuição e tempo de residência no ambiente. Os principais processos que regulam estas alterações são a solubilização, volatilização, fotooxidação, adsorção, reação redox e degradação biológica. A intensidade destes processos, por sua vez, será determinada pelas propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos, tais como pressão de vapor, solubilidade e coeficiente de partição (Jaffé, 1991).

1.1.2.2. HPAs em organismos aquáticos

Os efeitos tóxicos dos HPAs variam com a estrutura e peso molecular dos compostos, com o grau de alquilação e com o modo de acumulação (água, alimento ou sedimentos) pelo organismo. Assim, os efeitos destes compostos em um organismo aquático não são só dependentes da fonte de HPAs, mas também do comportamento na alimentação e do habitat das espécies. Alguns dos HPAs estão entre os componentes mais carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos encontrados em ambientes estuarinos (Kennish, 1992). Porém, parte da elevada toxicidade dos HPAs depende da sua biodisponibilidade e capacidade de se acumularem em algumas espécies de organismos.

Em geral, os HPAs de baixo peso molecular, com dois ou três anéis benzênicos, tal como o naftaleno, fluoreno, antraceno e fenantreno, não são classificados como carcinogênicos ao homem, mas apresentam toxicidade aguda, causando efeitos adversos aos organismos. Os compostos de alto peso molecular, com mais do que quatro anéis, como o benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, são na maior parte considerados carcinogênicos (Heat *et al.*, 1993; Upshall *et al.*, 1993) (Tabela 4),

podendo ser mutagênicos ou teratogênicos para uma ampla variedade de organismos, que incluem invertebrados, peixes, anfíbios, aves, mamíferos e o homem (USEPA, 1993; Eisler, 1987). A presença de substituições alquiladas nas moléculas dos HPAs aumenta sua toxicidade (CEPA, 1996).

A existência de HPAs na coluna de água pode ter implicações muito negativas para a biota. Desta forma, os ovos e larvas de peixes e crustáceos, particularmente sensíveis aos efeitos da contaminação, podem estar em risco (Lyon, 1997). Organismos estuarinos e marinhos assimilam hidrocarbonetos através de substâncias dissolvidas ou particuladas, pela ingestão de partículas com hidrocarbonetos adsorvidos, incluindo matéria orgânica viva e morta, e pela ingestão de água contendo estes compostos, como é o caso dos peixes (Kennish, 1996). Devido ao caráter lipofílico, os HPAs apresentam grande facilidade de passar pelas membranas celulares, permitindo o acúmulo em diferentes tecidos.

As algas, em geral, podem metabolizar os hidrocarbonetos assimilados, mas os animais marinhos exibem capacidades variadas de metabolizar estes compostos (Eisler, 1987). Muitos invertebrados (e.g., crustáceos, poliquetas, equinodermos), peixes, mamíferos e aves metabolizam e excretam uma parte dos hidrocarbonetos ingeridos durante a alimentação e respiração (Albers, 1994). Os HPAs são metabolizados em compostos mais hidrossolúveis, facilitando a eliminação. A semelhança estrutural entre as diferentes espécies de HPAs é a causa da similaridade dos processos metabólicos (Irwin, 1997).

Todos os animais possuem um sítio de enzimas de biotransformação, usualmente presentes em altos níveis no fígado (vertebrados) ou tecidos associados com o processamento de alimento (invertebrados). A função principal dessas enzimas é converter xenobióticos orgânicos lipossolúveis em metabólitos excretáveis solúveis em água. As enzimas do metabolismo da fase I (oxidação, redução, hidratação, hidrólise) introduzem (ou modificam) um grupo funcional (-OH, -COOH, -NO₂, etc) no xenobiótico, enquanto outras enzimas do metabolismo da fase II conjugam uma estrutura polar de grande massa (glutaciona, sulfato, aminoácido, etc). A biotransformação afeta a disposição, tempo de residência e toxicidade (detoxicação ou ativação) de um xenobiótico em um organismo (Livingstone, 1998).

A assimilação de xenobióticos orgânicos provenientes da coluna de água é passiva dentro de todos os organismos, e, conseqüentemente, essas taxas geralmente são similares em invertebrados e peixes (Hawker & Connell, 1986; Zaroogian *et al.*, 1985).

Em contraste, taxas de biotransformação são intrínsecas ao animal e dependentes das atividades e regulação (inducibilidade) das enzimas, que geralmente são maiores em vertebrados do que em invertebrados aquáticos. No caso dos hidrocarbonetos em moluscos, foi mostrado que as taxas de bioconcentração (que são superestimadas na assimilação quando incluem depuração simultânea) são em ordem de magnitude maior que as taxas de biotransformação, esclarecendo assim a bioacumulação observada nestes organismos (Livingstone, 1992). A diferença nas taxas de biotransformação entre invertebrados e vertebrados aquáticos são claramente visíveis para a bioacumulação de xenobióticos prontamente metabolizáveis, como os HPAs. Os mecanismos de excreção dos metabólitos, cuja eficiência é limitada em invertebrados, é outro fator que também afeta a persistência de um xenobiótico (Livingstone, 1992; Livingstone, 1991). A biodisponibilidade dos HPAs depende de vários outros parâmetros como as propriedades físico-químicas, características do sedimento e, finalmente, às características dos organismos. A sua origem também influencia, uma vez que hidrocarbonetos de petróleo são mais facilmente acumulados por organismos do que compostos gerados pela combustão da matéria orgânica (Burns & Yelle-Simmons, 1994).

Os HPAs e compostos resultantes da sua transformação metabólica podem estabelecer ligações covalentes com macromoléculas celulares tais como proteínas e aminoácidos, causando potenciais danos celulares, com conseqüentes efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos. Há ainda indicações de que estes compostos podem se ligar seletivamente à superfície da membrana plasmática, causando perturbações na organização superficial da célula e aumentar a permeabilidade da membrana, o que afeta as funções celulares (Neff, 1985). Sabe-se que estes efeitos são causados principalmente por seus metabólitos em preferência aos HPAs originais (Baird, 2002; Krone *et al.*, 1992). Sendo assim, a detecção e quantificação destes metabólitos podem prover melhor informação para avaliação de risco ambiental (Stroomberg *et al.*, 1996; Livingstone, 1991).

Uma vez assimilados, os HPAs passam por diferentes processos de metabolização até serem excretados pelo organismo (Rand, 1995). Esta capacidade metabólica é inerente a um grande número de organismos marinhos que eliminam HPAs na forma de metabólitos mais facilmente excretáveis (Fillmann *et al.*, 2004; Fossi *et al.*, 2002; James & Boyle, 1998; Sundt & Goksoyr, 1998; Livingstone, 1991).

Os HPAs não apresentam biomagnificação na cadeia alimentar marinha, sendo que predadores de topo da cadeia trófica (peixes carnívoros, aves e mamíferos marinhos) contêm níveis de HPAs mais baixos do que moluscos e outros organismos em níveis tróficos inferiores. Apesar da bioacumulação também não ser observada em humanos, vários HPAs são capazes de reagir com o DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, por isso apresentam potencial carcinogênico e mutagênico, podendo ser absorvidos por inalação, ingestão de água, solo, poeira e alimentos contaminados ou pela pele (Annibal *et al.*, 2000; IPCS, 1998).

1.1.3. Organismos indicadores

O uso de organismos como bioindicadores tem sido amplamente utilizado para monitoramento da contaminação ambiental. O interesse em utilizar organismos decorre do fato de que apesar de apresentarem concentrações mais altas, a fração associada ao sedimento nem sempre representa àquela bioassimilável pelos organismos, potencialmente causadora de danos à biota (Fent, 2003). Neste caso, a análise do tecido de organismo possibilita a avaliação da fração biodisponível do contaminante em um ambiente contaminado (Baumard *et al.*, 1998a).

Segundo Netto e Lana (1994), os organismos que vivem dentro ou sobre o substrato refletem, com maior precisão, as condições ambientais anteriores ao momento da amostragem, quando comparados às formas que vivem na coluna de água. A natureza relativamente sedentária, os longos ciclos de vida e a existência de espécies que podem ser consideradas como indicadores biológicos de ambientes impactados tornam os organismos bentônicos particularmente apropriados para trabalhos de avaliação de impactos e monitoramento de regiões costeiras, tanto a partir de abordagens descritivas como experimentais. Em decorrência disto, os efeitos de impactos por óleo têm sido muito estudados em invertebrados bentônicos, tanto em campo como em laboratório (Thomas, 1973 *in* SCPMEU, (1985).

Todos os moluscos podem acumular contaminantes dissolvidos em água em maior ou menor grau, mas alguns acumulam contaminantes do sedimento. A acumulação a partir da água pode ser a partir das formas dissolvida (principalmente através das brânquias e outros órgãos permeáveis em contato com ela) ou particulada (por ingestão), enquanto a acumulação a partir do sedimento pode ser por contato direto, ingestão de partículas ou por dissolução dos contaminantes na água intersticial. A

importância relativa do sedimento ou da água na incorporação de contaminantes em moluscos depende do seu habitat e tipo de alimentação.

De uma forma geral, amostras biológicas são importantes porque contaminantes como HPAs e seus metabólitos são concentrados em tecidos, fluidos corporais e excreta, oferecendo assim uma medida da exposição a contaminantes biologicamente disponíveis.

1.1.3.1 Ostras

As ostras são organismos sésseis e filtradores, continuamente expostos aos contaminantes associados à fração dissolvida e particulada. Estes invertebrados apresentam metabolismo mais lento que os vertebrados (Meador *et al.*, 1995), característica que permite que acumulem os compostos químicos em concentrações acima daquelas encontradas na água. Os compostos de peso molecular mais baixo são mais solúveis em água e, conseqüentemente, mais disponíveis a estes organismos. Os HPAs de dois a quatro anéis são geralmente encontrados em maiores concentrações em bivalves ou tecidos de peixes do que os compostos de maior peso molecular (Porte & Albaigés, 1993). Os HPAs são rapidamente absorvidos pelos bivalves, no entanto, as atividades de biotransformação são extremamente lentas, havendo uma tendência à maior acumulação (Adamo & Pelosi, 1997; Di Giulio *et al.*, 1995). Conseqüentemente, a medida desses contaminantes nos tecidos de ostras pode ser usada para estimar os tipos e as quantidades relativas dos contaminantes na coluna de água (Oliver *et al.*, 2001).

2. Área de estudo

O Complexo Estuarino de Paranaguá (25°30'S; 48°25'W) é o maior estuário do estado do Paraná e possui uma área de aproximadamente 612 km² (Angulo, 1996). Pode ser dividido em duas seções principais: a) seção norte, formada pelas baías de Pinheiros e Laranjeiras e b) seção sul, formada pelas baías de Antonina e Paranaguá (Figura 1). A conexão com o oceano se dá através de três canais: o Canal da Galheta, delimitado pela face sul da Ilha do Mel e o continente, o Canal Barra Norte, situado entre a Ilha do Mel e a Ilha das Peças e, mais ao norte, o Canal do Superagüi, entre a Ilha das Peças e a Ilha do Superagüi (Brandini, 2000).

A Baía de Paranaguá recebe aporte dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além do Itiberê e o Anhaia, que margeiam a cidade de Paranaguá. Na Baía de Laranjeiras localiza-se a enseada do Itaqui, onde desembocam os rios Guaraqueçaba, Serra Negra, Açungui, Tagaçaba e Morato (Lana, 1986).

O clima regional é subtropical mesotérmico úmido com alta taxa pluvial durante o verão e moderada no inverno. A temperatura média do ar é de aproximadamente 21°C e o período chuvoso abrange os meses de outubro à março, o que corresponde à primavera e ao verão. O regime de marés é semi-diurno com variações diurnas (Lana *et al.*, 2001). A média da maré de quadratura e maré de sizígia é de 1,3 a 1,7 m na desembocadura da baía de Paranaguá e 2,0 a 2,7 m na baía de Antonina (Martins, 2002). A região é influenciada por ventos provenientes dos quadrantes leste e sudeste, com velocidade média de 4,0 m.s⁻¹.

Noernberg (2001) detectou a presença de uma zona de máxima turbidez (ZMT) no eixo Leste-Oeste, ocorrendo entre as ilhas Gererês e o porto de Paranaguá, relacionando a ocorrência desta zona com a geometria do corpo estuarino, intensidade das correntes de maré e estratificação da coluna d'água. A distribuição da matéria orgânica dos sedimentos superficiais no Complexo Estuarino de Paranaguá está condicionada à circulação local, sendo que as áreas mais profundas (canais) apresentam, em geral, baixas concentrações de matéria orgânica. Nos setores mais intensos, a matéria orgânica acompanha a distribuição dos sedimentos finos, predominando argila.

O Complexo Estuarino de Paranaguá apresenta uma grande diversidade de ambientes, incluindo planícies de maré, baixios, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de maré (gamboas) e manguezais (Lana, 1986). As baías de Antonina e de Paranaguá destacam-se pela maior urbanização que ocorre em suas margens, por abrigarem um terminal de combustíveis da Petrobrás e pela presença de dois portos, sendo que o de Paranaguá está entre os principais do país. Ao norte está a região de Guaraqueçaba, com extensos manguezais e pouca ação antrópica, onde foram implantados o Parque Nacional de Superagüi e a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba.

A Baía de Paranaguá foi escolhida para estudo por ser de grande importância ecológica e, ao mesmo tempo, sofrer fortes processos de industrialização e urbanização (Lana *et al.*, 2001). Estudos preliminares detectaram a presença de HPAs de fonte antrópica, porém a falta de estudos mais abrangentes, principalmente na biota local, não permite a avaliação da extensão do impacto (Portz *et al.*, 2006).

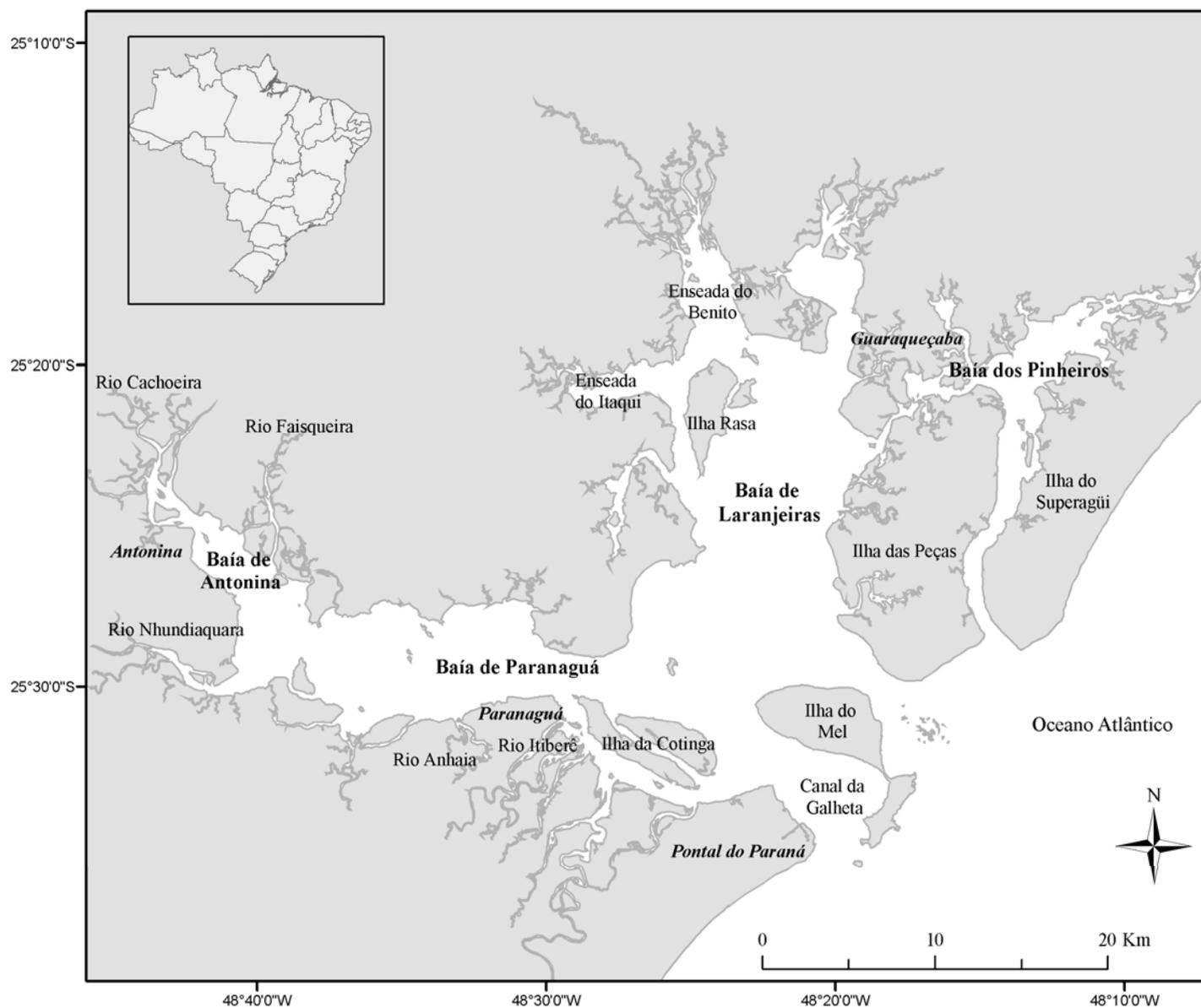


Figura 1. Área de estudo.

3. Objetivos

Quantificar os teores de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras da coluna d'água e sedimento e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na biota do Complexo Estuarino de Paranaguá.

Avaliar a biodisponibilidade de HPAs no Complexo Estuarino de Paranaguá utilizando a ostra como organismo indicador.

Estimar os fatores de bioacumulação para os organismos na região de estudo em relação aos compartimentos água e sedimento.

4. Materiais e Métodos

4.1. Amostragem

Amostragens de água, sedimento e biota (ostras) foram realizadas durante o mês de maio de 2006, totalizando 12 amostras de água, 7 de sedimento e 7 de ostra (*Crassostrea rhizophorae*).

As amostras foram distribuídas ao longo do canal leste-oeste, onde se encontram as principais zonas urbanas e turísticas da região (Antonina, Paranaguá e Ilha do Mel). Por outro lado, as estações “controle” estão localizadas na região norte (Baía de Laranjeiras), com pouca atuação antrópica e grande densidade de manguezais (Figura 2).

As estações receberam a seguinte denominação: #1 Ponto Zero/Ponta da Graciosa, #2 Bóia 15 vermelha, #3 Bóia 2, #4 Frente Ilha Gererês, #5 Anhaia, #6 Itiberê, #7 Ilha dos Papagaios, #8 Ilha da Cotinga, #9 Benito, #10 Guapicum, #11 Itaqui e #12 Saco do Limoeiro (Tabela 5).

Tabela 5. Localização e descrição das estações amostradas.

	Ponto	Latitude	Longitude	Descrição
#1	Ponto Zero / Ponta da Graciosa	25°25'07''S	48°42'24''W	Local próximo ao porto de Antonina.
#2	Bóia 15 vermelha	25°27'35''S	48°40'07''W	Canal de acesso ao porto de Antonina.
#3	Bóia 2	25°29'48''S	48°33'32''W	Canal de acesso aos portos de Antonina e Paranaguá.
#4	Frente Ilha Gererês	25°27'28''S	48°32'45''W	Local próximo ao canal de acesso aos portos de Antonina e Paranaguá.
#5	Anhaia	25°30'08''S	48°32'48''W	Local próximo a descarga de efluentes urbanos e industriais.
#6	Itiberê	25°31'32''S	48°28'54''W	Local de descarga do emissário de esgoto cloacal da cidade de Paranaguá.
#7	Ilha dos Papagaios	25°32'41''S	48°25'49''W	Local próximo ao centro da cidade de Paranaguá.
#8	Ilha da Cotinga	25°31'04''S	48°27'21''W	Local próximo ao centro da cidade de Paranaguá.
#9	Benito	25°19'01''S	48°23'37''W	Local utilizado como controle.
#10	Guapicum	25°22'46''S	48°19'37''W	Local afastado dos centros urbanos.
#11	Itaquí	25°34'25''S	48°20'54''W	Local afastado dos centros urbanos.
#12	Saco do Limoeiro	25°33'27''S	48°18'56''W	Local com presença de atracadouro de embarcações de lazer.

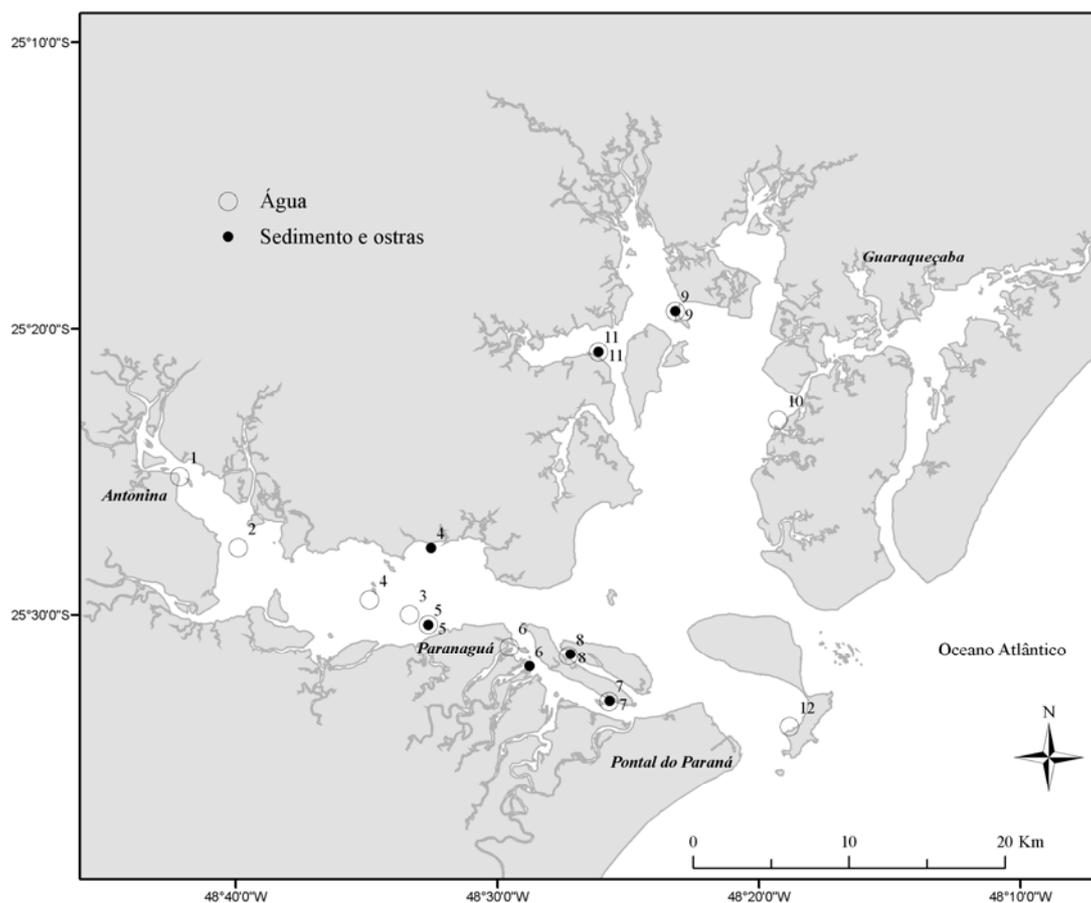


Figura 2. Pontos de amostragem de água, sedimento e ostra.

4.1.1. Amostragem de sedimento

As amostras foram coletadas com draga de aço inoxidável do tipo Van Veen. Aproximadamente 100g de sedimento da camada superficial (primeiros 2-3 centímetros) foram retirados com uma colher de aço inox e embalados em potes de alumínio previamente calcinados em mufla a 400°C por 6 horas. Os potes foram identificados e acondicionados em uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento e posteriormente armazenados em freezer (-15°C) até o momento da análise.

4.1.2 Amostragem de água

As amostras de água subsuperficial (30 cm de profundidade) foram obtidas com o auxílio de um amostrador específico (Figura 3) equipado com uma garrafa de vidro âmbar previamente limpa de 2,7 L. As amostras foram armazenadas nas próprias garrafas de vidro utilizadas na coleta, sendo posteriormente rotuladas e acondicionadas em uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento até o momento da análise.



Figura 3. Amostrador de água.

4.1.3. Amostragem de biota

4.1.3.1. Ostras

As coletas do bivalve *Crassostrea rhizophorae* foram realizadas manualmente com auxílio de uma espátula de aço inoxidável a partir de substratos já existentes no local. Em cada estação foram coletadas cerca de 50 ostras da região intermareal, com aproximadamente 10 cm de comprimento, representativas da coluna d'água. Logo após a coleta, as partes externas das conchas foram limpas de todo o material estranho fixado na superfície (algas, cracas etc.), sendo lavadas com água do local, acondicionadas em sacos plásticos, rotuladas e transferidas para uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento.

Após a coleta, foi realizado o processamento das amostras e as partes moles de 25 espécimes foram agrupadas como uma amostra simples em cada estação de amostragem para minimizar a variância natural entre os indivíduos (Gold-Bouchot *et al.*, 1995), acondicionadas em envelopes de alumínio previamente calcinados e conservadas em freezer (-15°C) até o momento da análise.

4.2. Metodologia Analítica

4.2.1. Limpeza do material

A limpeza do material garante a exclusão de interferentes que possam estar presentes e prejudicar a análise. Como a análise de microcontaminantes orgânicos trabalha com concentrações na ordem de traços ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), a presença de qualquer interferente ou fonte de contaminação alterará significativamente os valores das concentrações. O processo de limpeza pode ser feito através de rinsagem com solventes ou de calcinação do material.

Toda a vidraria e objetos utilizados durante o desenvolvimento do projeto foram lavados com 5% v/v de detergente aniônico Extran[®] (Merck), imersos em solução 5% v/v de detergente aniônico por 12–24 horas e enxaguados abundantemente em água corrente. Foram então imersos em solução 5% v/v de ácido nítrico, por 12 – 24 horas, lavados em água corrente e secos em estufa com circulação de ar forçado. Imediatamente antes do uso, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a vidraria foi rinsada três vezes com acetona P.A., seguido de três rinsadas com *n*-hexano.

4.2.2. Solventes e reagentes

Para análise de traços de contaminantes os reagentes devem possuir alto grau de pureza, de modo a não interferir nas análises. Dessa forma, todos os reagentes utilizados foram grau análise de resíduo da J.T.Baker.

A sílica gel 60 (Merck, 60-200 mesh ASTM) e a alumina (Al_2O_3) neutra (Merck, 70-230 mesh ASTM) foram previamente calcinadas em mufla a 450°C durante 6h. A ativação dos adsorventes foi feita a 160°C por 4h, sendo posteriormente desativados com 5% em peso de água Milli-Q[®] extraída com *n*-hexano. O sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) (Merck, 10-60 mesh), granular, foi calcinado a 450°C durante 6h. O cobre ativado foi previamente lavado com detergente e ácido, enxaguado com água e lavado com acetona e *n*-hexano.

4.2.3. Procedimento analítico

4.2.3.1. Sedimento e ostra

Os procedimentos de análise de sedimentos e ostras seguiram o protocolo descrito em Lana *et al.*, (2006) com modificações. Um fluxograma esquemático detalhando a seqüência da metodologia está apresentado na Figura 4.

Extração

As amostras de sedimento foram secas em estufa (40°C) com fluxo contínuo de ar e homogeneizadas em gral e pistilo de porcelana, enquanto que as amostras de ostras (5 g) foram maceradas com aproximadamente 10 g de sulfato de sódio anidro. Em seguida as amostras de sedimento (25 g) ou de ostra (5 g) foram transferidas para um cartucho de vidro, sendo adicionados 200 μL da mistura de padrões surrogados (1-tetradeceno, 1-eicoseno e *p*-terfenil). As amostras foram extraídas em Soxhlet com 200mL de uma mistura hexano/diclorometano (1:1) por 12 horas. Após a extração em Soxhlet, os lipídeos em ostras foram determinados gravimetricamente utilizando *n*-hexano.

Tratamento com cobre (somente sedimento)

Após a extração, foi adicionado cobre ativado aos extratos de amostras de sedimento para eliminação do enxofre presente, que pode interferir nas análises por cromatografia em fase gasosa. Os extratos tratados com cobre foram concentrados a 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e fluxo de N_2 e, posteriormente, submetidos ao

fracionamento para separação das frações de hidrocarbonetos alifáticos (F1) e aromáticos (F2).

Purificação (somente ostra)

Em razão de uma maior complexidade da matriz biológica, os extratos de ostra sofreram uma etapa prévia de purificação visando à remoção dos lipídeos. Os extratos foram concentrados a 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e fluxo de N₂ e, posteriormente, submetidos a cromatografia de adsorção em coluna contendo 8 g de alumina neutra. Os analitos foram então eluídos com 45 mL de 30% diclorometano em *n*-hexano. Os extratos obtidos foram concentrados a 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e fluxo de N₂ e, posteriormente, submetidos ao fracionamento para separação das frações de hidrocarbonetos alifáticos (F1) e aromáticos (F2).

Fracionamento

Os extratos de sedimento e ostra (1 mL) foram fracionados por cromatografia de adsorção em coluna de sílica/alumina (5% desativada). A 1^a fração, contendo os hidrocarbonetos alifáticos, foi eluída com 20 mL de *n*-hexano. A 2^a fração, contendo os HPAs, foi eluída com 30 mL de diclorometano/*n*-hexano (1:9), seguido de 30 mL de diclorometano/*n*-hexano (5:5). As frações F1 (sedimento) e F2 (sedimento e ostra) eluídas foram concentradas em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂ até o volume de 1 mL, sendo mantidos a 10°C até a determinação por cromatografia de fase gasosa.

Purificação Adicional (somente ostra)

Em razão da grande complexidade da matriz biológica das ostras, a purificação convencional não foi eficiente na remoção dos lipídeos. Sendo assim, uma purificação adicional por cromatografia de adsorção em coluna de gel permeação (GPC) (*Bio-Beads*[®] S-X3 – *Bio Rad*) foi realizada nas frações de hidrocarbonetos aromáticos (F2).

Montagem da coluna de gel-permeação

Uma coluna cromatográfica de vidro previamente limpa (3 cm de diâmetro externo x 40 cm de comprimento) e colmatada com lã de vidro foi preparada, com a torneira da coluna fechada, foi colocada uma pequena quantidade de solvente de eluição na coluna para prevenir a formação de bolhas na base da mesma.

Os “*Bio-Beads*” foram colocados num béquer e hidratados em uma mistura de solventes (acetona/ciclohexano) (30:70, v/v), na razão de seis partes de solvente para uma parte de resina (peso/peso). Esta mistura de solventes foi a mesma empregada na purificação e manutenção do extrato, pois a alteração do solvente pode acarretar na

modificação das condições de hidratação e, com isso, a alteração do tamanho dos poros da resina durante a corrida. A hidratação foi realizada na presença de excesso de solvente, para prevenir que a resina absorva todo o solvente e, conseqüentemente, não se hidrate completamente.

Após a total hidratação, 50 g de “*Bio-beads*” foram empacotados com auxílio de um bastão de vidro na coluna cromatográfica utilizando acetona/ciclohexano (30:70, v/v) como fase móvel. Foi preparado um funil de separação, previamente limpo, com solvente colocado acima do topo da coluna. Os “*Bio-Beads*” foram colocados em uma mistura de aproximadamente 50% “*Bio-Beads*” e 50% solvente de eluição.

Após o empacotamento de alguns centímetros de adsorvente, a torneira foi aberta para permitir que a fase móvel começasse a eluir. Foi iniciada com uma vazão lenta e gradualmente aumentou-se 10-15% a vazão. O propósito deste elevado fluxo esteve relacionado com o empacotamento da coluna e à maior pressão do que foi usado durante a separação. Foram mantidos pelo menos alguns centímetros de solvente acima da camada de resina. Nunca foi permitido que os “*Bio-Beads*” empacotados secassem, porque isso causaria a entrada de ar e a posterior criação de canais por dentro da resina, comprometendo a eficiência da coluna. Um grande volume da mistura de solvente foi eluído na coluna a fim de garantir que todas as bolhas de ar fossem removidas e que o gel atingisse o equilíbrio necessário para dar início aos testes.

A coluna de gel-permeação do Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática possui sistema manual, submetido à pressão atmosférica e em condições de temperatura constante (20°C), onde a abertura da torneira de vidro da coluna cromatográfica para a observação da vazão é total.

Após a montagem da coluna, a técnica de GPC foi validada através de testes de eluição de lipídeos e de padrões de HPAs. A função do procedimento de validação foi determinar o limite volumétrico entre as duas frações que deveriam ser absolutamente excludentes: 1) descarte, a fração que apresenta lipídeos, sem a presença de HPAs e 2) HPAs, onde estão os analitos contidos no extrato.

Purificação dos extratos de ostras

Os extratos de ostra (1 mL) foram adicionados à coluna de gel permeação e eluídos com acetona/ciclohexano (3:7) à taxa de 4 a 5 mL/min. Os primeiros 100 mL foram descartados e os 130 mL posteriores, contendo os analitos, foram coletados em proveta e concentrados a 1 mL em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂, sendo mantidos a 10°C até a determinação por cromatografia de fase gasosa.

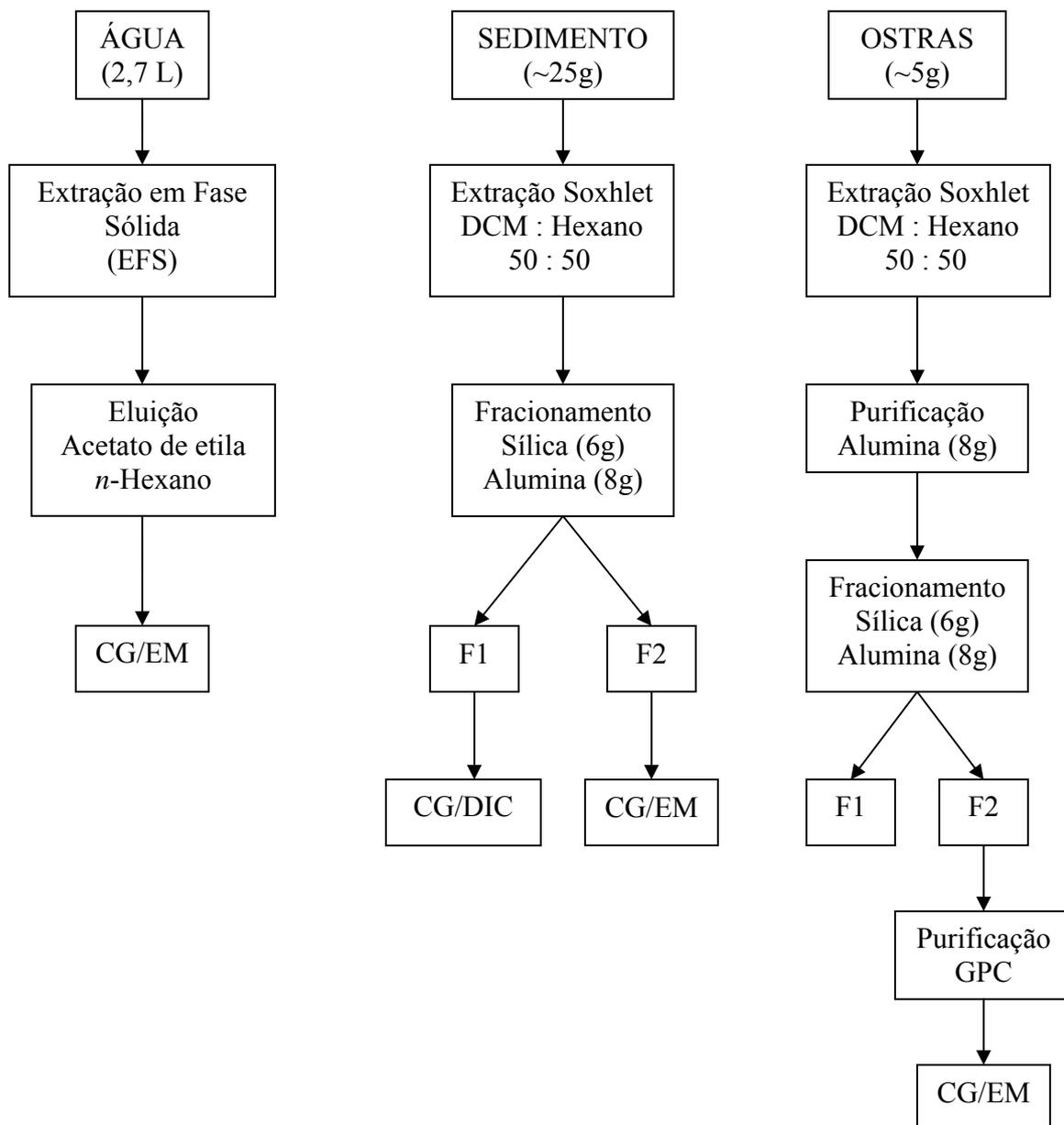


Figura 4. Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras.

4.2.3.2. Água

As amostras de água (incluindo a fração dissolvida e particulada) foram extraídas pelo método de extração em fase sólida (EFS) (Lanças, 2004) utilizando cartuchos de 6 mL contendo 1g de C18 (IST Isolute). Um fluxograma esquemático detalhando a seqüência da metodologia está apresentado na Figura 5.

Após uma etapa de condicionamento do C18 com metanol (3 x 3 mL), os frascos de 2,7 L contendo as amostras de água foram conectados por um tubo de teflon ao topo dos cartuchos e as amostras lentamente aspiradas através do C18 com aplicação de vácuo. Os cartuchos foram secos e os analitos retidos no C18 foram eluídos com acetato

de etila (3 x 3 mL) seguido de *n*-hexano (3 x 3 mL) (Figura 5), sendo posteriormente concentrados a 1 mL em fluxo suave de N₂ e mantidos a 10°C até a determinação por cromatografia de fase gasosa.

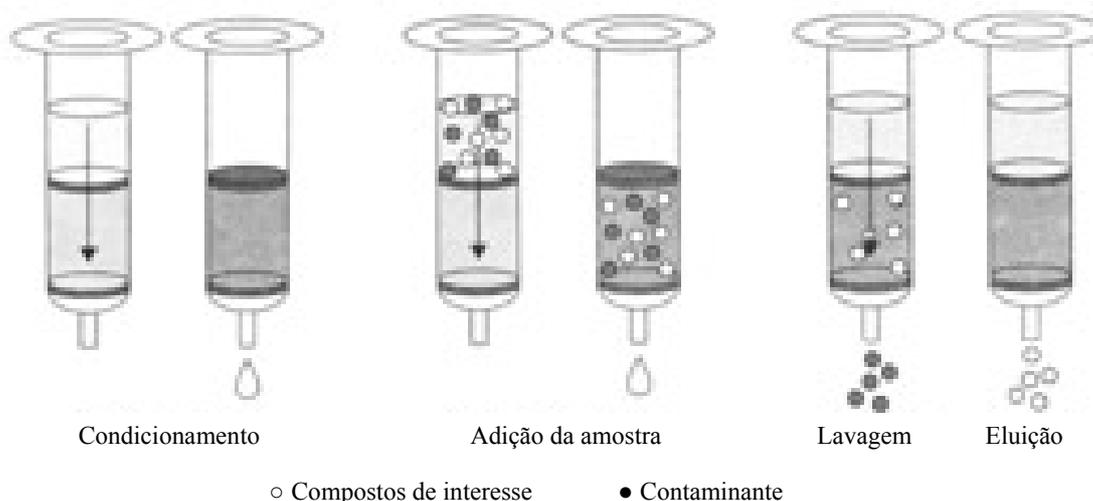


Figura 5. Etapas da extração de fase sólida (EFS) (Fonte: Lanças, (2004)).

4.2.3.3. Identificação e Quantificação dos Analitos

O fracionamento dos extratos em hidrocarbonetos alifáticos (F1) e aromáticos (F2) foi obtido por cromatografia líquida de adsorção em coluna de sílica/alumina utilizando *n*-hexano e diclorometano/*n*-hexano como eluentes. As frações eluídas foram concentradas em evaporador rotatório e sob fluxo de nitrogênio a 1 mL e analisadas por cromatografia gasosa.

Hidrocarbonetos Alifáticos

A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada em cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 equipado com detector de ionização de chama (CG/DIC) e injetor automático de amostra. Utilizou-se uma coluna cromatográfica capilar (Elite-1 - 100% dimetilpolisiloxano) de 30 metros, 0,25mm DI e 0,25µm de espessura de filme. A programação de temperatura iniciou em 40°C com aumento a taxa de 5°C.min⁻¹ até 290°C, ficando constante por 5 min e aumento até 300°C a taxa de 10°C.min⁻¹ mantendo-se por 10 minutos. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C no modo *splitless* e do detector a 300°C. Foi utilizado He como gás carreador em um fluxo de 1,5 mL.min⁻¹. O volume de amostra injetado foi de 1 µL e a identificação dos 27 compostos alifáticos foi baseada nos tempos de retenção de padrões autênticos. A quantificação foi realizada através das curvas analíticas de cada analito pelo método de

cálculo de padronização interna utilizando-se o 1-hexadeceno. Para avaliar a recuperação da metodologia foram utilizados o 1-tetradeceno e 1-eicoseno como padrões surrogados.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O protocolo EPA-8270-C foi adotado para determinação dos 16 HPAs prioritários segundo EPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Acf), acenafteno (Ace), fluoreno (F), fenantreno (Fe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fl), pireno (P), benzo(a)antraceno (B(a)A), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (B(b)Fl), benzo(k)fluoranteno (B(k)Fl), benzo(a)pireno (B(a)P), indeno(1,2,3-cd)pireno (IP), dibenzo(a,h)antraceno (DB(ah)A) e benzo(ghi)perileno (B(ghi)Pe) e dos seguintes compostos alquilados: C1- a C4-naftalenos (1MN, 2MN, C2N, C3N e C4N); C1- a C3-fluorenos (C1F, C2F e C3F); C1- a C3-dibenzotiofenos (C1Dbt, C2Dbt e C3Dbt); C1- a C4-fenantrenos (C1Fe, C2Fe, C3Fe e C4Fe); C1- e C2-pirenos (C1P, C2P), C1- e C2-crisenos (C1Cri, C2Cri) e também bifenil (Bf), dibenzotiofeno (Dbt), benzo(e)pireno (B(e)P) e perileno (Pe). A soma de todos os 23 hidrocarbonetos aromáticos quantificados e seus alquilados foi considerada como o total de HPAs em ostras e sedimentos, enquanto em água foi considerado somente a soma dos 23 compostos, sem os compostos alquilados.

Os HPAs foram determinados utilizando um cromatógrafo de fase gasosa equipado com espectrômetro de massas (Perkin Elmer Clarus 500 – *Gas Chromatograph Mass Spectrometer*) e amostrador automático. Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar (Elite-5MS - 5% Diphenil – 95% Dimetilsiloxano) de 30 metros, 0,25mm DI e 0,25µm de espessura de filme. A programação de temperatura iniciou em 40°C com aumento à taxa de 10°C.min⁻¹ até 60°C, aumento da temperatura na razão 5°C.min⁻¹ até 290°C, sendo mantida por 5 min e aumento da temperatura na razão 10°C.min⁻¹ até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C no modo splitless (fluxo do split 50:1 após 1 min). A linha de transferência foi mantida a 280°C e a fonte do detector a 200°C com energia de 70ev. Foi utilizado He como gás carreador em um fluxo de 1,5 mL.min⁻¹. O volume injetado de amostra foi de 1µL através do monitoramento seletivo de íons como modo de aquisição e quantificação por padronização interna utilizando os padrões deuterados: Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12 e Perileno-d12. A identificação dos compostos foi baseada no espectro de massas individuais e nos tempos

de retenção comparados com padrões autênticos e bibliotecas. A recuperação da metodologia foi avaliada através da adição do p-terfenil-d14 como padrão surrogado. A curva de calibração dos HPAs foi construída através de regressão linear por padronização interna, excluindo-se a origem, utilizando-se os níveis de concentração de 5 a 1000 ng.mL⁻¹. As curvas foram divididas em dois níveis: nível baixo (5, 10, 20, 50 e 100 ng.mL⁻¹) e nível alto (50, 100, 250, 500 e 1000 ng.mL⁻¹) para obter uma melhor linearidade. Na análise dos HPAs alquilados foi utilizada a fração aromática de diesel para identificarem-se os padrões, sendo a quantificação realizada pela curva de calibração dos homólogos não alquilados.

Os limites de detecção dos *n*-alcanos e HPAs foram calculados seguindo a recomendação USEPA (1994), onde a concentração mais baixa da curva de calibração é diluída e analisada por cromatografia de fase gasosa de modo a encontrar-se uma razão sinal/ruído de 2,5 a 5. Escolhida a concentração, esta foi analisada 7 vezes e o desvio padrão determinado, calculando-se o limite de detecção por:

$$LD = t_{\text{student}} * s$$

onde:

$$t_{\text{student}} (n=7, \alpha=0,99) = 3,143$$

s = desvio padrão das réplicas

Para os HPAs e *n*-alcanos foi utilizado o menor ponto da curva de calibração como limite de quantificação, considerando-se a extração de 25 g de sedimento, o valor de LQ é aproximadamente de 0,2 ng.g⁻¹ para os HPAs e 0,07 µg.g⁻¹ para o *n*-alcanos. Para a extração de 5 g de ostras o valor de LQ é aproximadamente 1 ng.g⁻¹ para os HPAs e para a extração de 1 L de água o valor de LQ é aproximadamente 5 ng.mL⁻¹ para os HPAs.

4.2.3.4. Controle Analítico

A avaliação da metodologia e o controle de qualidade analítica foram feitos através da avaliação de brancos analíticos e de fortificações utilizando como matriz o sulfato de sódio, curvas de calibração com padrões certificados, análises de material de referência certificados e uso de padrões surrogados e internos. As fortificações foram feitas na concentração de 100 ng.mL⁻¹ para análise de HPAs (Tabela 6) e 2 µg.mL⁻¹ para *n*-alcanos (Tabela 7).

Os padrões surrogados são utilizados para quantificação das perdas ou adição dos compostos durante o processo de análise. As amostras devem conter 80% dos

analitos com recuperação entre 40% e 130% (Sericano *et al.*, 2001). A recuperação entre 40-130% foi em torno de 70,8% do total de HPAs, enquanto a recuperação dos *n*-alcanos foi de 89,6% do total de compostos nas amostras de sedimento.

Tabela 6. Limites de detecção instrumental, níveis no branco e recuperação das fortificações dos HPAs determinados por CG/EM.

Amostra	LD (ng.mL ⁻¹)	Branco do processo (ng.mL ⁻¹)	Fortificação Concentração teórica (100 ng.mL ⁻¹)	Fortificação % de recuperação (média 3 réplicas)	Desvio Padrão	CV (%)
Naftaleno	1,26	0,73	99,00	45,75	7,02	15,35
2 Metil naftaleno	3,43	4,14	415,52	67,05	6,33	9,44
1 Metil naftaleno	0,30	<LD	99,96	67,43	5,84	8,66
2,6 Dimetil naftaleno	0,35	<LD	99,50	80,08	3,23	4,03
Bifenil	0,49	<LD	99,50	74,77	3,12	4,17
Acenaftileno	0,37	<LD	103,89	66,96	3,33	4,98
Acenafteno	0,31	<LD	102,96	87,55	1,81	2,07
Fluoreno	0,54	<LD	129,85	95,14	0,13	0,13
Dibenzotiofeno	0,66	<LD	101,18	42,81	4,63	10,82
Fenantreno	0,48	<LD	101,28	97,55	2,81	2,88
Antraceno	0,57	<LD	97,02	67,42	0,79	1,18
Fluoranteno	0,14	<LD	74,58	88,84	3,90	4,39
Pireno	0,20	<LD	98,00	94,15	4,54	4,82
Benzo(a)antraceno	0,72	<LD	101,89	87,16	2,36	2,71
Criseno	0,50	<LD	104,94	94,89	1,69	1,78
Benzo(b)fluoranteno	0,24	<LD	81,67	102,63	1,88	1,83
Benzo(k)fluoranteno	0,24	<LD	51,48	108,36	2,84	2,62
Benzo(e)pireno	0,50	<LD	127,87	102,24	2,09	2,05
Benzo(a)pireno	0,24	<LD	100,16	84,25	2,80	3,32
Perileno	0,35	<LD	100,98	74,05	3,42	4,62
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,82	<LD	74,92	127,66	7,67	6,01
Dibenzo(a,h)antraceno	0,59	<LD	76,19	118,39	8,65	7,31
Benzo(ghi)perileno	0,40	<LD	86,74	113,60	4,46	3,92
p-terfenil-d14						
Recuperação do surrogado (%)	0,89	92,60	102,50	112,09	3,76	3,36

<LD – abaixo do limite de detecção do método

Materiais de referência certificados foram utilizados para avaliar a eficiência dos métodos analíticos. O procedimento analítico adotado para determinação de HPAs em sedimento foi avaliado através da análise de uma amostra de material de referência certificado de sedimento (IAEA 417) (Villeneuve *et al.*, 2002) (Tabela 8) e de tecido de peixes (IAEA 406) (Villeneuve *et al.*, 2000) (Tabela 9).

Tabela 7. Limites de detecção instrumental, níveis no branco e recuperação das fortificações dos *n*-alcanos por CG/DIC.

Amostra	LD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Branco do processo ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Fortificação Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Fortificação % de recuperação
C12	0,05	<LD	1,66	12,97
C13	0,05	<LD	1,72	30,45
TETRADECENO	0,10	0,43	1,99	37,16
C14	0,05	<LD	2,02	45,97
C15	0,05	<LD	1,73	50,07
C16	0,05	<LD	1,82	54,69
C17	0,05	<LD	1,56	58,67
PRISTANO	0,05	<LD	1,81	60,68
C18	0,05	<LD	2,00	61,52
FITANO	0,05	<LD	1,65	61,39
C19	0,05	<LD	1,59	65,32
EICOSENO	0,05	1,61	1,97	61,19
C20	0,05	<LD	1,59	65,27
C21	0,05	<LD	1,60	68,34
C22	0,05	<LD	1,57	70,30
C23	0,05	<LD	1,58	70,87
C24	0,05	<LD	1,75	79,26
C25	0,05	<LD	1,58	90,38
C26	0,05	<LD	1,73	95,80
C27	0,05	0,06	1,83	91,20
C28	0,05	0,06	1,59	91,19
C29	0,05	0,11	1,73	83,30
C30	0,05	0,08	1,67	77,86
C31	0,05	0,09	1,58	74,04
C32	0,05	0,06	1,56	70,44
C33	0,10	0,07	1,60	66,90
C34	0,10	<LD	1,64	64,15
C35	0,10	<LD	1,64	56,90
C36	0,10	<LD	1,60	53,69

<LD – abaixo do limite de detecção do método

Os resultados da análise da amostra de sedimento IAEA 417 apresentaram recuperação dos compostos variando de 43,3 a 424,4%, enquanto as amostras de peixe IAEA 406 apresentaram uma recuperação satisfatória de apenas 40% dos compostos analisados.

Tabela 8. Resultados de recuperação de HPAs em amostra de material de referência de sedimentos IAEA 417 (n=1) (concentrações expressas em ng.g⁻¹).

Amostra	Concentração esperada/teórica (ng.g ⁻¹)	Concentração encontrada (ng.g ⁻¹)	% Encontrada
Naftaleno	150	106	70,7
1 Metil Naftaleno	53	50	94,3
2 Metil Naftaleno	81	113	139,5
Bifenil	42	33	78,6
Acenaftileno	42	21	50,0
Acenafteno	180	179	99,4
Fluoreno	230	218	94,8
Fenantreno	3900	3891	99,8
Antraceno	630	534	84,8
Fluoranteno	7700	6654	86,4
Pireno	6000	4180	69,7
Benzo(a)antraceno	3200	2606	81,4
Criseno	3600	4595	127,6
Benzo(b)fluoranteno	4100	2855	69,6
Benzo(k)fluoranteno	2000	1110	55,5
Benzo(e)pireno	3000	1836	61,2
Benzo(a)pireno	2800	1876	67,0
Perileno	1200	842	70,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2700	1879	69,6
Dibenzo(a,h)antraceno	1100	476	43,3
Benzo(g,h,i)perileno	2300	1499	65,2
C1 Fenantreno	320	1358	424,4
C2 Fenantreno	580	635	109,5

Tabela 9. Resultados de recuperação de HPAs em amostra de material de referência certificado de peixes IAEA 406 (n=3) (concentrações expressas em ng.g⁻¹).

	N1 (ng.g ⁻¹)	N2 (ng.g ⁻¹)	N3 (ng.g ⁻¹)	Conc. média encontrada (ng.g ⁻¹)	DP	CV (%)	Conc. esperada (ng.g ⁻¹)	Intervalo de Confiança (95%)
Naf	20,19	18,50	13,03	17,24	3,74	21,71	24	16-440
Acf	2,47	1,55	1,35	1,79	0,59	33,23	8	1,1-26
Ace	<LD	1,75	1,71	1,73	0,03	1,63	1100	0,29-2300
Fe	6,20	8,01	7,04	7,08	0,90	12,78	22	8-220
Ant	<LD	2,49	1,60	2,04	1,59	61,72	19	15-43
Fl	3,34	2,30	2,05	2,57	0,68	26,63	4,9	4-9,6
P	3,67	2,21	2,13	2,67	0,86	32,31	4,5	2,1-9,1
B(a)A	4,26	2,43	2,50	3,06	1,04	33,88	0,81	0,24-0,91
Cri	<LD	2,51	2,39	2,45	2,45	57,78	2,3	2,2-4,4
B(b)Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	2,3	0,78-9,5
B(k)Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	2,8	0,38-130
B(a)P	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	2,9	0,62-3
B(g,h,i)Pe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	0,78	0,28-1,3
C1 Fe	<LD	9,38	10,74	10,06	10,06	56,41	12	3,6-92
C2 Fe	<LD	1,01	0,60	0,80	0,81	63,02	4,7	3,3-10

Para avaliar a eficiência do método de análise de *n*-alcanos e HPAs em água, foram realizados testes com *spike* de padrões em amostras de água do mar e água

destilada (Bonow *et al.*, 2006). Os resultados da análise em água apresentaram recuperação dos compostos variando entre 49 e 90% para os *n*-alcanos e 29 e 107% para os HPAs (Tabela 10).

Tabela 10. Resultados de recuperação de *n*-alcanos e HPAs em amostra de água.

Composto	Recuperação (%)		
	N1	N2	N3
C14	76,04	90,8	77,77
C20	73,82	79,93	87,3
C33	55,38	49,91	43,19
Naftaleno	87,23	107,52	81,82
Fenantreno	72,91	73,92	72,4
Pireno	45,19	45,16	44,5
Benzo(ghi)perileno	37,44	32,69	29,01

4.2.3.5. Carbono orgânico no sedimento

A vidraria utilizada foi lavada e enxaguada em água corrente e, posteriormente, imersa em solução de ácido clorídrico (20% v/v) com água Milli-Q[®] durante dois dias. Posteriormente, estas foram enxaguadas e imersas por dois dias em água Milli-Q[®] e secas em estufa.

Subamostras de sedimento seco (~2 g) foram maceradas, homogeneizadas e secas em estufa por 24 horas a 50°C. Em seguida foram fumegadas por 24 horas em um dessecador contendo ácido clorídrico concentrado para a remoção de carbono inorgânico. Posteriormente, as amostras foram colocadas na estufa a 50°C por 24 horas e armazenadas em um dessecador até a análise no CHNS.

O teor de carbono orgânico foi determinado no analisador elementar CHNS (Perkin Elmer 2400 Série II). As amostras foram pesadas em balança analítica (~2,5 mg) e colocadas no aparelho, sendo estas analisadas no modo CHN. Amostras de referência certificadas de acetanilida (71,09% de C) foram analisadas para validação do método.

O método é baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO₂, H₂O e N₂. A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando os seguintes reagentes EA 1000[®] (Perkin Elmer) e vanádio de prata, e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos com tungstênio de prata em óxido de magnésio na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e, posteriormente, separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função

de sua condutividade térmica e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H e N na amostra.

Foram analisadas quatro amostras de referência certificadas de acetanilida (71,09% de C) para validação do método, a média de recuperação das amostras de referência foi em torno de 99,6% ($\pm 0,99$).

4.2.3.6. Granulometria

A separação do material grosseiro do fino foi feita conforme a metodologia descrita por Suguio (1973), sendo peneiragem para os sedimentos grosseiros e pipetagem para os sedimentos finos. A classificação do material foi baseada em Wentworth (1922).

5. Resultados e Discussão

5.1. Água

5.1.1. Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais para as amostras de água analisadas variaram entre 0,1 (#8 Ilha da Cotinha e #11 Itaqui) e 5,7 (#1 Ponta da Graciosa) $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (Tabela 11). Na água as relações encontradas sugerem uma equivalência entre alcanos pares e ímpares (valores próximos de 1), indicando aportes associados a atividades com petróleo (Readman *et al.*, 2002) (Figura 6). Isto pode ser explicado pela grande atividade de navegação comercial e de lazer em toda a extensão da Baía de Paranaguá.

A razão pristano/fitano é utilizada para diferenciar a origem dos hidrocarbonetos, sendo que o predomínio de pristano (entre 3-5) indica aportes biogênicos, enquanto que próximos de 1 a contaminação petrogênica (Steinhauer & Boehm, 1992). Neste estudo foram encontradas razões próximas de 1 em 8 estações amostradas (#2 Bóia 15, #4 Gererês, #5 Anhaia, #6 Itiberê, #7 Ilha dos Papagaios, #9 Benito, #10 Guapicum, #11 Itaqui, #12 Saco do Limoeiro) e razões maiores que 3 em 3 estações (#1 Ponta da Graciosa, #3 Bóia 2, #8 Ilha da Cotinha).

Os valores de hidrocarbonetos alifáticos totais encontrados foram maiores do que os encontrados por Zanardi *et al.* (1999) em um estudo realizado em São Sebastião,

onde os valores encontrados variaram entre 0,4 e 2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que caracteriza a área como pouco contaminada por hidrocarbonetos de petróleo.

No presente estudo foram encontradas concentrações mais altas para os compostos C24 a C34 na estação #1 (Ponta da Graciosa), estes valores podem estar relacionados com uma contaminação pontual por óleo, uma vez que não foram encontradas concentrações semelhantes nas outras estações.

Tabela 11. Concentração e relações entre hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de água ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

Alifáticos ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10	# 11	# 12
C14	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD	0,01
C15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03
C16	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD
C17	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD
Pristano	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD							
C18	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	< LD	0,01
Fitano	< LD	0,01	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01					
C19	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD							
C20	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
C21	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD							
C22	0,03	0,02	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01
C23	0,07	0,01	0,01	0,01	< LD	0,01	< LD	0,01				
C24	0,16	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	< LD	0,01	0,01	0,01	0,02
C25	0,28	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	< LD	0,01	0,01	< LD	0,02
C26	0,40	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
C27	0,60	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
C28	0,62	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05
C29	0,79	0,05	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05
C30	0,65	0,05	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05
C31	0,67	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
C32	0,50	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04
C33	0,42	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD	0,03
C34	0,35	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	< LD	0,01	< LD	< LD	0,03
C35	< LD											
C36	< LD											
Σ n-C14-C-36	5,6	0,6	0,5	0,5	0,2	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,5
C17/Pristano	1,1	2,3	0,9	9,6	9,7	4,1	8,0	0,3	2,7	1,3	3,7	2,3
C18/Fitano	13,5	3,7	6,8	8,6	8,5	6,8	15,4	5,4	1,5	2,0	2,3	1,2
Pristano/Fitano	-	1,7	-	0,6	0,5	0,6	0,7	-	-	1,2	1,0	0,4
Ímpar/Par	1,0	0,9	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6	0,7	1,0	0,8	0,9	0,8

LD = 5 ng.mL^{-1}

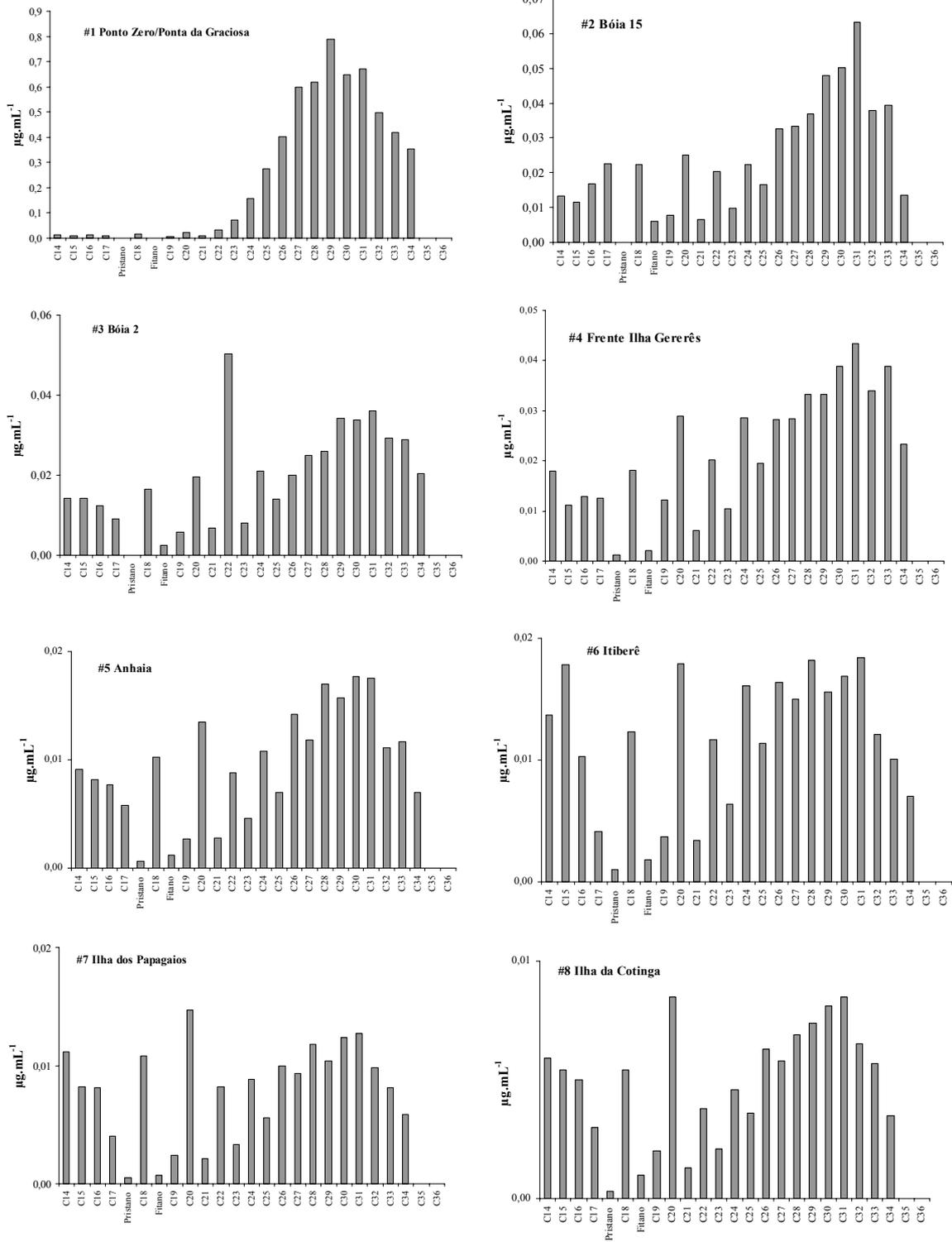


Figura 6. Perfil dos *n*-alcanos (*n*-C₁₄-C₃₆) ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) nas amostras de água.

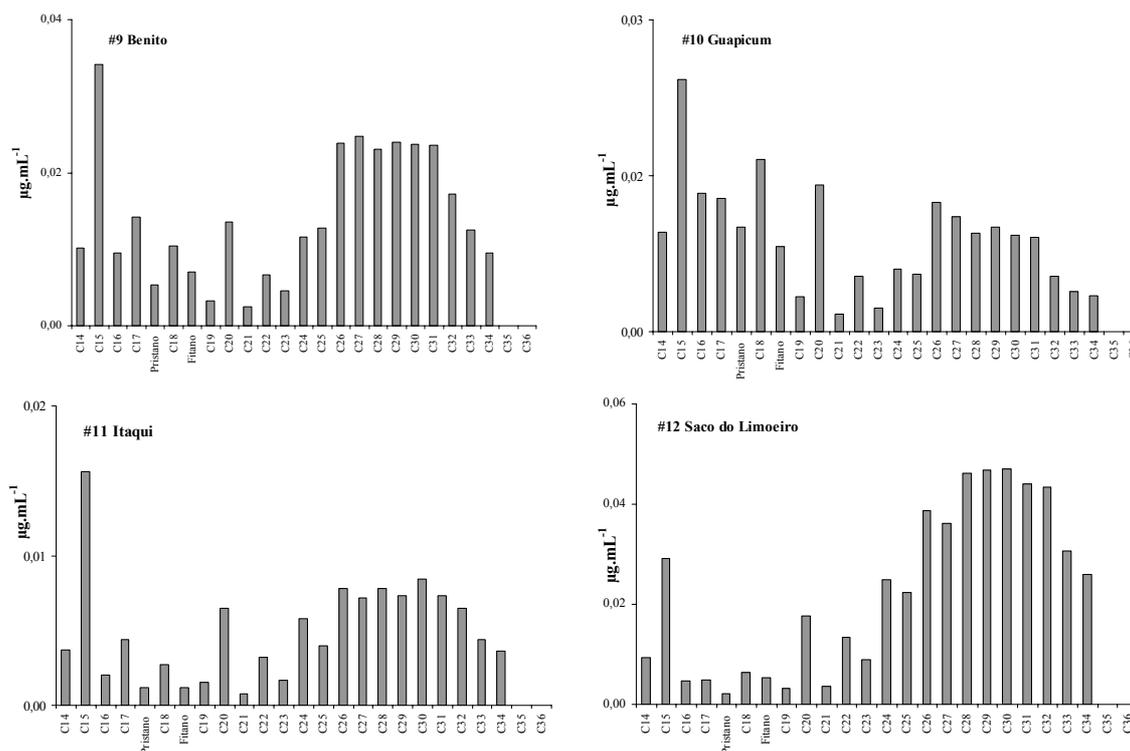


Figura 6 (cont.). Perfil dos *n*-alcanos (*n*-C₁₄-C₃₆) (µg.mL⁻¹) nas amostras de água.

5.1.2. HPAs

As concentrações do somatório de 23 HPAs analisados variaram entre 23,70 e 92,8 ng.mL⁻¹, com exceção da estação # 8 (Ilha da Cotonga) que apresentou um valor de 246,3 ng.mL⁻¹ (Tabela 13). Quase todos os HPAs individuais foram detectados em pelo menos uma estação e os dados estão de acordo com outros estudos já publicados (Kucklick & Bidleman, 1994). Os valores variaram entre <5ng.mL⁻¹ (LD) e 108,37 ng.mL⁻¹, tendo o predomínio do naftaleno, 2-metil-naftaleno e fenantreno, que representaram entre 21-79% da concentração total. Por outro lado, os HPAs de alto peso molecular, com menor solubilidade em água como benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno, foram detectados em apenas cinco estações e criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno não foram detectados em nenhuma estação amostrada (Figura 7).

As maiores concentrações foram encontradas em três estações (#8 Ilha da Cotonga, #9 Benito e #10 Guapicum), provavelmente por influência da proximidade de áreas urbanas (#8) e descarga de rios (#9 e #10). Quando a soma dos 16 HPAs (USEPA, 2005) é considerada, a concentração total varia de 13,50 a 153,87 ng.mL⁻¹. Estas concentrações estão na mesma ordem de magnitude daquelas descritas após diferentes

derrames de óleo. Por exemplo, depois do acidente com o navio *Exxon Valdez* foram encontradas concentrações maiores que 6 ng.mL^{-1} (Short and Harris, 1996).

De acordo com um estudo realizado por WHO (1997), a concentração dos HPAs individuais em águas superficiais e costeiras consideradas não contaminadas é geralmente em torno de 50 ng.mL^{-1} e concentrações acima deste ponto indicam contaminação; este mesmo estudo revelou que concentrações de 700 ng.mL^{-1} de benzo(a)pireno correspondem a um risco adicional de câncer de 10^{-5} no tempo de vida.

Dados da literatura mostram que a contaminação por HPAs aumenta em áreas caracterizadas por atividades antropogênicas na costa e, em particular, foi observado que o tamanho do porto e a intensidade do tráfego de embarcações podem influenciar as concentrações de HPAs na camada superficial da água (Wurl & Obbard, 2004).

Apesar de importantes distritos industriais e urbanos estarem situados próximos aos locais da amostragem, as concentrações dos HPAs encontradas nas águas da Baía de Paranaguá foram mais baixas do que os valores encontrados em Livorno (Itália), considerada uma área pouco impactada por aportes antrópicos, onde as concentrações encontradas variaram entre 1,8 e 157 ng.mL^{-1} (Σ 23HPAs) (Cincinelli *et al.*, 2001).

Na costa de Alexandria (Egito) e *Winyah Bay* e *North Inlet* (Carolina do Sul), áreas consideradas levemente impactadas, foram encontradas concentrações médias de $0,25 \text{ ng.mL}^{-1}$ (Σ 16 HPAs) (El Nemr & Abd-Allah, 2003) e $0,65 \pm 1,2 \text{ ng.mL}^{-1}$ (Σ 16 HPAs) (Kucklick & Bidleman, 1994), respectivamente. As concentrações encontradas neste estudo também são maiores do que as reportadas por Cleary *et al.* (2000) em amostras coletadas em 1993 próximas a Veneza, que variaram entre 7,2 e $10,4 \text{ ng.mL}^{-1}$ (Σ 16 HPAs) (Tabela 12).

Uma análise das principais fontes de aporte de HPAs para a coluna d'água pode ser feita com base na distribuição dos HPAs individuais e a razão entre alguns deles. A ocorrência simultânea das razões dos isômeros fenantreno/antraceno < 10 nas estações #8 (Ilha da Cotonga) e #9 Benito indica uma origem pirolítica (combustão) para estas estações, enquanto as razões fluoranteno/pireno < 1 nas estações #6 (Itiberê), #8 (Ilha da Cotonga), #9 (Benito) e #10 (Guapicum) indica uma origem petrogênica nestas estações. (Benlahcen *et al.*, 1997; Garrigues *et al.*, 1993).

Na maioria das estações amostradas ocorre um predomínio de HPAs com 2-3 anéis, indicando presença de aportes petrogênicos, porém algumas estações apresentam maiores concentrações de compostos com 4 ou mais anéis (#2 Bóia 15, #6 Itiberê, #7

Ilha dos Papagaios e #10 Guapicum), indicando uma presença, ainda que pequena, de aportes pirolíticos.

Tabela 12. Concentração de HPAs em água de diferentes regiões.

HPAs	Concentrações (ng.mL ⁻¹)	Diagnóstico	Fonte
Livorno (Itália) (Σ23HPAs)	1,8 – 157	Pouco impactada por aportes antrópicos.	(Cincinelli <i>et al.</i> , 2001)
Alexandria (Egito) (Σ16HPAs)	0,25	Levemente impactadas.	(El Nemr & Abd-Allah, 2003)
Winyah Bay e North Inlet (Carolina do Sul, EUA) (Σ16HPAs)	0,65±1,2		
Veneza (Σ16HPAs)	7,2 – 10,4	Pouco impactada.	(Cleary <i>et al.</i> , 2000)
Σ 23 HPAs	23,70 – 246,3		Presente estudo
Σ 16 HPAs	13,5 – 153,9		

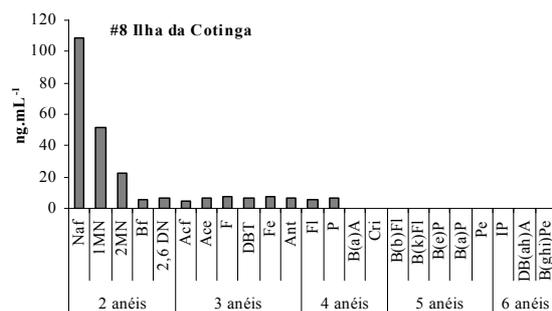
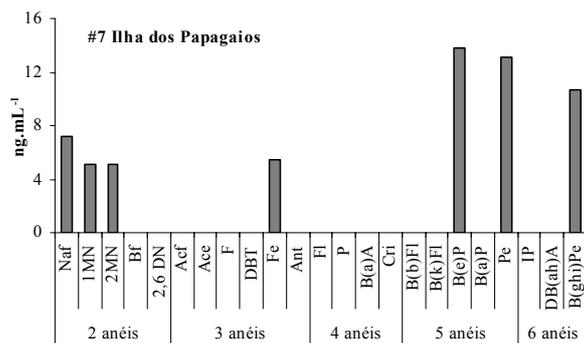
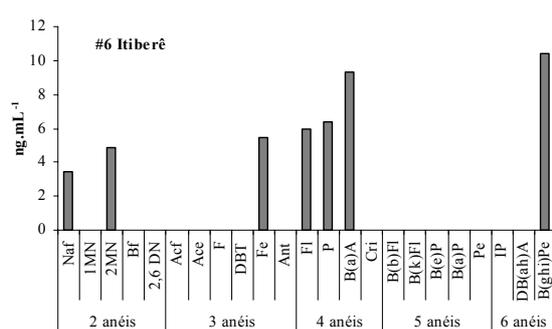
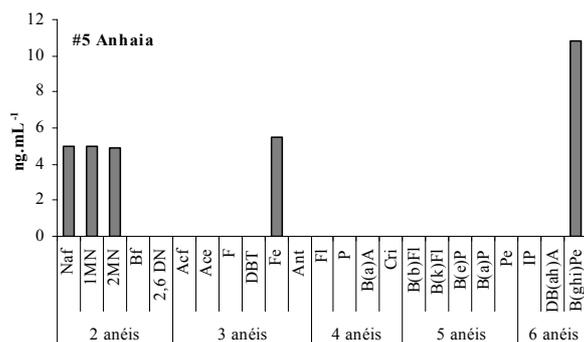
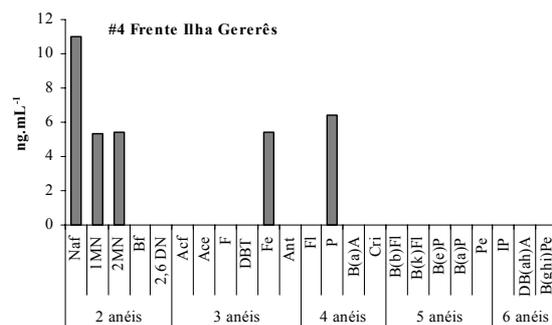
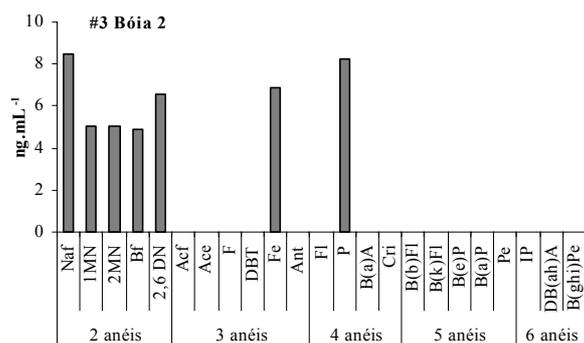
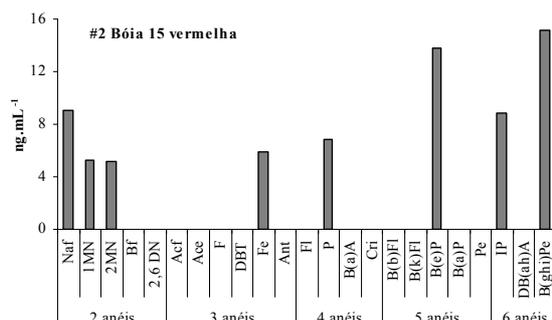
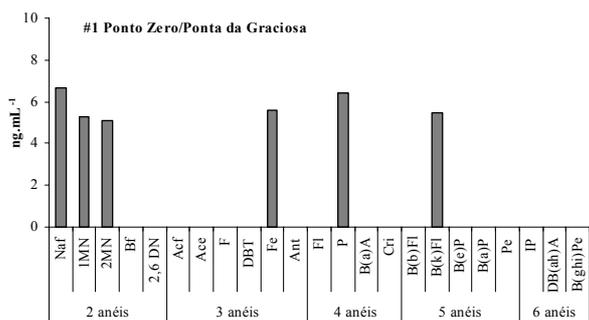


Figura 7. Perfil dos HPAs (ng.mL⁻¹) nas amostras de água.

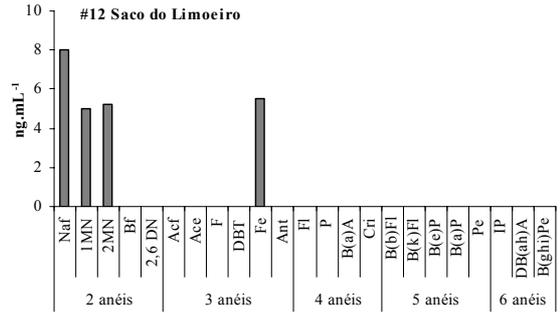
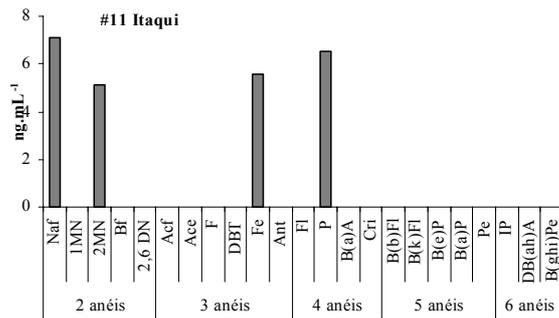
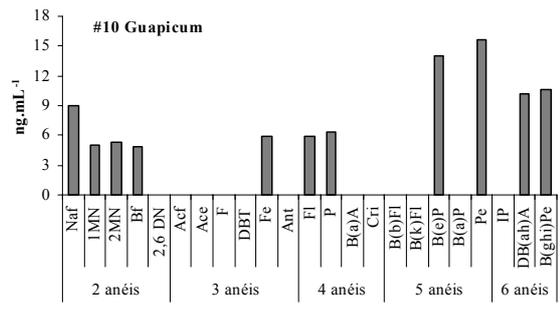
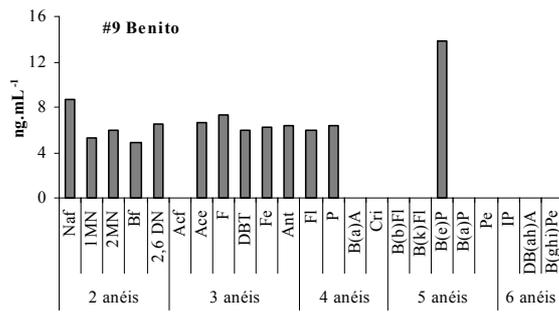


Figura 7 (cont.). Perfil dos HPAs (ng.mL⁻¹) nas amostras de água.

Tabela 13. Concentração e razões entre HPAs nas amostras de água (ng.mL⁻¹).

HPAs (ng.mL ⁻¹)	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	# 8	# 9	# 10	# 11	# 12
Naftaleno	6,68	9,03	8,46	10,97	4,95	3,42	7,15	108,37	8,64	8,94	7,10	8,00
1 Metil Naftaleno	5,29	5,27	5,05	5,29	5,02	< LD	5,08	51,29	5,24	5,06	< LD	5,00
2 Metil Naftaleno	5,11	5,19	5,07	5,42	4,93	4,85	5,07	22,95	5,95	5,38	5,14	5,20
Bifenil	< LD	< LD	4,86	< LD	< LD	< LD	< LD	5,24	4,94	4,93	< LD	< LD
2,6 Dimetil Naftaleno	< LD	< LD	6,56	< LD	< LD	< LD	< LD	6,59	6,56	< LD	< LD	< LD
Acenaftileno	< LD	4,71	< LD	< LD	< LD	< LD						
Acenafteno	< LD	6,65	6,64	< LD	< LD	< LD						
Fluoreno	< LD	7,65	7,38	< LD	< LD	< LD						
Dibenzotiofeno	< LD	6,33	5,95	< LD	< LD	< LD						
Fenantreno	5,63	5,92	6,84	5,45	5,48	5,44	5,49	7,47	6,27	5,87	5,57	5,51
Antraceno	< LD	6,41	6,34	< LD	< LD	< LD						
Fluoranteno	< LD	5,95	< LD	6,09	5,98	5,95	< LD	< LD				
Pireno	6,42	6,86	8,23	6,41	< LD	6,41	< LD	6,52	6,43	6,40	6,50	< LD
Benzo(a)antraceno	< LD	9,33	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD				
Criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD							
Benzo(b)fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD							
Benzo(k)fluoranteno	5,45	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD						
Benzo(e)pireno	< LD	13,84	< LD	< LD	< LD	< LD	13,83	< LD	13,84	14,00	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD							
Perileno	< LD	13,13	< LD	< LD	15,60	< LD	< LD					
Indeno(1.2.3-cd)Pireno	< LD	8,84	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD					
Dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	10,14	< LD	< LD							
Benzo(g,h,i)perileno	< LD	15,16	< LD	< LD	10,83	10,36	10,69	< LD	< LD	10,59	< LD	< LD
Σ 23 HPAs	34,58	70,12	45,07	33,54	31,21	45,76	60,43	246,27	90,15	92,85	24,31	23,70
Σ 16 HPAs (EPA)	24,18	45,82	23,53	22,82	21,25	40,91	23,32	153,87	47,66	47,88	19,17	13,50
% 2-3 anéis	65,67	36,24	81,74	80,90	65,30	29,95	37,70	94,88	70,89	32,50	73,24	100
% 4-5 anéis	34,33	63,76	18,26	19,10	34,70	70,05	62,30	5,12	29,11	67,50	26,76	0
FI/(FI+PI)	0	0	0	0	0	0,48	0	0,48	0,48	0,48	0	0
fluoranteno/pireno	0	0	0	0	0	0,93	0	0,93	0,93	0,93	0	0
B(a)A/228	0	0	0	0	0	1,00	0	0	0	0	0	0
benzo(a)antraceno/criseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
fenantreno/antraceno	0	0	0	0	0	0	0	1,16	0,99	0	0	0
IP/(IP+B(ghi)Pe)	0	0,37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pireno/perileno	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,41	0	0
% perileno / Σ23 HPAs	0	0	0	0	0	0	21,72	0	0	16,80	0	0

LQ = 5 ng.mL⁻¹

FI/(FI+PI) = fluoranteno/(fluoranteno + pireno); B(a)A/228 = benzo(a)antraceno/228; IP/(IP+B(ghi)Pe) = indeno(1,2,3-cd)pireno/(indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(ghi)perileno)

5.2. Sedimento

As concentrações de hidrocarbonetos encontradas nas amostras de sedimento estão expressas em ng.g^{-1} de peso seco.

5.2.1. Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais para as amostras de sedimento analisadas variaram entre 13.968 (#6 Itiberê) e 80.774 (#5 Anhaia) ng.g^{-1} (Tabela 15). Alguns autores consideram valores inferiores a 10.000 ng.g^{-1} (peso seco) em sedimentos estuarinos e até maiores, onde há contribuição significativa de plantas superiores, como locais livres de contaminação (Volkman *et al.*, 1992; UNEP, 1991; NRC, 1985). Por outro lado, regiões com concentrações superiores a $500.000 \text{ ng.g}^{-1}$ são indicativas de locais cronicamente contaminados por óleo (Volkman *et al.*, 1992). Neste estudo, os valores apresentaram-se maiores que 10.000 ng.g^{-1} , mas bastante inferiores a $500.000 \text{ ng.g}^{-1}$, o que pode indicar que as estações amostradas são locais livres de contaminação, principalmente se comparados a locais considerados cronicamente contaminados por óleo, como New York Bight ($5.000\text{-}2.900.000 \text{ ng.g}^{-1}$) (Farrington & Tripp, 1977) e Hong Kong ($60.000\text{-}646.000 \text{ ng.g}^{-1}$) (Hong *et al.*, 1995).

A fração dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento superficial mostrou uma distribuição variável de componentes resolvidos e de mistura complexa não-resolvida (MCNR) (Tabela 9). A MCNR compreende uma mistura de compostos alicíclicos (Gough & Rowland, 1990; Killops & Al-Juboori, 1990) e tem uma relação bem conhecida com resíduos de petróleo degradados ou intemperizados (Readman *et al.*, 1987; Venkatesan *et al.*, 1980). Entretanto, algumas distribuições de MCNR, principalmente na faixa de baixo peso molecular, podem ser atribuídas à degradação bacteriana da matéria orgânica natural, como detritos algais (Venkatesan & Kaplan, 1982). A concentração absoluta da MCNR é relativa ao grau da contribuição crônica de hidrocarbonetos de petróleo, enquanto que o índice (Res/MCNR) estima a degradação relativa do óleo. Sendo assim baixos valores sugerem processos de degradação, enquanto que altos valores indicam recente introdução de óleo (Commendatore & Esteves, 2004).

O teor de carbono orgânico total (COT) variou entre 0,58 (#6 Itiberê) a 2,41% (#8 Ilha da Cotinha) (Tabela 15), mas quando comparado com a concentração de alifáticos totais a correlação foi pouco significativa ($r^2 = 0,36$) (Figura 8), indicando que

as fontes de carbono orgânico e hidrocarbonetos alifáticos para cada local são diferentes.

Entre os componentes resolvidos, destacam-se o somatório dos *n*-alcanos que apresentaram uma ampla distribuição na faixa de *n*-C₁₂ e *n*-C₃₆, variando entre 1.112 a 8.209 ng.g⁻¹ (Tabela 15). Em todas as estações foram encontradas concentrações consideradas baixas, o que indica um baixo aporte de hidrocarbonetos. Porém, uma análise de alguns *n*-alcanos individuais permite identificar algumas origens específicas. Hidrocarbonetos de origem fitoplanctônica marinha, caracterizados por *n*-alcanos ímpares de cadeia curta (*n*-C₁₇) foram identificados principalmente na estação #7 Ilha dos Papagaios (1.688 ng.g⁻¹), enquanto que os homólogos de cadeia longa (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁) característicos de plantas terrestres vasculares foram predominantes em todas as estações (Tabela 15 e Figura 10). Na estação #5 (Anhaia) foram encontradas altas concentrações de *n*-C₂₁, típico de hidrocarbonetos de origem fitoplanctônica, isto pode ser explicado pela alta eutrofização desta estação, caracterizada pelo intenso aporte de matéria orgânica e nutrientes.

Tabela 14. Concentração de MCNR em sedimento de diferentes regiões.

MCNR	Concentrações (ng.g ⁻¹)	Diagnóstico	Fonte
Golfo Pérsico	24.000 – 420.000	Altamente impactada.	(Fowler <i>et al.</i> , 1993)
Noroeste do Mar Mediterrâneo		Ambientes costeiros	(Tolosa <i>et al.</i> , 1996)
Ucrânia, Mar Negro	<10.000	distantes de aportes de	(Readman <i>et al.</i> , 2002)
Creta (Mar Mediterrâneo)		hidrocarbonetos.	(Gogou <i>et al.</i> , 2000)
Baía de Paranaguá (PR-Brasil)	9.855 – 59.099	Sem aportes crônicos	Presente estudo.
		significativos.	

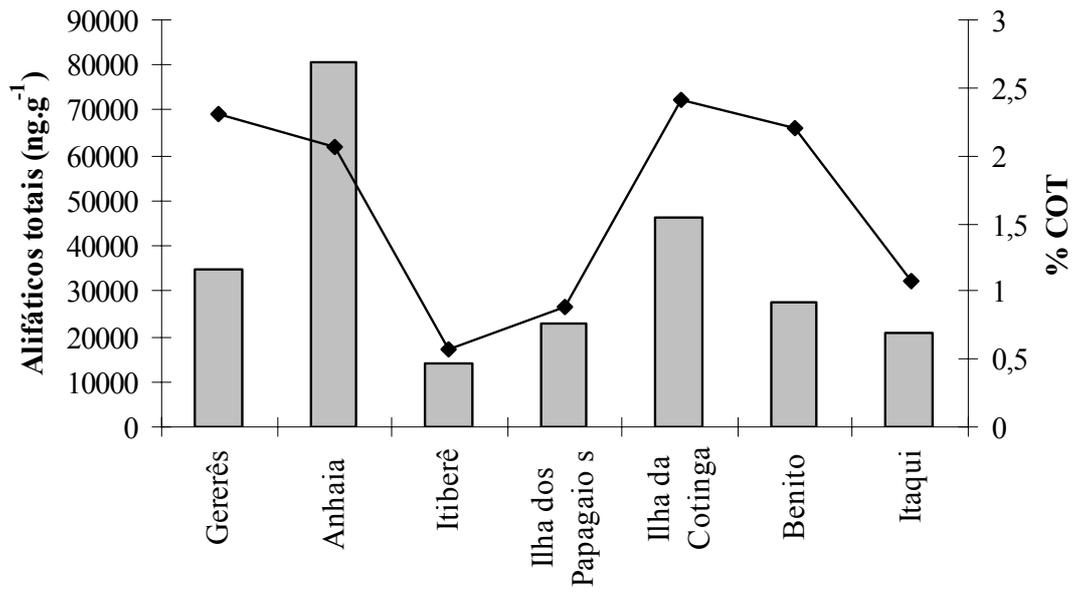


Figura 8. Correlação entre os teores de COT e concentração de alifáticos totais nas amostras de sedimento.

Tabela 15. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos (ng.g⁻¹ de peso seco) nas amostras de sedimento.

Alifáticos (ng.g ⁻¹)	# 4 Gererês	# 5 Anhaia	# 6 Itiberê	# 7 Ilha dos Papagaios	# 8 Ilha da Cotinga	# 9 Benito	# 11 Itaqui
C12	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,7	< LD
C13	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C14	< LD	3,6	< LD	< LD	2,4	3,1	< LD
C15	12,1	38,1	3,5	45,1	20,1	14,9	8,2
C16	5,0	14,7	< LD	32,0	7,3	7,4	6,1
C17	59,7	108	18,2	1688	70,0	24,3	106
Pristano	26,3	62,6	5,9	31,8	122	23,4	21,9
C18	9,0	62,6	11,5	9,3	8,8	6,0	7,7
Fitano	6,9	26,2	5,3	7,4	30,5	5,9	8,6
C19	16,5	45,2	8,4	19,5	66,8	12,0	11,5
C20	11,4	16,7	5,2	8,2	12,1	10,3	9,4
C21	76,1	1794	9,8	44,0	93,2	67,2	118
C22	18,2	27,6	4,3	9,7	41,7	19,2	19,1
C23	128	134	23,4	50,4	167	98,5	85,3
C24	106	144	37,1	63,6	150	80,9	104
C25	474	471	95,2	201	624	377	335
C26	113	109	24,9	70,4	124	123	79,5
C27	854	770	155	353	892	757	595
C28	243	228	41,4	113	206	261	164
C29	2120	1866	324	815	2068	1947	1634
C30	207	183	38,3	87,0	186	237	132
C31	980	940	131	324	821	1175	570
C32	138	134	18,5	54,8	108	186	82,2
C33	677	669	75,8	218	530	824	395
C34	66,0	76,0	14,2	27,1	52,8	74,5	34,5
C35	227	246	39,6	94,3	213	280	132
C36	35,2	40,4	20,9	25,7	52,8	50,6	22,6
Σ n-C ₁₂ -C ₃₆	6609	8209	1111	4392	6669	6667	4681
Alifáticos resolvidos	15149	21675	3233	8985	16775	13998	11132
MCNR	19664	59099	10735	14104	29300	13478	9855
% MCNR	56,48	73,17	76,85	61,08	63,59	49,05	46,96
Alifáticos totais	34813	80774	13968	23089	46075	27477	20988
Resolvidos/MCNR	0,77	0,37	0,30	0,64	0,57	1,04	1,13
C ₁₇ /Pristano	2,27	1,72	3,06	53,03	0,57	1,04	4,86
C ₁₈ /Fitano	1,30	2,39	2,17	1,26	0,29	1,00	0,89
Pristano/Fitano	3,79	2,39	1,12	4,28	4,02	3,93	2,55
Ímpar/Par	5,90	6,81	4,05	7,66	5,84	5,26	6,03
IPC	7,37	7,05	6,54	6,10	8,20	6,13	8,26
% Carbono (COT)	2,3	2,06	0,58	0,88	2,41	2,2	1,08
% Sedimentos finos	40,52	42,57	12,55	13,57	32,78	20,68	18,63

LD = 2 ng.g⁻¹

O índice preferencial de carbono (IPC) é definido como $[2*(C_{27} + C_{29})/C_{26} + (2*C_{28}) + C_{30}]$ (Bohem & Requejo, 1986) e hidrocarbonetos de origem petrogênica normalmente apresentam valores próximos de 1, enquanto sedimentos com hidrocarbonetos oriundos de plantas vasculares e sedimentos não contaminados variam

entre 3 e 6 (Colombo *et al.*, 1989). O IPC e a razão *n*-alcanos ímpares e pares variou para as amostras de sedimento entre 6,1 e 8,2, indicando uma dominância de hidrocarbonetos de origem biogênica (Tabela 15).

O pristano e o fitano são hidrocarbonetos isoprenóides normalmente encontrados nos sedimentos marinhos (Volkman *et al.*, 1992). Entretanto, estes compostos quando de origem petrogênica são encontrados aproximadamente na mesma proporção, diferentemente daqueles de origem biogênica, podendo assim ser utilizada para diferenciar a origem dos hidrocarbonetos. Segundo Steinhauer & Boehm (1992), sedimentos que apresentam valores entre 3-5 são considerados não contaminados por petróleo, porém com valores próximos de 1 indicam a presença predominante de contaminação petrogênica (Colombo *et al.*, 1989). Os sedimentos analisados apresentaram um predomínio de pristano (5,9 a 122 ng.g⁻¹) sobre o fitano (5,3 a 30,5 ng.g⁻¹) (Tabela 15), exceto na estação # 6 (Itiberê) onde a razão pristano/fitano foi próxima a 1, indicando possíveis aportes por óleo (Steinhauer & Boehm, 1992).

Para se caracterizar o grau de degradação e intemperismo em que o óleo encontra-se no ambiente podem ser utilizadas as razões C₁₇/pristano e C₁₈/fitano. Isso ocorre porque os alcanos de cadeias normais são preferivelmente biodegradados por microorganismos de origem marinha e, portanto, baixos valores para estes índices podem sugerir presença de óleo degradado (Colombo *et al.*, 1989). Como os sedimentos analisados apresentaram uma dominância do composto C₁₈ sobre o fitano e do C₁₇ sobre o pristano, com exceção da #8 (Ilha da Cotonga), que pode estar recebendo uma contribuição derivada de algas, possivelmente os hidrocarbonetos sejam oriundos de aportes recentes e pouco intemperizados.

As concentrações de MCNR variaram entre 9.855 e 59.099 ng.g⁻¹, representando entre 47% (#11 Itaqui) e 77% (#6 Itiberê) dos alifáticos totais (Figura 9). Valores máximos de MCNR entre 24.000 e 420.000 ng.g⁻¹ foram observados em áreas impactadas pelos derrames de óleo na Guerra do Golfo (Fowler *et al.*, 1993), enquanto valores <10.000 ng.g⁻¹ foram reportados em ambientes costeiros distantes de aportes de hidrocarbonetos, como Creta, no leste do Mar Mediterrâneo (Gogou *et al.*, 2000), a linha de costa da Ucrânia, no Mar Negro (Readman *et al.*, 2002) e sedimentos de bacia profunda do noroeste do Mar Mediterrâneo (Tolosa *et al.*, 1996). Apesar dos níveis de MCNR em algumas amostras da região da Baía de Paranaguá ser relativamente elevados (ex. #5 Anhaia), as razões resolvidos/MCNR foram sempre inferiores a 4, não caracterizando, portanto, aportes crônicos significativos.

Os valores de hidrocarbonetos alifáticos totais encontrados podem ser explicados pela proximidade das fontes de contaminação, como esgotos urbanos (#5 Anhaia).

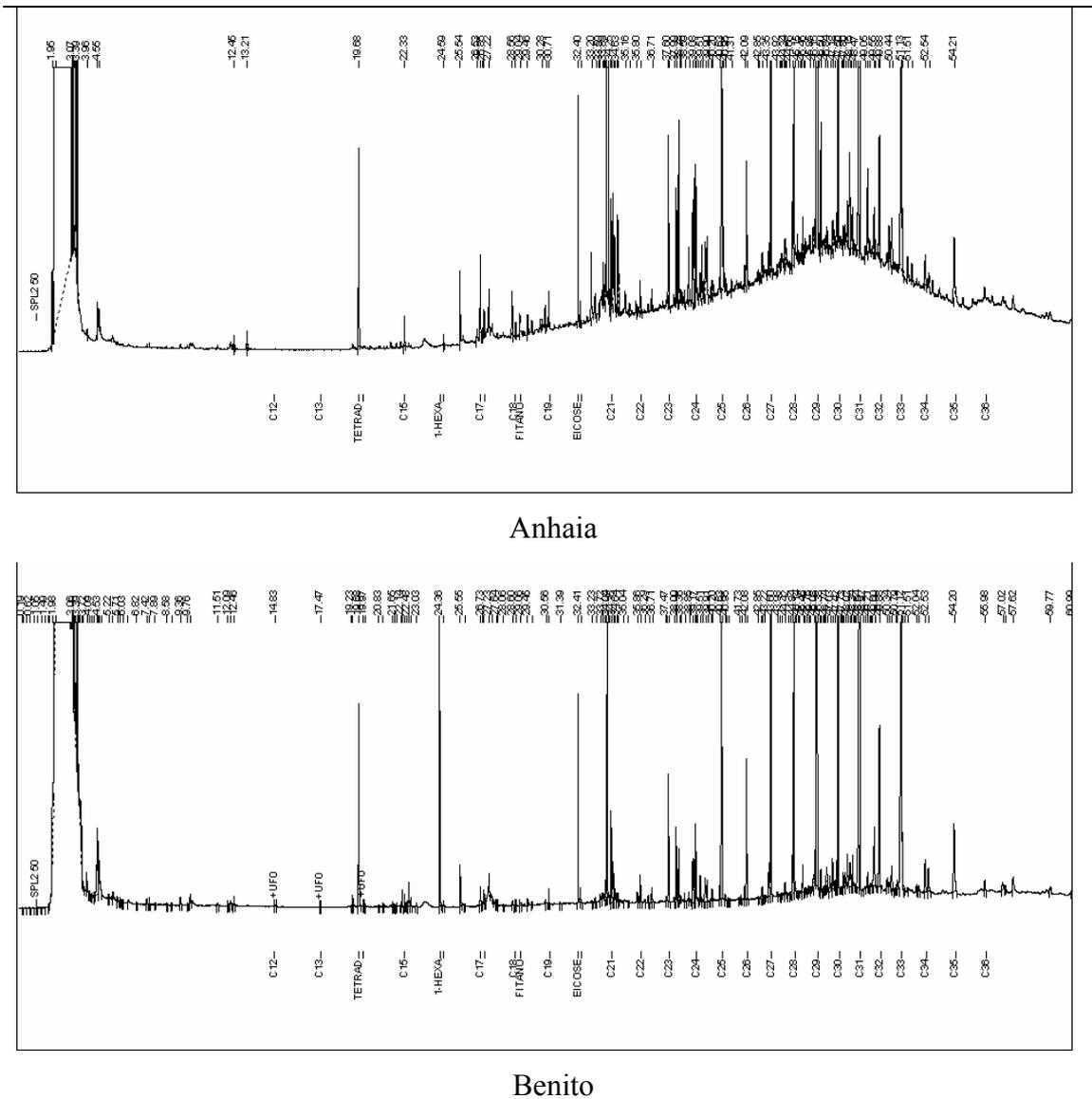


Figura 9. Cromatogramas de amostras de sedimento com presença de MCNR.

A concentração de *n*-alcanos decresce com o afastamento das principais fontes de introdução de hidrocarbonetos, como é visto na estação #11 Itaqui, local que não recebe efluentes industriais e urbanos em volume considerável.

A distribuição individual e as relações entre *n*-alcanos sugerem uma grande contribuição de hidrocarbonetos de origem biogênica continental (plantas superiores) em todas as estações devido, principalmente, à presença de manguezais. Porém, quando os valores de hidrocarbonetos alifáticos totais são baixos, a grande contribuição de

fontes biogênicas pode ocultar os hidrocarbonetos de origem antrópica, como foi observado na maioria das estações pela presença de MCNR, principalmente nas regiões próximas ao centro urbano e ao porto de Paranaguá. No entanto, quando comparado a outras regiões potencialmente contaminadas este ambiente apresenta baixas concentrações.

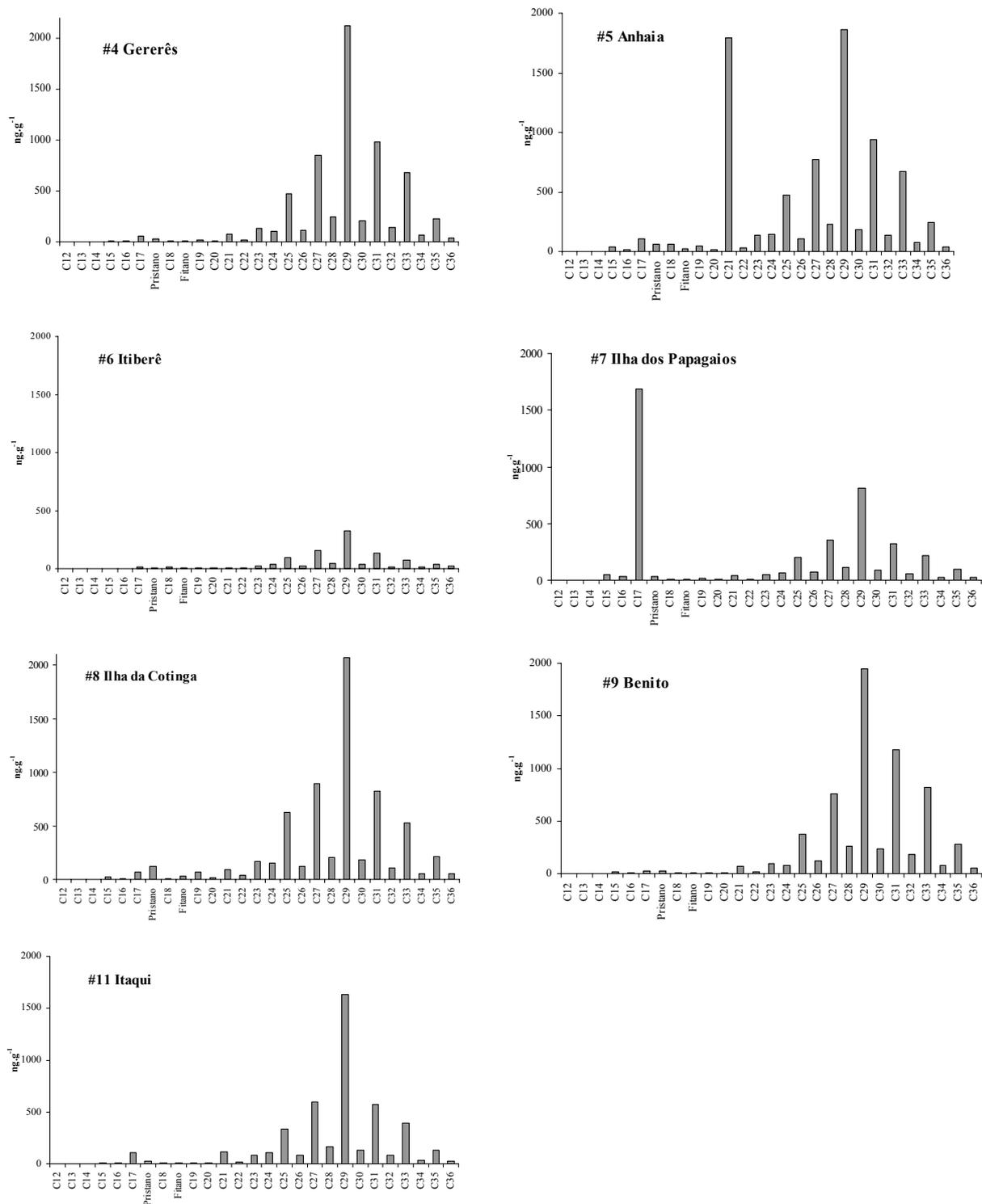


Figura 10. Perfil dos *n*-alcanos (*n*-C₁₂-C₃₆) em ng.g^{-1} de peso seco nas amostras de sedimento.

5.2.2. HPAs

As amostras de sedimento apresentaram concentrações do somatório dos HPAs (23 originais e alquilados) variando entre 7,56 e 168,58 ng.g^{-1} , enquanto as concentrações dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA variaram entre 3,2 e

87,23 ng.g⁻¹ (Tabela 17). As maiores concentrações foram observadas nas amostras coletadas nas estações #5 Anhaia (168,58 ng.g⁻¹) e #8 Ilha da Cotinha (140,66 ng.g⁻¹), que por estarem mais próximas ao porto e à cidade de Paranaguá estão provavelmente sob uma maior influência de atividades envolvendo derivados do petróleo.

Nas amostras analisadas houve correlação ($r^2 = 0,61$) entre as concentrações de HPAs e COT (Figura 11), fica clara a presença de maior porcentagem de carbono orgânico total (COT) nas amostras com maiores concentrações de HPAs. As estações #5 Anhaia e #8 Ilha de Cotinha apresentam os maiores valores relativos de Σ HPAs/% COT (81,83 e 58,37, respectivamente), indicando que estas estações recebem os maiores aportes de COT e HPAs, que podem ser provenientes da mesma fonte, como esgoto urbano e drenagem superficial. A estação #9 Benito apresenta valor do Σ HPAs semelhante à #5 Anhaia e #8 Ilha de Cotinha, isto ocorre porque quase 60% do Σ HPAs nesta estação é representado por perileno, indicando ser este contaminante, de origem biogênica, o responsável pelo valor alto do somatório, mas a relação Σ HPAs/% COT é baixa (37,61). A correlação entre COT e as concentrações de HPAs e COT e as concentrações de alifáticos foram diferentes, o que pode indicar que as fontes são distintas.

Tabela 16. Concentração de HPAs em sedimento de diferentes regiões.

HPAs	Concentrações (ng.g ⁻¹)	Diagnóstico	Fonte
Baía de Guanabara (RJ) (Σ 23 HPAs + alquilados)	182 – 35082	Altamente impactada.	(Nudi, 2005)
Lagoa dos Patos (RS) (Σ 23HPAs)	2,4 – 2.303	Região contaminada.	(Portz, 2005)
Baía Chesapeake (EUA) Σ 23 HPAs + alquilados	0,56 – 180		(Fang <i>et al.</i> , 2003)
	7,6 – 168,6	Baixa contaminação.	Presente estudo.

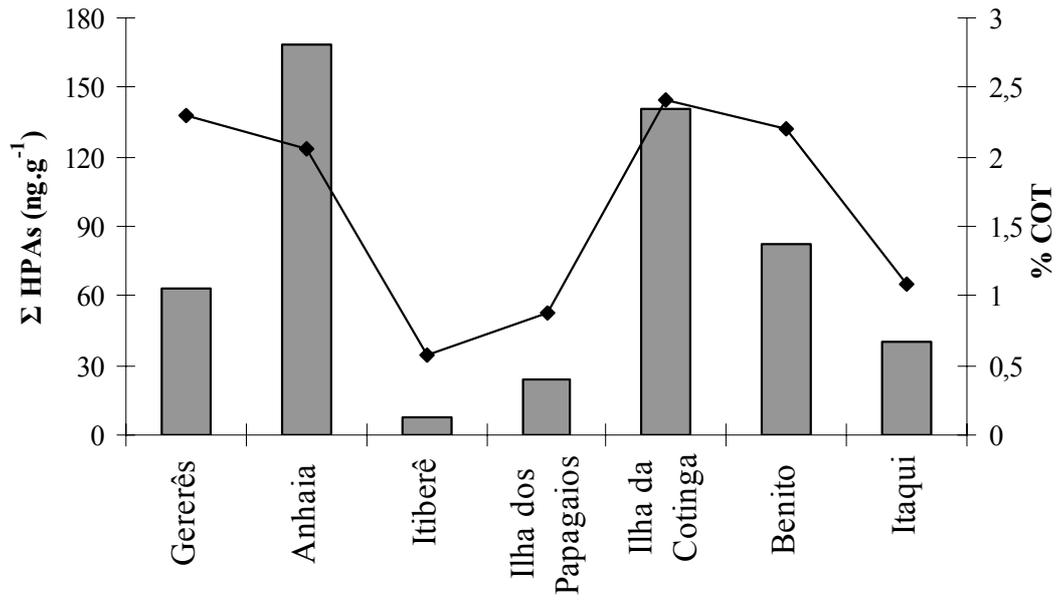


Figura 11. Correlação entre os teores de COT e concentração de HPAAs (ng.g⁻¹ de peso seco) em sedimento.

Tabela 17. Concentração e razões de HPAs nas amostras de sedimento (ng.g⁻¹ de peso seco).

HPAs (ng.g ⁻¹)	# 4 Gererês	# 5 Anhaia	# 6 Itiberê	# 7 Ilha dos Papagaios	# 8 Ilha da Cotinga	# 9 Benito	# 11 Itaqui
Naftaleno	0,51	0,85	0,19	0,47	0,91	0,82	0,66
1 Metil Naftaleno	0,60	0,71	0,40	0,47	0,66	0,70	0,46
2 Metil Naftaleno	0,47	0,55	0,39	0,43	0,48	0,49	0,43
Bifenil	0,43	0,46	< LD	0,40	0,47	0,48	0,40
2,6 Dimetil Naftaleno	0,61	0,64	< LD	0,60	0,71	0,64	0,56
Acenaftileno	0,37	< LD	< LD	< LD	0,40	0,39	< LD
Acenafteno	< LD	0,56	< LD	< LD	0,56	< LD	< LD
Fluoreno	0,60	0,80	< LD	< LD	0,66	0,62	0,58
Dibenzotiofeno	0,48	0,53	< LD	< LD	0,53	0,48	< LD
Fenantreno	1,66	7,55	< LD	0,43	3,07	1,97	0,67
Antraceno	0,61	1,05	< LD	0,52	1,02	0,67	0,56
Fluoranteno	3,49	11,03	0,52	0,78	5,59	< LD	1,66
Pireno	2,50	8,57	0,55	0,75	4,75	2,30	1,44
Benzo(a)antraceno	1,05	7,34	0,91	0,83	5,69	0,98	1,00
Criseno	1,45	8,97	1,03	0,91	5,66	1,31	1,11
Benzo(b)fluoranteno	2,03	12,50	< LD	0,86	6,60	2,66	1,51
Benzo(k)fluoranteno	0,73	4,58	< LD	0,51	2,10	0,84	0,64
Benzo(e)pireno	1,68	6,20	< LD	1,15	3,58	1,55	1,26
Benzo(a)pireno	1,35	7,29	< LD	1,05	4,20	1,35	1,12
Perileno	25,44	29,02	2,53	7,09	26,95	48,82	17,06
Indeno (1.2.3-cd) Pireno	3,54	6,30	< LD	0,94	5,54	3,62	1,68
Dibenzo(a,h)antraceno	< LD	1,08	< LD	< LD	0,89	0,88	< LD
Benzo(g,h,i)perileno	2,47	8,76	< LD	1,04	6,12	6,05	1,56
C2 Naftaleno	1,68	2,16	0,37	0,53	1,67	1,53	0,48
C3 Naftaleno	0,34	0,74	0,06	0,11	0,68	0,37	0,09
C4 Naftaleno	0,08	0,32	< LD	< LD	4,25	0,78	< LD
C1 Fluoreno	0,57	0,63	0,07	0,16	< LD	0,38	0,23
C2 Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,52
C3 Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Dibenzotiofeno	0,21	0,43	0,02	0,02	1,01	0,10	0,02
C2 Dibenzotiofeno	0,09	0,45	< LD	< LD	0,72	< LD	< LD
C3 Dibenzotiofeno	0,64	1,78	0,05	0,09	1,07	0,64	0,21
C1 Fenantreno	3,28	7,68	0,20	2,81	4,88	< LD	1,04
C2 Fenantreno	< LD	3,82	< LD	< LD	12,71	< LD	< LD
C3 Fenantreno	< LD	< LD	< LD	< LD	1,33	< LD	< LD
C4 Fenantreno	0,10	1,82	< LD	< LD	2,01	< LD	< LD
C1 Pireno	0,69	3,72	0,13	0,11	3,46	0,40	0,16
C2 Pireno	0,40	2,27	0,13	0,11	3,08	0,17	0,79
C1 Criseno	1,99	10,29	< LD	0,27	9,32	0,60	1,63
C2 Criseno	0,95	7,15	< LD	0,14	7,31	0,19	0,38
Σ HPAs	63,10	168,58	7,56	23,60	140,66	82,75	39,90
Σ 16 HPAs EPA	22,37	87,23	3,20	9,10	53,75	24,44	14,19
% 2-3 anéis	21,15	19,88	23,27	29,83	28,30	13,34	17,34
% 4-5-6 anéis	78,85	80,12	76,73	70,17	71,70	86,66	82,66
FI/(FI+PI)	0,58	0,56	0,49	0,51	0,54	0	0,54
fluoranteno/pireno	1,40	1,29	0,95	1,04	1,18	0	1,15
B(a)A/228	0,42	0,45	0,47	0,48	0,50	0,43	0,47
benzo(a)antraceno/criseno	0,72	0,82	0,88	0,92	1,01	0,75	0,90
fenantreno/antraceno	2,74	7,19	0	0,82	3,01	2,95	1,20
IP/(IP+B(ghi)Pe)	0,59	0,42	-	0,47	0,48	0,37	0,52
% perileno / Σ 5 anéis	81,48	48,70	100	66,47	62,04	88,42	79,02
% Carbono (COT)	2,3	2,06	0,58	0,88	2,41	2,2	1,08
% Sedimentos finos	40,52	42,57	12,55	13,57	32,78	20,68	18,63
Σ HPAs / % COT	27,43	81,83	13,03	26,82	58,37	37,61	36,94

LD = 0,02 ng.g⁻¹; LQ = 0,2 ng.g⁻¹

FI/(FI+PI) = fluoranteno/(fluoranteno + pireno); B(a)A/228 = benzo(a)antraceno/228; IP/(IP+B(ghi)Pe) = indeno(1,2,3-cd)pireno/(indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(ghi)perileno)

As concentrações do ΣHPAs encontradas para a estação #11 Itaqui (39,9 ng.g⁻¹) foram características de locais afastados de influência antrópica (Baumard *et al.*, 1998a). Esta estação localiza-se distante dos principais focos de introdução de contaminantes.

A distribuição de compostos individuais mostrou a predominância de HPAs originais de 4 e 5 anéis em todas as estações (Tabela 17 e Figura 12). Pela maior estabilidade dos compostos de maior peso molecular, estes podem ser predominantes em sedimentos cronicamente contaminados, enquanto que os compostos de baixo peso molecular são mais suscetíveis a processos de evaporação e dissolução (Nishigima *et al.*, 2001). De forma geral, apesar da predominância de fontes pirolíticas nas demais amostras, pela distribuição de HPAs alquilados pode ser observada uma mistura de fontes petrogênicas (2 e 3 anéis aromáticos) e pirolíticas (4 ou mais anéis aromáticos) principalmente nos sedimentos das estações #5 (Anhaia) e #8 (Ilha da Cotinga).

A predominância dos HPAs de 3, 4 e 5 anéis é comumente encontrada no material particulado de regiões industrializadas (Wise *et al.*, 1988), sendo muitas vezes caracterizado como fontes pirolíticas (Wang *et al.*, 2001). Sua entrada no ecossistema aquático ocorre preferencialmente por deposição atmosférica ou lixiviação do solo.

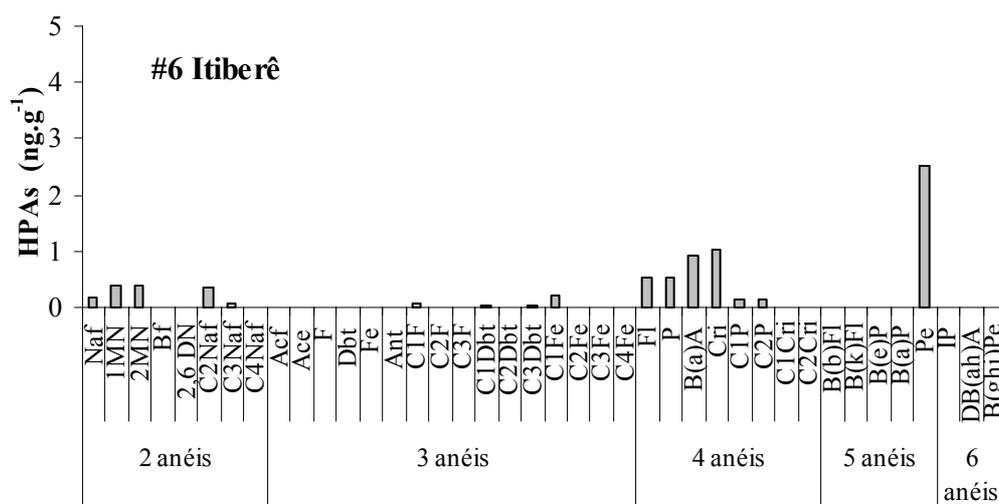
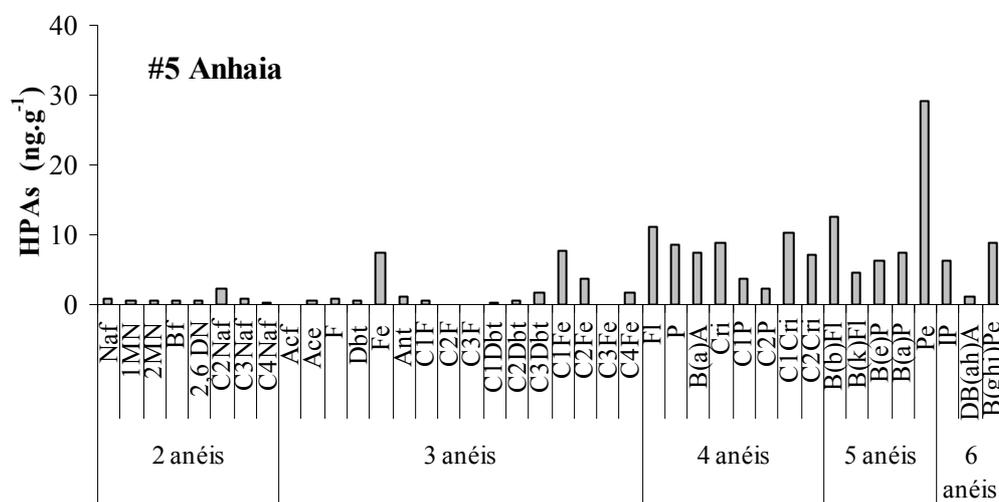
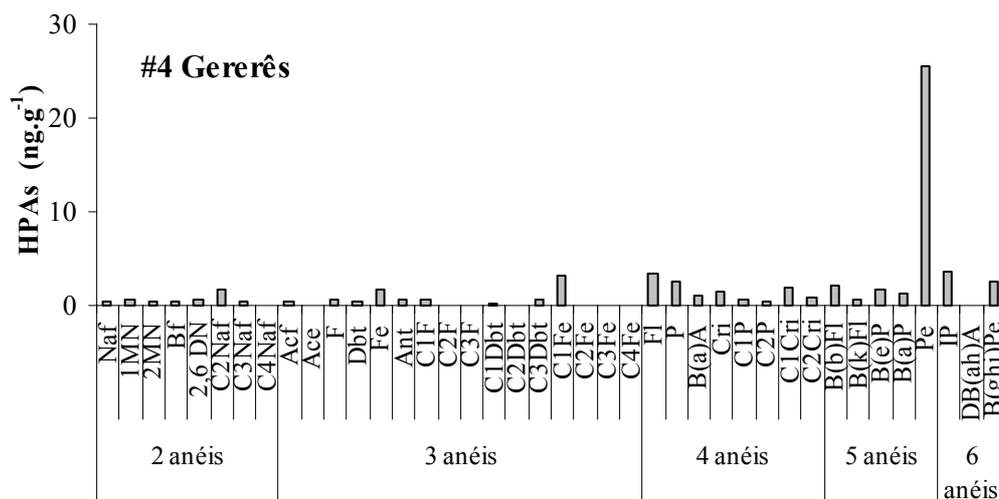


Figura 12. Perfil dos HPAs originais e alquilados (ng.g^{-1} de peso seco) nas amostras de sedimento.

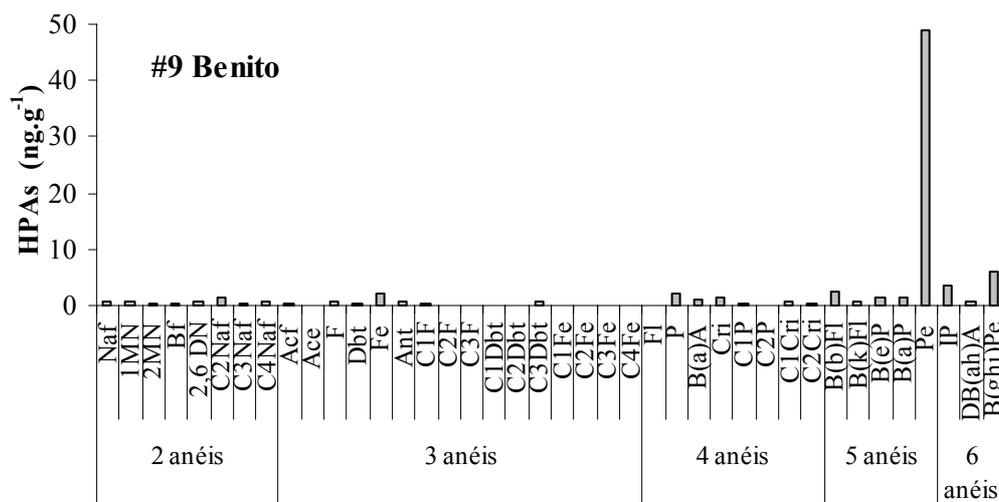
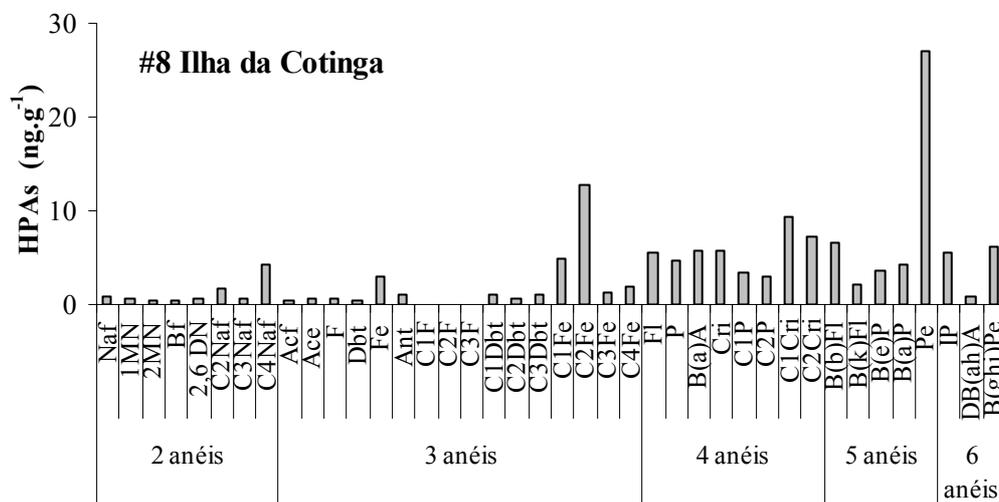
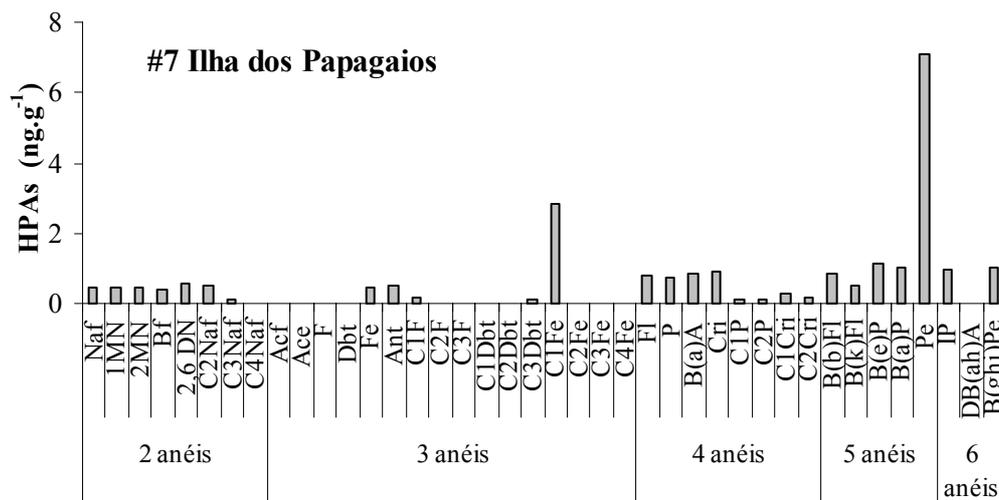


Figura 12 (cont.). Perfil dos HPAs originais e alquilados (ng.g^{-1} de peso seco) nas amostras de sedimento.

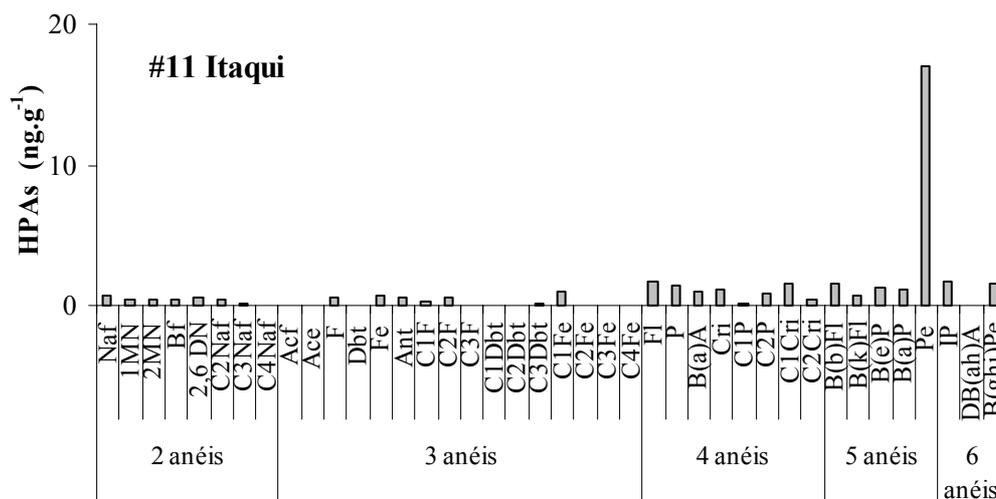


Figura 12 (cont.). Perfil dos HPAAs originais e alquilados (ng.g⁻¹ de peso seco) nas amostras de sedimento.

O perileno é derivado de transformações diagenéticas de matéria orgânica terrestre ou marinha em ambientes aquáticos, sendo a maior fonte de HPAAs biogênicos encontrados em sedimentos marinhos, a partir de aportes por rios e estuários (Cicin-Sain & Knecht, 1998; Baumard *et al.*, 1998b). Estes autores sugerem que concentrações de perileno acima de 10% do total dos penta-isômeros (>10% Σ 5 anéis) podem indicar uma introdução de fontes diagenéticas. No entanto, quando a razão for <10% há uma provável introdução de compostos de fonte pirolítica. Wakeham *et al.* (1980) admitem que amostras originadas de combustão apresentam esta razão entre 1 e 4% do total da amostra. As concentrações de perileno nas amostras de sedimento variaram entre 2,53 e 48,82 ng.g⁻¹ (Tabela 17), sendo encontrados em todas as amostras em uma razão superior a 10% da soma dos penta-isômeros, o que indica introdução por fontes diagenéticas.

Os valores do Σ HPAAs originais mais alquilados encontrados no presente estudo (7,56 e 168,58 ng.g⁻¹) encontraram-se abaixo dos valores encontrados para sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos (RS) (Portz, 2005), onde as concentrações variaram entre 2,4 e 2303 ng.g⁻¹. Outro estudo, realizado com amostras coletadas diretamente de manguezais da Baía de Guanabara (RJ) (Nudi, 2005), um ambiente altamente contaminado, as concentrações do Σ HPAAs (originais e alquilados) variaram entre 182 e 35082 ng.g⁻¹, valores maiores do que os encontrados neste estudo (Tabela 16).

Os perfis de hidrocarbonetos encontrados para a Baía de Paranaguá, com baixas concentrações de HPAs, estão de acordo com dados já obtidos para esta área (Seyffert *et al.*, 2007).

5.3. Ostras

A concentração do Σ HPAs (23 compostos originais mais alquilados) nas amostras de tecido de ostra variou entre 15,9 e 78,8 ng.g⁻¹ (peso úmido) nas estações amostradas, enquanto as concentrações do Σ 16 HPAs considerados prioritários pela EPA variou entre 4,2 e 23,3 ng.g⁻¹ (peso úmido) (Tabela 18). As maiores concentrações (Σ HPAs) foram observadas nas estações #11 Itaqui (57,6 ng.g⁻¹) e #6 Itiberê (78,8 ng.g⁻¹) e a menor na estação #9 Benito (15,9 ng.g⁻¹).

A concentração dos compostos de 2 e 3 anéis foi predominante com relação aos compostos de 4 e 5 anéis em todas as amostras, indicando a assimilação dos compostos mais leves pelos organismos (Tabela 18).

A análise da distribuição dos HPAs individuais demonstrou que houve predomínio de compostos como naftaleno e seus homólogos metilados, fenantreno e bifenil (Figura 13), refletindo a contaminação por derivados de petróleo leves, provavelmente provenientes do tráfego de embarcações no canal de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina e lançamentos de efluentes urbanos e industriais. As concentrações dos HPAs provenientes de combustão (alto peso molecular) encontraram-se abaixo do limite de detecção. De forma geral, a concentração dos compostos de 2 e 3 anéis foi predominante em relação aos compostos de 4-6 anéis em todas as amostras, indicando a assimilação de compostos mais leves pelos organismos (Tabela 18), fato confirmado pela predominância de compostos mais leves nas amostras de coluna d'água.

As principais fontes de HPAs nestes locais incluem o transporte eólico e fluvial de resíduos pirogênicos de combustíveis fósseis, transportados tanto das áreas intensamente povoadas quanto por fontes locais, como a exaustão de centenas de embarcações utilizadas para pesca na área.

Tabela 18. Concentração e razões de HPAs nas amostras de ostras (em ng.g⁻¹ de peso úmido).

HPAs (ng.g ⁻¹)	# 4 Gererês	# 5 Anhaia	# 6 Itiberê	# 7 Ilha dos Papagaios	# 8 Ilha da Cotinga	# 9 Benito	# 11 Itaqui
Naftaleno	5,8	5,7	10,5	5,0	1,7	0,9	5,8
1 Metil Naftaleno	4,8	3,7	3,3	5,4	4,3	3,3	4,1
2 Metil Naftaleno	14,4	10,5	27,1	12,5	4,4	3,5	19,7
Bifenil	3,3	3,1	3,2	3,4	3,3	3,6	3,3
2,6 Dimetil Naftaleno	2,4	< LD	2,4	2,5	2,4	< LD	2,5
Acenaftileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dibenzotiofeno	< LD	3,0	3,2	< LD	< LD	< LD	< LD
Fenantreno	3,0	3,9	3,1	3,2	3,1	3,3	3,1
Antraceno	< LD	2,9	3,1	3,9	< LD	< LD	3,2
Fluoranteno	< LD	3,5	3,1	3,2	3,1	< LD	< LD
Pireno	< LD	4,1	3,6	3,7	3,6	< LD	3,6
Benzo(a)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(b)fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(k)fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(e)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Perileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Indeno(1.2.3-cd)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Benzo(g,h,i)perileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Naftaleno	9,0	6,1	15,6	8,1	2,7	1,2	11,6
C3 Naftaleno	0,5	0,6	0,2	0,8	0,5	0,2	0,4
C4 Naftaleno	< LD	0,3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Fluoreno	< LD	0,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C3 Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Dibenzotiofeno	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C3 Dibenzotiofeno	< LD	0,3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Fenantreno	< LD	0,0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Fenantreno	0,1	1,2	0,3	0,1	0,3	< LD	0,1
C3 Fenantreno	< LD	1,8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C4 Fenantreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Pireno	< LD	0,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C1 Criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2 Criseno	< LD	0,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Σ HPAs	43,5	52,0	78,8	51,9	29,1	15,9	57,6
Σ 16 HPAs (EPA)	8,8	20,1	23,3	19,1	11,4	4,2	15,7
% 2-3 anéis	86,1	74,0	78,2	77,0	71,4	94,6	83,6
% 4-5-6 anéis	0,6	15,0	8,5	13,4	22,9	0,0	6,3
Σ 4-5-6 anéis/ Σ 2-3 anéis	0	0,2	0,1	0,2	0,3	0	0,1
Lipídeos (mg.g ⁻¹)	25,73	23,77	14,98	21,36	18,99	8,55	16,14

LD = 0,1 ng.g⁻¹LQ = 1 ng.g⁻¹

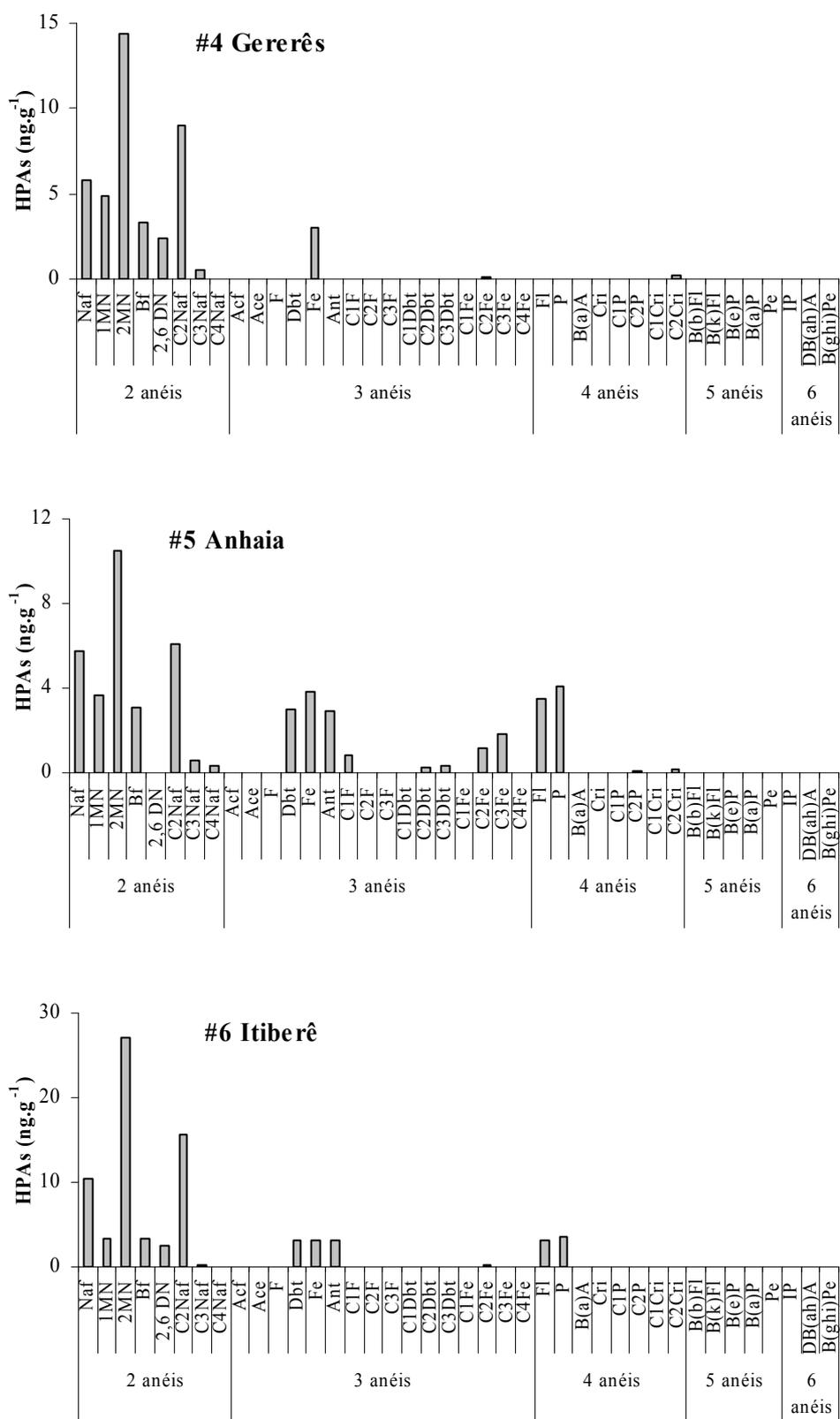


Figura 13. Perfil de HPAs em ostras ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de peso úmido) nas estações amostradas.

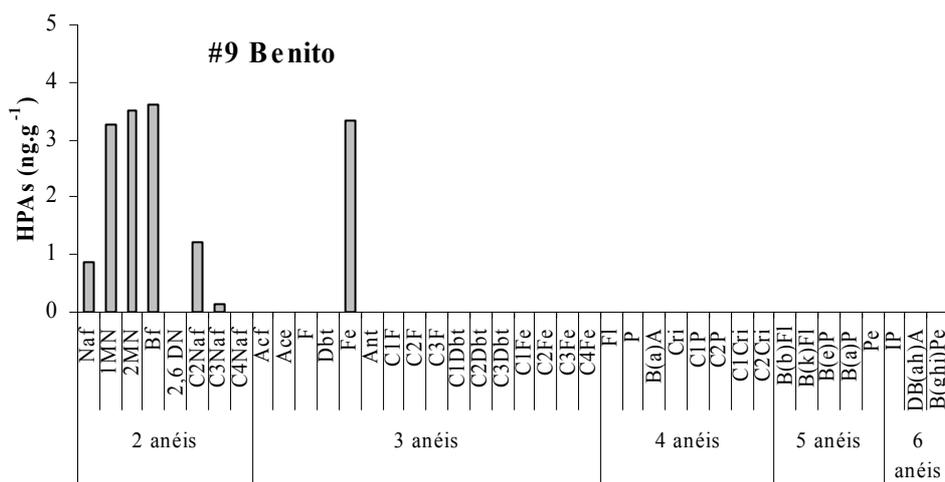
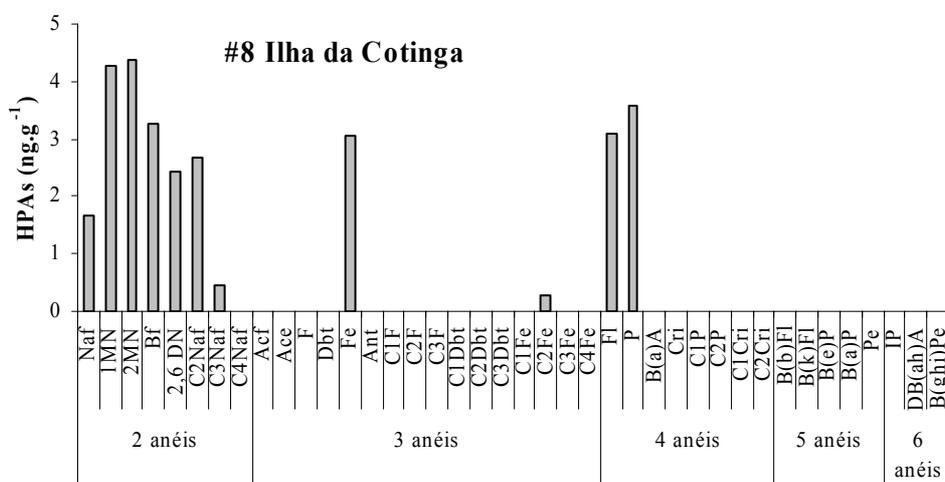
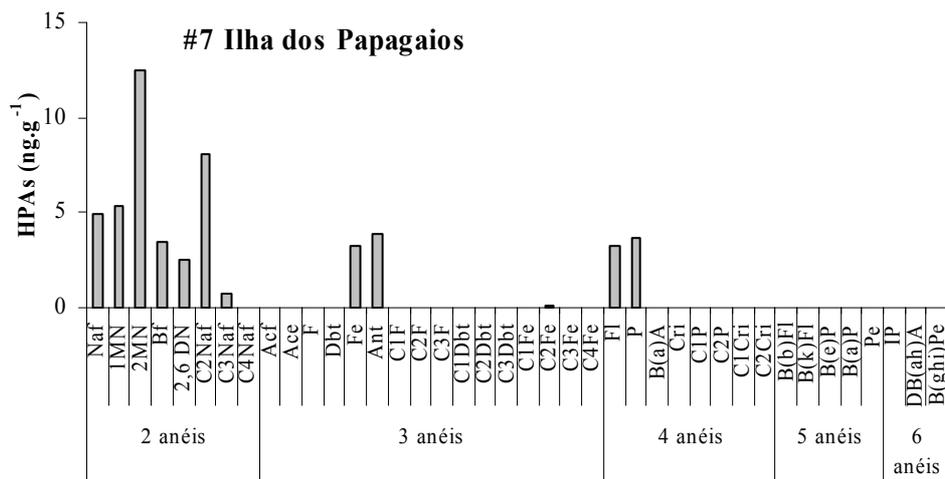


Figura 13 (cont.). Perfil de HPAs em ostras (ng.g⁻¹ de peso úmido) nas estações amostradas.

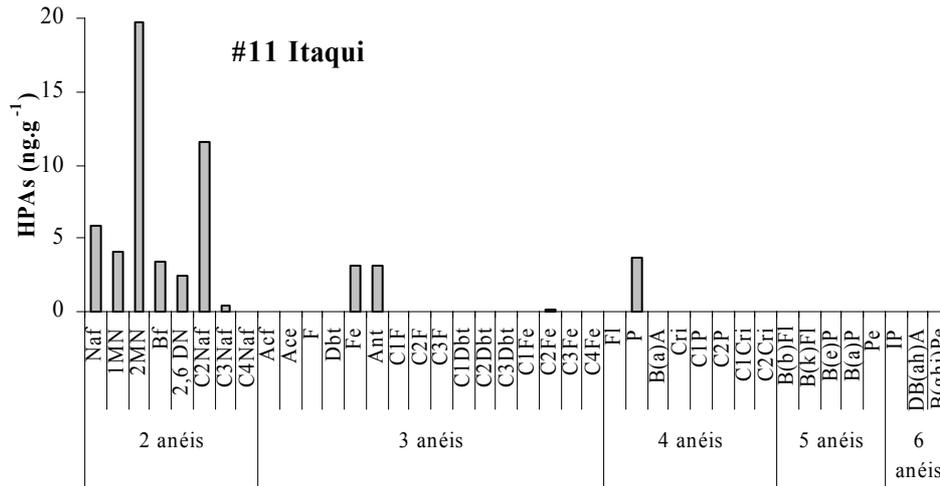


Figura 13 (cont.). Perfil de HPAs em ostras (ng.g⁻¹ de peso úmido) nas estações amostradas.

Em um estudo realizado na região de Arraial do Cabo e Angra dos Reis (RJ) com o mexilhão *Perna perna* (Taniguchi, 2001), foram encontrados valores entre 1.400 a 6.300 ng.g⁻¹ (peso úmido) e o local foi considerado sob baixa contaminação, apesar de ser um local com circulação de grandes embarcações e recebimento de esgotos da cidade. Na Galícia, Espanha (Carro *et al.*, 2006), os resultados encontrados para bivalve *Mytilus galloprovincialis* foram similares, sendo os níveis considerados normais para uma região de média contaminação.

Na Baía Mobile, no Alabama, foram encontrados valores do Σ HPAs em ostras *Crassostrea virginica* variando de 0 a 1189 ng.g⁻¹ de peso úmido (Peachey, 2003), caracterizando a região como contaminada. Em um estudo com *Crassostrea corteziensis* na costa do Pacífico, no México, (Paez-Osuna *et al.*, 2002) as concentrações de HPAs (Σ 23 HPAs) variaram entre 120 e 1.820 ng.g⁻¹ de peso úmido, em uma região caracterizada pela presença de vários rios com uma pequena bacia de drenagem e com grande variedade de habitats, incluindo manguezais; em outro estudo, realizado com ostras *Crassostrea virginica* (Lauenstein *et al.*, 2002) nos estuários da Carolina do Norte e do Sul, a concentração de HPAs (Σ 18 HPAs) foi de 268 ng.g⁻¹ de peso úmido, estas áreas são importantes recursos naturais que suportam a pesca comercial e atividades de recreação, incluindo fazendas de cultivo e áreas industriais e metropolitanas altamente impactadas.

Sendo assim, os valores encontrados no presente trabalho podem ser considerados baixos quando comparados ao mexilhão *Perna perna* de Macaé (Taniguchi, 2001) e às ostras *Crassostrea virginica* do Alabama (Peachey, 2003) e da

Carolina do Norte e do Sul (Lauenstein *et al.*, 2002) e *Crassostrea corteziensis* da costa do Pacífico (Paez-Osuna *et al.*, 2002) (Tabela 19).

Tabela 19. Concentração de HPAs em biota de diferentes regiões.

HPAs	Concentrações (ng.g ⁻¹)	Diagnóstico	Fonte
<u>Mexilhão <i>Perna perna</i></u> (Σ20HPAs)			
Arraial do Cabo (RJ, Brasil)	1.400- 6.300	Característico de centros urbanos e industriais.	(Taniguchi, 2001)
<u><i>Crassostrea virginica</i></u> Baía Mobile (Alabama, EU) (Σ23HPAs)			
Carolina do Norte e do Sul (EU) (Σ18HPAs)	0 – 1.189	Região contaminada.	(Peachey, 2003)
	268	Altamente impactada.	(Lauenstein <i>et al.</i> , 2002)
<u><i>Crassostrea corteziensis</i></u> (Σ23HPAs)			
Costa do Pacífico (no México)	120 – 1.820	Áreas industriais e metropolitanas altamente impactadas.	(Paez-Osuna <i>et al.</i> , 2002)
<i>Crassostrea rhizophorae</i> (Σ23HPAs)	15,9 – 78,8	Baixa contaminação.	Presente estudo

5.3.1. Fator de Bioacumulação

A partição de compostos hidrofóbicos entre a forma dissolvida e particulada é governada pela solubilidade em água. Assim, a distribuição dos compostos entre a água e os particulados é diferente para os vários HPAs. Concentrações de HPAs dissolvidos na coluna d'água são muito baixas ($\sim 100 \pm 200 \text{ ng.L}^{-1}$) (Law *et al.*, 1997; Murray *et al.*, 1991; Pruell *et al.*, 1987) e hidrocarbonetos de baixo peso molecular são os mais abundantes (Readman *et al.*, 1984). Em águas com baixa turbidez, organismos filtradores estão expostos principalmente à fração dissolvida dos contaminantes hidrofóbicos (Foster *et al.*, 1987) e um aumento na turbidez da água pode influenciar na bioacumulação dos contaminantes adsorvidos no sedimento (Naes *et al.*, 1995; Pruell *et al.*, 1987; Foster *et al.*, 1987). As ostras, que são bivalves filtradores que retêm partículas maiores que 4 µm (Hawkins & Bayne, 1992), são expostas aos contaminantes presentes na coluna d'água tanto na forma dissolvida quanto particulada. Neste caso, a exposição a contaminantes de diferentes compartimentos ambientais resultará em diferentes resíduos de contaminantes nos organismos.

Segundo Machado e Sá (2005), o material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá não apresenta um padrão espacial definido, provavelmente em razão da

complexa hidrodinâmica e processos de ressuspensão dos sedimentos superficiais por ação de ventos e penetração de água de fundo com maior salinidade durante a maré enchente. Uma acentuada variabilidade tem sido verificada com valores entre 2 e 221 mg.dm⁻³. Kolm *et al.* (2002) afirmam que as concentrações de material em suspensão na Baía de Paranaguá e Antonina são muito baixas.

A área de máxima turbidez, definida por Noernberg (2001), entre as ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá desloca-se mais para leste (jusante) com o incremento da drenagem fluvial e condições de vazante e mais para oeste (montante) nos períodos de estiagem e maré enchente. Esta área é caracterizada pela concentração elevada de partículas em suspensão, bem maior do que as concentrações no setor próximo à desembocadura do sistema. Isto acontece porque as condições físicas e físico-químicas associadas favorecem o processo de floculação, quando a descarga fluvial encontra a intrusão da cunha salina, aumentando o processo de deposição das partículas (Sá, 2003).

Para quantificar a acumulação de HPAs da coluna d'água (fração dissolvida e particulada) para as ostras e do sedimento para as ostras, foram calculados o fator de bioacumulação (FBA) e o fator da acumulação do sedimento para a biota (FASB), definidos como a relação da concentração do total de HPAs na ostra em relação a concentração do total de HPAs na coluna d'água ou sedimento, respectivamente (Tabela 20). A acumulação de HPAs do sedimento para as ostras também foi avaliada, porque, apesar das ostras filtrarem seu alimento diretamente da coluna d'água, estão localizadas próximas ao sedimento e, portanto, expostas às partículas ressuspensas do mesmo.

Vários métodos baseados no equilíbrio de partição foram desenvolvidos para estabelecer critérios de qualidade do sedimento. A aplicação de um deles considera que a concentração do xenobiótico no organismo pode ser calculada através da partição entre a fração de lipídeo do organismo e o carbono orgânico do sedimento (Di Toro *et al.*, 1991). O fator da acumulação do sedimento para a biota (FASB) é calculado segundo a fórmula abaixo:

$$FASB = \frac{(C_b/L)}{(C_{sed}/COT)}$$

onde C_b = concentração de HPA na ostra (em ng/g); C_{sed} = concentração de HPA no sedimento (em ng/g); L = fração de lipídeo do tecido de ostra (em %); e COT = carbono orgânico total do sedimento (em %). FASB é a relação da concentração normalizada de HPA no lipídeo de ostra versus a concentração normalizada de HPA no carbono

orgânico do sedimento. A normalização das concentrações de HPAs nos organismos pelo índice de lipídeos dos tecidos é baseada no fato de que a acumulação de compostos hidrofóbicos é governada por sua afinidade com lipídeos. Esta padronização pressupõe que o FASB permaneça constante para uma mesma espécie em estudo desde que os teores de carbono orgânico do sedimento e as propriedades químicas do contaminante não variem (Boese *et al.*, 1995; Di Toro *et al.*, 1991; Lake *et al.*, 1990).

O fator da acumulação da coluna d'água para a biota (FAB) é definido como:

$$FAB = Cb / Ca$$

onde Cb = concentração de HPA na ostra (em ng/g); Ca = concentração de HPA na coluna d'água (em ng.mL⁻¹).

Segundo Baumard *et al.* (1999b), a escolha do modelo para calcular a assimilação de contaminantes por um organismo depende das fontes de poluição a que estes organismos estão expostos e têm que ser adaptadas a cada caso. Se a poluição está localizada no sedimento, FASB podem ser utilizados. Se a poluição está na coluna d'água, fatores de bioacumulação (FBAs) podem ser usados para calcular a assimilação dos contaminantes da coluna d'água.

Os valores de bioacumulação da coluna d'água (FBAs) foram bastante baixos, variando entre 0,07 e 0,94. Isso pode ter sido resultado da reduzida biodisponibilidade dos HPAs em razão das baixas concentrações encontradas na coluna d'água, como também às baixas concentrações de material em suspensão na Baía de Paranaguá segundo Kolm *et al.* (2002). Os baixos valores encontrados para o fator de bioacumulação também podem ser explicados pela presença de matéria orgânica amorfa e fuligem (Cornelissen *et al.*, 2005), uma vez que estes compostos podem adsorver substâncias orgânicas em diferentes extensões, o que ocasionalmente pode acarretar uma sorção destes compostos em solo e sedimento maior do que esperado.

As ostras acumularam os compostos de menor peso molecular e mais solúveis em água, principalmente os compostos de 2-3 anéis (Tabela 21). Isto pode explicar os valores baixos de FBA encontrados para os compostos de alto peso molecular. Os compostos pentaromáticos (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno e dibenzo(a,h)antraceno) e hexaromáticos (indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno) foram até 5 vezes menos acumulados do que os

compostos mais leves. Os dados encontrados são semelhantes aos de estudos realizados no mar Mediterrâneo (Baumard *et al.*, 1999b) e no mar Báltico (Baumard *et al.*, 1999a).

No presente estudo, os FASBs calculados para as ostras da Baía de Paranaguá variaram entre 0,28 a 3,71. Em um estudo realizado no mar Báltico com organismos *Mytilus edulis* e *Mytilus galloprovincialis* (Baumard *et al.*, 1999a), foram encontrados valores de FBA nas frações dissolvida e particulada variando de 2,7 a 14 (Tabela 22). Neste mesmo estudo, os valores de FASB variaram entre 0,001 e 7,37. Os valores encontrados no presente trabalho podem ser considerados baixos, uma vez que em um estudo realizado por Hellou *et al.* (2005) na baía Halifax (Canadá), uma área que recebe efluentes municipais e industriais, os valores encontrados variaram entre 810 e 860.

Lake *et al.*, (1990) observou altos FASBs para os sedimentos contaminados em níveis mais baixos. Apesar de ser relativamente baixo, o maior FASB (3,71) também esteve associado com a estação contaminada em níveis mais baixos (6,53 ng.g⁻¹).

Tabela 20. Fator de acumulação em ostras (FBA), fator da acumulação do sedimento para a ostra/biota (FASB), teores médios de lipídeos nas ostras e carbono orgânico total no sedimento.

Estação	% Lipídeo (ostra)	% COT (sedimento)	Σ 23HPAs ostras (ng.g ⁻¹) (peso úmido)	Σ 23HPAs sedimento (ng.g ⁻¹) (peso seco)	Σ 23HPAs água (ng.mL ⁻¹)	FASB (normalizado)
# 4 Gererês	2,573	0,88	33,74	52,07	22,82	0,58
# 5 Anhaia	2,377	2,2	40,37	125,32	21,25	0,28
# 6 Itiberê	1,498	2,41	62,63	6,53	40,91	3,71
# 7 Ilha dos Papagaios	2,136	2,06	42,97	19,24	23,32	0,92
# 8 Ilha da Cotinga	1,899	2,3	25,72	87,14	153,87	0,37
# 9 Benito	0,855	1,08	14,57	77,60	47,66	0,48
# 11 Itaqui	1,614	0,58	45,39	34,35	19,17	0,88

Tabela 21. Fator de acumulação (FBA) dos HPAs individuais em ostras.

Compostos	FBA Sedimento/Biota							FAB Água/Biota						
	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha dos Papagaios	Ilha da Cotinga	Benito	Itaqui	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha dos Papagaios	Ilha da Cotinga	Benito	Itaqui
Naf	11,26	6,73	56,13	10,52	1,85	1,05	8,75	0,53	1,15	3,08	0,70	0,02	0,10	0,82
1MN	8,02	5,21	8,33	11,40	6,41	4,64	8,96	0,91	0,73		1,06	0,08	0,62	-
2MN	30,64	19,30	69,53	29,29	9,10	7,19	46,05	2,66	2,14	5,59	2,47	0,19	0,59	3,84
Bf	7,72	6,64	-	8,51	6,90	7,49	8,34	-	-	-	-	0,62	0,73	-
2,6 DN	3,95	-	-	4,27	3,42	-	4,46	-	-	-	-	0,37	-	-
Acf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ace	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DBT	-	5,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1,79	0,51	-	7,58	1,00	1,70	4,64	0,55	0,71	0,56	0,59	0,41	0,53	0,56
Ant	-	2,80	-	7,53	-	-	5,65	-	-	-	-	-	-	-
Fl	-	0,31	5,95	4,14	0,55	-	-	-	-	0,52	-	0,51	-	-
P	-	0,48	6,49	4,94	0,75	-	2,53	-	-	0,56	-	0,55	-	0,56
B(a)A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cri	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(b)Fl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(k)Fl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(e)P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(a)P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DB(ah)A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B(ghi)Pe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Neste estudo os valores de FASB foram sempre menores de 0,9, com exceção da estação #6 Itiberê, que apresentou valor igual a 3,71. Essa variação ocorre devido à variabilidade dos sedimentos (teores de carbono orgânico, granulometria e, principalmente, fonte de contaminação). Diversos autores mostraram que a disponibilidade de contaminantes orgânicos hidrofóbicos é diminuída quando os sedimentos continham alto índice de matéria orgânica, representado pelo teor de carbono orgânico no sedimento (Kile *et al.*, 1995; Steiner & Burtscher, 1994; Knezovich *et al.*, 1987), evidenciando que a partição dos compostos orgânicos hidrofóbicos ocorre predominantemente por adsorção da água para a matéria orgânica do sedimento. Além disso, foi encontrado também que a biodisponibilidade dos HPAs depende da distribuição do tamanho dos grãos do sedimento (Harkey *et al.*, 1994), para sedimentos lamosos, os HPAs são fortemente adsorvidos nos grãos do sedimento e sua biodisponibilidade é reduzida em relação aos sedimentos arenosos.

O fato de as ostras estarem localizadas relativamente longe do sedimento e estarem expostas principalmente aos contaminantes presentes na coluna d'água pode explicar o valor de FASB na estação #6 Itiberê, nesta estação, as ostras podem ter sido expostas aos contaminantes presentes na coluna d'água, que provavelmente não foram biodisponibilizados no sedimento.

Os resultados das análises da concentração de HPAs em água, sedimentos e em tecidos de ostras indicaram a acumulação dos HPAs, principalmente nas áreas mais impactadas como a estação #6 Itiberê. Os compostos de 2-3 anéis foram os compostos mais preferencialmente acumulados pelos organismos.

Tabela 22. Fatores de Acumulação.

HPAs	FBA	FASB	Diagnóstico	Fonte
<i>Mytilus edulis</i>	2,7 – 14	0,001 – 7,37		(Baumard <i>et al.</i> , 1999b)
<i>Mytilus galloprovincialis</i> (Mar Báltico)			Pouco impactada.	
<i>Mytilus edulis</i> Baía Halifax (Canadá)	–	810 – 860	Região com aporte de efluentes industriais e municipais.	(Hellou <i>et al.</i> , 2005)
<i>Crassostrea rhizophorae</i>	0,07 – 0,94	0,28 – 3,71		Presente estudo

Nas estações mais afastadas dos centros urbanos, os níveis de hidrocarbonetos são mais baixos e, em alguns casos, o aporte é claramente biogênico, este fato sugere uma associação de hidrocarbonetos com a proximidade da fonte. Os hidrocarbonetos encontrados nas estações da Baía de Laranjeiras apresentam caráter principalmente

biogênico, enquanto as estações da Baía de Paranaguá e Antonina apresentam uma mistura de origens biogênica e antropogênica, sendo a principal fonte biogênica as florestas de manguezais presentes em toda a extensão do Complexo Estuarino.

Apesar da existência de aportes antrópicos para a região, os níveis de hidrocarbonetos podem ser considerados baixos, isto pode ser explicado pela presença de ventos fortes, correntes de maré e alta energia de ondas, que pode carrear os contaminantes para locais mais afastados da fonte.

Apesar das concentrações relativas dos HPAs nos ecossistemas aquáticos serem geralmente mais altas nos sedimentos, intermediárias na biota e baixas na coluna de água, no presente estudo foram encontradas concentrações maiores na coluna de água nas estações #4 Gererês, #6 Itiberê, #7 Ilha dos Papagaios, #8 Ilha da Cotinga, #9 Benito e #11 Itaquí (Figura 14), enquanto somente na estação #5 Anhaia foram encontrados valores maiores para sedimento.

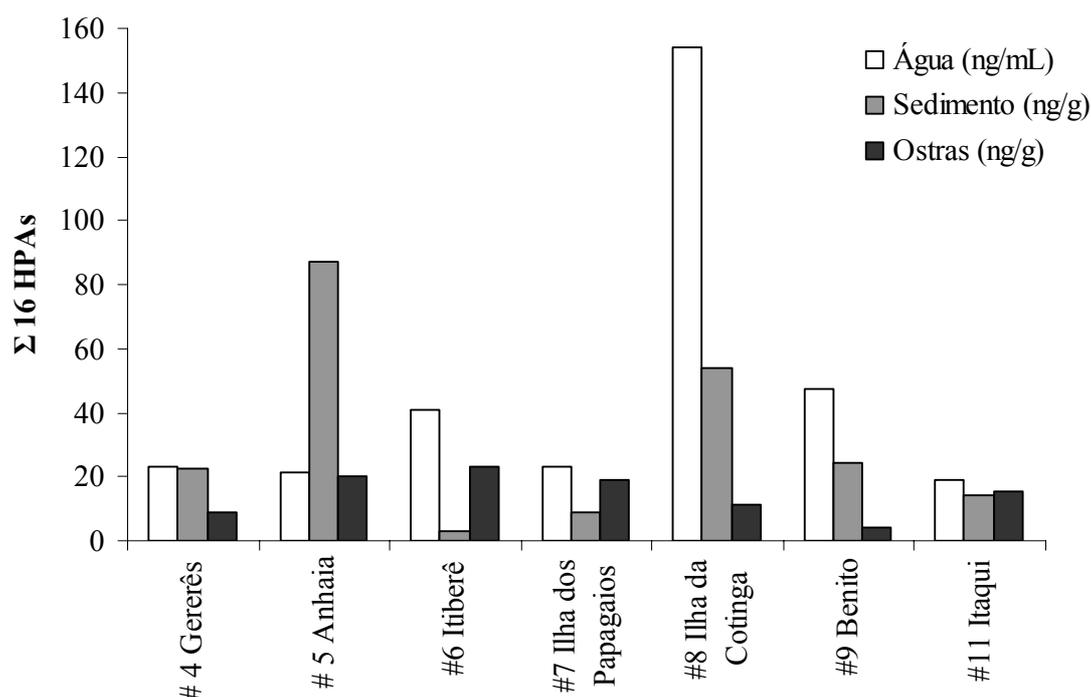


Figura 14. Concentração do Σ 16 HPAs nos diferentes compartimentos.

6. Conclusões

A Baía de Paranaguá é um ambiente onde o impacto humano pode ser considerado relativamente baixo. Entretanto, o crescimento das concentrações humanas são fontes potenciais de contaminação por hidrocarbonetos. As estações próximas à

cidade de Paranaguá (#5 Anhaia, #6 Itiberê, #7 Ilha dos Papagaios e #8 Ilha da Cotinga) apresentam as maiores concentrações de hidrocarbonetos para os três compartimentos estudados. O intenso tráfego de embarcações de pequeno a grande porte, operações portuárias, atividades de lazer e turismo e efluentes urbanos e industriais certamente contribuem para esse aporte antropogênico.

Em cada estação amostrada existe uma mistura de contribuições antrópicas (petrogênica e pirolítica) e naturais, tornando a identificação das fontes de hidrocarbonetos para a região extremamente complexas em virtude da diversidade de atividades antrópicas (portos, embarcações de lazer, efluentes urbanos e industriais, emissão atmosférica, etc.) e da dinâmica local.

A contribuição de hidrocarbonetos alifáticos de origem biogênica terrestre esteve presente em praticamente todas as estações, evidenciando uma grande contribuição dos manguezais da região.

A contaminação por petróleo e seus produtos derivados foi identificada nos sedimentos, água e ostra sob influência de efluentes domésticos e industriais e atividades náuticas do entorno da cidade de Paranaguá (ex.: #5 - Anhaia e #6 - Itiberê).

A presença de n-alcenos e MCNR nas amostras de sedimento indicam a introdução de óleo na região, especialmente nas estações #5 - Anhaia e #6 - Itiberê, porém não fica claramente caracterizada a existência de aportes crônicos de óleo. Já os HPAs mostraram uma mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas, com grande predominância de fonte pirolítica.

Nas ostras, a concentração dos compostos de 2 e 3 anéis foi predominante com relação aos compostos de 4 e 5 anéis em quase todas as amostras, indicando a assimilação de compostos mais leves pelos organismos.

Os fatores de bioacumulação encontrados tanto da água para ostra (FBA) quanto do sedimento para ostras (FASB) foram relativamente baixos, indicando uma baixa biodisponibilidade dos HPAs.

Apesar das diferentes fontes encontradas para os compartimentos bióticos e abióticos estudados, os níveis de hidrocarbonetos no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá podem ser considerados relativamente baixos se comparados a ambientes sabidamente contaminados.

7. Considerações para trabalhos futuros

Para a realização de novos trabalhos envolvendo contaminação por hidrocarbonetos na Baía de Paranaguá sugere-se novas análises em ostras, para confirmação das baixas concentrações encontradas.

Novas coletas em um maior número de estações de amostragem, que permitam diferenciar entre locais contaminados e não contaminados por hidrocarbonetos também tornam-se necessárias, uma vez que foram coletadas amostras em poucas estações localizadas na Baía de Laranjeiras.

Coleta dos parâmetros físico-químicos na água, como pH, salinidade, carbono orgânico total (COT) e material em suspensão.

Realizar análises dos compostos alquilados em amostras da coluna d'água.

Utilizar o método de cromatografia de gel permeação para purificação de amostras biológicas.

8. Referências bibliográficas

Adamo, R.D. and Pelosi, S.T.P.S.G. (1997). Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Marine Chemistry* **56**, 45-49.

Albers, P.H. (1994). Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. In: D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton Jr., and J. Cairns Jr. (eds.), *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, Boca Raton. pp. 1-330.

Angulo, J.R. (1996). Natural dynamics and land-use on the coast of Paraná, Brazil: Background and prospective. In: *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, pp. 383-388.

Annibal, D.P.N., Moreira, J.C., Dias, A.E.X.O., Arbilla, G., Ferreira, L.F.V., Oliveira, A.S., and Barek, J. (2000). Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratados (NHPAs): Uma revisão metodológica. *Química Nova* **23**, 765-773.

Arnalot, E.C. (2002). Avaliação das concentrações de hidrocarbonetos do petróleo no Canal de São Sebastião, SP: Influência do lançamento de um efluente petroquímico. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica), Universidade de São Paulo (USP), 100 p.

Baird, C. (2002). Química Ambiental. *Bookman*, Porto Alegre. 622 p.

Barceló, D. and Hennion, M.C. (1997). Trace determination of pesticides and their degradation products in water. In: *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Elsevier Science, Amsterdam; New York.

- Baumard, P., Budzinski, H., and Garrigues, P. (1998a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**, 765-776.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H., and Hansen, P.D. (1999a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* **47**, 17-47.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Narbonne, J.F., Burgeot, T., Michel, X., and Bellocq, J. (1999b). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus sp.*) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research* **47**, 415-439.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., and Bellocq, J. (1998b). Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **47**, 77-90.
- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., and Garrigues, P. (1997). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 298-305.
- Bicego, M.C. (1988). Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo (USP), 156 p.
- Biosca, X.F. (1997). Avaluació dels efectes del vessament de petroli de l'*Aegean Sea* en molluscs i peixos de la costa de La Coruña mitjançant l'ús de marcadors químics i bioquímics. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, 207 p.
- Boese, B.L., Winsor, M., Lee, H., Echols, S., Pelletier, J., and Randall, R. (1995). PCB congeners and hexachlorobenzene biota sediment accumulation factors for *Macoma nasuta* exposed to sediments with different total organic carbon contents. *Environmental Toxicology and Chemistry* **14**, 303-310.
- Bohem, P. and Requejo, A.G. (1986). Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **23**, 29-58.
- Bonow, C.A., Seyffert, B.H., and Fillmann, G. (2006). Otimização do método de extração em fase sólida para determinação de HPAs em água. In: Anais da V Mostra de Produção Universitária da FURG. *Fundação Universidade Federal do Rio Grande*, Rio Grande, RS.
- Brandini, N. (2000). Variação espacial e sazonal da produção primária do fitoplâncton em relação às propriedades físicas e químicas na Baía das Laranjeiras e áreas adjacentes (Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá - PR/BR). Dissertação (Mestrado em Botânica), Universidade Federal do Paraná (UFPR),
- Burns, K.A. and Yelle-Simmons, L. (1994). The Galeta Oil Spill. IV. Relationship between sediment and organism hydrocarbon loads. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **38**, 397-412.

Caldeira, G.A. (2004). Diagnóstico sócio-econômico e caracterização dos parques ostreícolas das populações tradicionais do Complexo Estuarino de Paranaguá-Paraná-PR: Subsídios para gerenciamento da atividade. Monografia (Graduação em Oceanografia), Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná (CEM-UFPR), 151 p.

Carro, N., Cobas, J., and Maneiro, J. (2006). Distribution of aliphatic compounds in bivalve mollusks from Galicia after the Prestige oil spill: Spatial and temporal trends. *Environmental Research* **100**, 339-348.

CEPA (1996). Canadian Environmental Protection Act - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Priority Substances List. National Printers, Ottawa, Canada, 69 p.

Chu, W. and Chan, K.H. (2000). The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *The Science of the Total Environment* **248**, 1-10.

Cicin-Sain, B. and Knecht, R.W. (1998). Integrated coastal and ocean management: Concepts and practices. *Island Press*, Washington, DC. 543 p.

Cincinelli, A., Stortini, A.M., Perugini, M., Checchini, L., and Lepri, L. (2001). Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn (Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry* **76**, 77-98.

Clark, R.B. (2001). Marine Pollution. *Oxford University Press*, USA. 248 p.

Cleary, J.J., Craboleda, L., and Campesan, G. (2000). Sea surface microlayer chemistry. In: N.R. Jeffers (eds.), *The Venice Lagoon Ecosystem: Inputs and Interactions Between Land and Sea*. pp. 127-142.

CNRC (1983). Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique: Formation, source, devenir et effets sur le biote. Ottawa.

Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., and Catoggio, J.A. (1989). Determination of hydrocarbons sources using *n*-alcanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* **23**, 888-894.

Commendatore, M.G. and Esteves, J.L. (2004). Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* **48**, 910-918.

Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., and vanNoort, P.C.M. (2005). Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology* **39**, 6881-6895.

Cullen, W.R., Li, X.F., and Reimer, K.J. (1994). Degradation of phenanthrene and pyrene by microorganisms isolated from marine sediment and seawater. *The Science of the Total Environment* **156**, 27-37.

Daling, P.S., Faksness, L.G., Hansen, A.B., and Stout, S.A. (2002). Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environmental Forensics* **3**, 263-278.

Di Giulio, R.T., Benson, W.H., Sanders, B.M., and Van Veld, P.A. (1995). Biochemical Mechanisms: Metabolism, adaptation and toxicity. In: G.M. Rand (eds.), *Fundamentals of Aquatic Toxicology - Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. Taylor & Francis., pp. 523-561.

Di Toro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., and Paquin, P.R. (1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* **10**, 1541-1583.

ECOPLAN (2004). <http://www.ecoplan.org.br/noticias/vicuna>. Acesso em 28/08/2006.

Eisler, R. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbons hazards to fish, wildlife and invertebrates: A synoptic review. *United States Fish and Wildlife Service*, Laurel, MD. 85 p.

El Nemr, A. and Abd-Allah, A.M.A. (2003). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere* **52**, 1711-1716.

Fang, M.D., Lee, C.L., and Yu, C.S. (2003). Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 941-953.

Farrington, J.W. and Tripp, B.W. (1977). Hydrocarbon in Western North Atlantic surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 1627-1641.

Fent, K. (2003). Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicology Letters* **140-141**, 353-365.

Fillmann, G., Watson, G.M., Howsam, M., Francioni, E., Depledge, M.H., and Readman, J.W. (2004). Urinary PAH metabolites as biomarkers of exposure in aquatic environments - applicability of immunochemical techniques. *Environmental Science and Technology* **38**, 2649-2656.

Fossi, M.C., Casini, S., Marsili, L., Neri, G., Mori, G., Ancora, S., Moscatelli, A., Ausili, A., and Notarbartolo-di-Sciara, G. (2002). Biomarkers for endocrine disruptors in three species of Mediterranean large pelagic fish. *Marine Environmental Research* **54**, 667-671.

Foster, G.D., Baski, S.M., and Means, J.C. (1987). Bioaccumulation of trace organic contaminants from sediment by Baltic clams (*Macoma balthica*) and soft-shell clams (*Mya arenaria*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **6**, 969-976.

Fowler, S.W., Readman, J.W., Oregioni, B., Villeneuve, J.P., and McKay, K. (1993). Petroleum hydrocarbons and trace metals in near shore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: An assessment of temporal and spatial trends. *Marine Pollution Bulletin* **27**, 171-182.

Franco, A.C.N.P. (2004). Caracterização da comunidade pesqueira de Antonina, Paraná. Monografia (Graduação em Oceanografia), Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná (CEM-UFPR), 99 p.

Garcia, M.R.D. (2004). Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS). Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 100 p.

Garrigues, P., Narbonne, J.F., Lafaurie, M., Ribera, D., Lemaire, P., Raoux, C., Michel, X., Salaun, J.P., Monod, J.L., and Romeo, M. (1993). Banking of environmental samples for short-term biochemical and chemical monitoring of organic contamination in coastal marine environments: The GICBEM experience (1986-1990). *The Science of the Total Environment* **139-140**, 225-236.

Geffard, O., Geffard, A., His, E., and Budzinski, H. (2003). Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 481-490.

GESAMP (1993). Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Reports and Studies No. 50, GESAMP, London, 180 p.

Gogou, A., Bouloubassi, I., and Stephanou, E.G. (2000). Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* **68**, 265-282.

Gold-Bouchot, G., Noreña-Barroso, E., and Zapata-Pérez, O. (1995). Hydrocarbon concentrations in the American oyster, *Crassostrea virginica*, in Laguna de Terminos, Campeche, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **54**, 222-227.

Gough, M.A. and Rowland, J. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* **344**, 648-650.

Gschwend, P. and Schwarzenbach, R.P. (1992). Physical chemistry of organic compounds in the marine environment. *Marine Chemistry* **39**, 187-207.

Harkey, G.A., Hoof, P.L., and Landrum, P.F. (1994). Feeding selectivity and assimilation of PAH and PCB in *Diporeia* spp. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, 1445-1455.

Hawker, D.W. and Connell, D.W. (1986). Bioconcentration of lipophilic compounds by some aquatic organisms. *Ecotoxicology Environmental Safety* **11**, 84-97.

Hawkins, A.J.S. and Bayne, B.L. (1992). Physiological interrelations, and the regulation of production. In: E. Gosling (eds.), *The mussel Mytilus: Ecology, physiology, genetics and culture*. Elsevier, London. pp. 171-222.

Heat, J.S., Koblis, K., Day, C., and Sager, S. (1993). Risk assessment for total petroleum hydrocarbons. In: E.J. Calabrese and P.T. Kostecki (eds.), *Hydrocarbon contaminated soils*. Lewis Publishers, CRC Press., pp. 267-302.

Hellou, J., Steller, S., Leonard, J., Langille, M.A., and Tremblay, D. (2005). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and particles compared to bioaccumulation in mussels: A harbour case. *Marine Environmental Research* **59**, 101-117.

Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J.C., Wong, Y.S., and Wan, T.S.M. (1995). Special guest paper: Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 229-236.

IAEA (1989). Measurements of radionuclides in food and the environment: A Guidebook. Technical Reports Series No. 295, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 69 p.

IPCS (1998). Selected non-heterocyclic polycyclic hydrocarbons. International Programme on Chemical Safety, Geneva,

Irwin, R.J. (1997). PAHs Entry. *National Park Service, Water Operations Branch*, 176 p.

Jaffé, R. (1991). Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: A review. *Environmental Pollution* **69**, 237-257.

James, M.O. and Boyle, S.M. (1998). Cytochromes P450 in crustacea. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* **121**, 157-172.

Kennish, M.J. (1992). Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. *CRC Press*, Boca Raton, Florida, USA. 512 p.

Kennish, M.J. (1996). Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. *CRC Press*, Boca Raton, Florida, USA. 544 p.

Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H., Li, H., and Xu, O. (1995). Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environmental Science and Technology* **29**, 1401-1406.

Killops, S.D. and Al-Juboori, M. (1990). Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum. *Organic Geochemistry* **15**, 147-160.

Knezovich, J.P., Harrison, F.L., and Wilhelm, R.G. (1987). The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals: A review. *Water, Air and Soil Pollution* **32**, 233-245.

Kolm, H.E., Schoenenberger, M.F., Piemonte, M.R., Souza, P.S.A., Scühli, G.S., Mucciato, M.B., and Mazzuco, R. (2002). Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **45**, 27-34.

- Kowalska, M., Güler, H., and Cocke, D.L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment* **141**, 223-240.
- Krone, C.A., Syein, J.E., and Varanasi, U. (1992). Estimation of levels of metabolites of aromatic hydrocarbons in fish tissues by HPLC/fluorescence analysis. *Chemosphere* **24**, 497-510.
- Kucklick, J.R. and Bidleman, T.F. (1994). Organic contaminants in Winyah Bay, South Carolina I: Pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in subsurface and microlayer waters. *Marine Environmental Research* **37**, 63-78.
- Lake, J.L., Rubinstein, N.I., Lee II, H., Lake, C.A., Heltshe, J.H., and Pavignano, S. (1990). Equilibrium partitioning and bioaccumulation of sediment-associated contaminants by infaunal organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1095-1106.
- Lana, P.C. (1986). Macrofauna benthica de fundos não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná). *Nerítica* **1**, 79-89.
- Lana, P.C., Bianchini, A., Ribeiro, C.A.O., Niencheski, L.F.H., Fillmann, G., and Santos, C.S.G. (2006). Avaliação ambiental de estuários brasileiros: Diretrizes metodológicas. *Museu Nacional*, Rio de Janeiro, Brasil. 156 p.
- Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., and Machado, E.C. (2001). The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay. In: U. Seeliger and B. Kjerfve (eds.), Coastal Marine Ecosystems of Latin America. *Springer Verlag*, Berlin, Germany. pp. 132-145.
- Lanças, F.M. (2004). Extração em fase sólida (SPE). *Rima Editora*, São Carlos, Brazil.
- Lauenstein, G.G., Cantillo, A.Y., and O'Connor, T.P. (2002). The status and trends of trace element and organic contaminants in oysters, *Crassostrea virginica*, in the waters of the Carolinas, USA. *The Science of the Total Environment* **285**, 79-87.
- Law, R.J. and Biscaya, J.L. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin* **29**, 235-241.
- Law, R.J., Dawes, V.J., Woodhead, R.J., and Matthiessen, P. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 306-322.
- Lima, E.F.A. (2001). Acumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais traço em invertebrados marinhos e avaliação do uso de biomarcadores celulares e bioquímicos no biomonitoramento. Tese (Doutorado em Química), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 167 p.
- Livingstone, D.R. (1991). Organic xenobiotic metabolism in marine invertebrates. In: D.F. Houlihan, D.R. Livingstone, and R.F. Lee (eds.), Advanced in comparative and environmental physiology. *Springer-Verlag*, Berlin, Germany. pp. 45-185.

Livingstone, D.R. (1992). Persistent pollutants in marine invertebrates. In: C.H. Walker and D.R. Livingstone (eds.), *Persistent Pollutants in Marine Ecosystems*. Pergamon, Oxford. pp. 3-34.

Livingstone, D.R. (1998). The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: Quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrates and fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **120**, 43-49.

Lyon, G. (1997). Briefing on polyaromatic hydrocarbons (PAHs). *World Wide Fund For Nature (WWF)*, Bonn.

Machado, E.C. and Sá, F. (2005). A qualidade dos sedimentos na área de influência das atividades do Porto de Paranaguá, PR: Elementos traço e contaminantes orgânicos. In: Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (eds.), *Anais do X Congresso da ABEQUA*. Guarapari-ES.

Martins, G.J. (2002). Dinâmica da zona de arrebentação e suas potenciais conseqüências no transporte de sedimentos na costa adjacente a desembocadura sul do Complexo Estuarino de Paranaguá. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná (UFPR), 58 p.

Martins, V.G. (2005). Produção de biossurfactante por fermentação em estado sólido e sua utilização em biorremediação. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 156 p.

McElroy, A.E., Farrington, J.W., and Teal, J.M. (1989). Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: U. Varanasi (eds.), *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*. CRC Press, Boca Raton, Florida. pp. 1-39.

McVeety, B.D. and Hites, R.A. (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment (1967)* **22**, 511-536.

Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., and Varanasi, U. (1995). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **143**, 79-165.

MMA/SBF (2002). Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade das Zonas Costeira e Marinha. *Secretaria de Biodiversidade e Florestas (SBF)*, Ministério do Meio Ambiente (MMA), Brasília. 72 p.

Moller, M., Hagen, I., and Ramdahl, T. (1985). Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. *Mutation Research/Genetic Toxicology* **157**, 149-156.

Murray, A.P., Richardson, B.J., and Gibbs, C.F. (1991). Bioconcentration factors for petroleum hydrocarbons, PAHs, LABs and biogenic hydrocarbons in the blue mussel. *Marine Pollution Bulletin* **22**, 595-603.

- Naes, K., Bakket, T., and Konieczny, R. (1995). Mobilization of PAH from polluted seabed and uptake in the blue mussel (*Mytilus edulis L.*). *Marine Freshwater Results* **46**, 275-287.
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates, and biological effects. *Applied Science Publishers*, London, UK. 262 p.
- Neff, J.M. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: G.M. Rand and S.R. Petrocelli (eds.), *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. *Hemisphere Publ. Corp.*, New York, USA. pp. 416-454.
- Netto, S. and Lana, P.C. (1994). Effects of sediment disturbance on the structure of benthic fauna in a subtropical tidal creek of southeastern Brazil. *Marine Ecology Progressive Series* **106**, 239-247.
- Nishigima, F., Weber, R.R., and Bicego, M.C. (2001). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1064-1072.
- Noernberg, M.A. (2001). Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - Paraná - Brasil. Um estudo a partir de dados "in situ" e Landsat-TM. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental), Universidade Federal do Paraná (UFPR), 180 p.
- NRC (1985). Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects. *National Academy Press*, Washington. 601 p.
- NRC (2003). Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects. *National Academy of Sciences*, Washington.
- Nudi, A.H. (2005). Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises. Tese (Doutorado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 232 p.
- Oliver, L.M., Fisher, W.S., Winstead, J.T., Hemmer, B.L., and Long, E.R. (2001). Relationships between tissue contaminants and defense-related characteristics of oysters (*Crassostrea virginica*) from five Florida bays. *Aquatic Toxicology* **55**, 203-222.
- Onuska, F.L. (1989). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. In: B.K. Afghan and A.S.Y. Chau (eds.), *Analysis of trace organics in the aquatic environment*. *CRC Press*, Boca Raton, Fla, USA. pp. 205-242.
- Paez-Osuna, F., Ruiz-Fernandez, A.C., Botello, A.V., Ponce-Velez, G., Osuna-Lopez, J.I., Frias-Espericueta, M.G., Lopez-Lopez, G., and Zazueta-Padilla, H.M. (2002). Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: An overview. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 1303-1308.
- Payne, J.F., Kiceniuk, J., Fancey, L.L., Williams, U., Fletcher, G.L., Rahimtula, A., and Fowler, B. (1988). What is a safe level of polycyclic aromatic hydrocarbons for fish: Subchronic toxicity study on winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* **45**, 1983-1993.

- Peachey, R.B.J. (2003). Tributyltin and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Mobile Bay, Alabama: A review. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 1365-1371.
- Philp, R.P. (1985). Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra. *Elsevier Science Ltd*, New York, NY. 306 p.
- Porte, C. and Albaigés, J. (1993). Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans, and fishes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **26**, 273-281.
- Portz, L.C. (2005). Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em amostras ambientais do Estuário da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. Monografia (Graduação em Oceanologia), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 88 p.
- Portz, L.C., Seyffert, B.H., and Fillmann, G. (2006). Hidrocarbonetos alifáticos naturais e antrópicos nos sedimentos do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR, Brasil). pp. 153-158.
- Pruell, R.J., Quinn, J.G., Lake, J., L., and Davis, W.R. (1987). Availability of PCBs and PAHs to *Mytilus edulis* from artificially resuspended sediments. In: J.M. Capuzzo and D.R. Kester (eds.), Oceanic processes in marine pollution. *Krieger*, Malabar, FL. pp. 97-108.
- Rand, G.M. (1995). Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, environmental fate, and risk assessment. *Taylor & Francis.*, Washington, DC, USA.
- Readman, J.W., Fillman, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., and Mee, L.D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 48-62.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., and Rhead, M.M. (1984). The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **319**, 126-131.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., and Rhead, M.M. (1987). A record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar estuary, UK: Evidence for nonequilibrium behaviour of PAH. *The Science of the Total Environment* **66**, 73-94.
- Reible, D.D., Popov, V., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., Lin, F., Dikshit, M., Todaro, M.A., and Fleeger, J.W. (1996). Contaminant fluxes from sediment due to tubificid oligochaete bioturbation. *Water Research* **30**, 704-714.
- Sá, F. (2003). Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR). Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná (UFPR), 92 p.
- SCPMEU (1985). Oil in the Sea. Inputs, Fates, and Effects. *National Academy Press*, 601 p.

Sericano, J.L., Brooks, J.M., Champ, M.A., Kennicut II, M.C., and Makeyev, V.V. (2001). Trace contaminant concentrations in the Kara Sea and its adjacent rivers, Russia. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1017-1030.

Seyffert, B.H., Portz, L.C., and Fillmann, G. Uso e Apropriação dos Recursos Costeiros na Baía de Paranaguá: Projeto Milênio-RECOS. 2007.
Ref Type: Personal Communication

Short, J.W. and Harris, P.M. (1996). Chemical sampling and analysis of petroleum hydrocarbons in near-surface seawater of Prince William Sound after the Exxon Valdez oil spill. In: *American Fisheries Society Symposium*, 18. American Fisheries Society, Bethesda, Md. pp. 17-28.

Steiner, D. and Burtscher, H.K. (1994). Desorption of perylene from combustion, NaCl, and carbon particles. *Environmental Science and Technology* **28**, 1254-1259.

Steinhauer, M.S. and Boehm, P.D. (1992). The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Marine Environmental Research* **33**, 223-253.

Stroomberg, G.J., Reuther, C., Kozin, I., van Brummelen, T.C., van Gestel, C.A.M., Gooijer, C., and Cofino, W.P. (1996). Formation of pyrene metabolites by the terrestrial isopod *Porcellio scaber*. *Chemosphere* **33**, 1905-1914.

Sugiuo, K. (1973). Introdução à Sedimentologia. *Blucher/Edusp*, São Paulo.

Sundt, H. and Goksoyr, A. (1998). In vivo and in vitro biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the edible crab, *Cancer pagurus*. *Marine Environmental Research* **46**, 515-519.

Taniguchi, S. (2001). Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo (USP),

Tolosa, I., Bayona, J.M., and Albaiges, J. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in NW Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environmental Science and Technology* **30**, 2495-2503.

UNEP (1991). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. *UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME*, 97 p.

UNEP/IOC/IAEA (1992). Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20, UNEP, Monaco, 75 p.

Upshall, C., Payne, J.F., and Hellou, J. (1993). Induction of MFO enzymes and production of bile metabolites in rainbow-trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to waste crankcase oil. *Environmental Toxicology and Chemistry* **12**, 2105-2112.

- USEPA (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA-600/R-93-089. *U.S. Environmental Protection Agency: Office of Research and Development.*, Washington, D.C.
- USEPA (1994). Method Detection Limit (MDL). EPA 40 CFR (7-1-02) Part 136 Appendix B. *U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, D.C.
- USEPA (1995). Risk Assessment Handbook: Human Health Evaluation. Manual N° 200-1-4. Washington, DC.
- USEPA (2005). Mountaintop Mining/Valleys Fills in Appalachia Final Programmatic Environmental Impact Statement. EPA 9-03-R-05002. Philadelphia, PA. 507 p.
- USEPA/USACE (1998). Evaluation of Dredged Material Proposed for Discharge in Waters of the U.S. Testing Manual. EPA-823-B-98-004. **Washington, DC.**
- Vandermeulen, J.H. (1989). PAH and heavy metal pollution of the Sydney Estuary: Summary and review of studies to 1987. Canadian Technical Report of Hydrography and Ocean Sciences No. 108, Dartmouth, Nova Scotia, Canada, 48 p.
- Venkatesan, M.I., Brenner, N.S., Tuth, E., Bonilla, J., and Kaplan, I.R. (1980). Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 789-802.
- Venkatesan, M.I. and Kaplan, I.R. (1982). Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2135-2149.
- Villeneuve, J.-P., de Mora, S.J., and Cattini, C. (2000). World-wide and regional intercomparison for the determination of organochlorine compounds and petroleum hydrocarbons in fish homogenate IAEA-406. *International Atomic Energy Agency*, Monaco. 7 p.
- Villeneuve, J.-P., de Mora, S.J., and Cattini, C. (2002). World-wide and regional intercomparison for the determination of organochlorine compounds and petroleum hydrocarbons in sediment sample IAEA-417. *International Atomic Energy Agency*, Monaco. 9 p.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., and Bavor, J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment* **112**, 203-219.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., and Giger, W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 403-413.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X., and Chen, R.F. (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1139-1149.
- Wentworth, C.R. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* **30**, 377-392.

WHO (1997). Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria No. 202, World Health Organization, Geneva,

Wise, S.A., Benner, B.A., Byrd, G.D., Chesler, S.N., Rebbert, R.E., and Schantz, M.M. (1988). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Analytical Chemistry* **60**, 887-894.

Witt, G. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 237-248.

Wurl, O. and Obbard, J.P. (2004). A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): A unique habitat for marine organisms. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 1016-1030.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., and Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **33**, 489-515.

Zanardi, E., Bicego, M.C., de Miranda, L.B., and Weber, R.R. (1999). Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **38**, 261-267.

Zarogian, G.E., Heltshe, J.F., and Johnson, M. (1985). Estimation of bioconcentration in marine species using structure-activity relationships. *Environmental Toxicology and Chemistry* **4**, 3-12.