



Fundação Universidade Federal do Rio Grande



Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica

Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática



AVALIAÇÃO DOS APORTES DE HIDROCARBONETOS À LAGOA DOS PATOS (RS - BRASIL)

Oc. Clarissa Del Rosso Barbosa

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

Orientador: Dr. Gilberto Fillmann

Rio Grande

Março 2005

Nota da autora:

Solicito que, quando esta dissertação for citada como referência bibliográfica seja indicada como Del Rosso (2005).

Obrigada!

Aprendi que o tempo é muito precioso e não volta atrás. Por isso, não vale a pena resgatar o passado. O que vale a pena é: viver o presente e construir o futuro.

À melhor mãe do mundo: a minha !

AGRADECIMENTOS

Eu AGRADEÇO a Deus por ter terminado esta dissertação: Meu Deus muito obrigada !!!!!

Ao meu orientador Dr. Gilberto Fillmann, pelo aprendizado que me foi proporcionado, pelo auxílio, paciência e dedicação durante todo o transcorrer desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora Dr. Renato da Silva Carreira, Dr^a Maria Isabel Machado e Dr. Marcelo Montes D'Oca pelas valiosas correções e sugestões incorporadas a versão final desta dissertação.

À minha colega e amiga MSc. Marina Reback Domingues Garcia pela amizade e pelas valiosas correções e sugestões na versão preliminar desta dissertação.

Às minhas colegas e amigas MSc. Simoni Zarzur e MSc. Liziara da Costa Cabrera pelas palavras de otimismo nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do Laboratório de Hidroquímica e do CONECO (Ana Cláudia Friedrich, Márcio Ferreira Lopes, Juliana Leonel, Luciano Hermanns) que já foram, e (Ubiratan de Freitas (Bira), Carlos Francisco Andrade, Idel Cristina Bibliardi Milani, Rogério, Gustavo Goulart Moreira Moura, Luana Portz, Luis Herinque Capotorto Barbosa, Juliana Ivair do Sul, Bianca Hartwig Seyffert, Juliana Aguilar, Hebert Arruda Broedel, Kleber Campos Miranda Filho, Carolina, Renato, Melissa) que continuam por aqui, aos técnicos (Nilson Mauren Dias, José Vanderlen Miranda, Lúcia Helena Bohmer, Edi Moraes Jr.) e aos professores (Luis Felipe Niencheski, Maria da Graça Baumgarten, Mônica Wallner) pelo companheirismo, solicitude e amizade.

À minha família, em especial ao meu filho Gabriel com imenso amor e carinho, você é a pessoa mais importante da minha vida, e em especialíssimo a minha magnífica mãe Teresina: pela amizade, amor e carinho, por tomar conta do Gabriel, sendo a melhor avó do mundo, pelo imenso apoio durante todos esses anos. - Sem ela eu não teria chegado aqui! Por compreenderem a minha ausência para a realização desta etapa profissional, por serem como são: maravilhosos e por tudo!!!

A minha irmã Adriana e meu cunhado Ricardo por nos darem a minha linda sobrinha Marjorie; a minha irmã Suzana e meu irmão Eduardo e minha cunhada Jaqueline e minha sobrinha emprestada Alicia pelo carinho e por cuidarem do meu filho Gabriel na minha ausência.

Aos meus queridos tios Cipriano e Lúgia pelo carinho, amizade, dedicação e por tomarem conta do meu filho Gabriel durante minha ausência.

A minha querida avó Inês (In Memoriam), de onde estiver sei que está torcendo por mim e vibrando com a minha realização.

À minha família Barbosa de Rio Grande, em especial à Dona Guilhermina pela acolhida em sua casa e as minhas primas Neuzerlaina e Eliana pelo carinho, amizade e apoio na permanência em Rio Grande.

Ao meu amado noivo Bruno e família Pohlmann, pelo amor, carinho, amizade e apoio na permanência em Rio Grande.

Ao Prof. Dr. Ademilson Josemar Zamboni pela coleta dos sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

As pesquisadoras Dr^a Márcia Caruso Bicego e MSc. Patrícia Matheus de Medeiros do Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP) e ao Dr. Gilberto Fillmann no “Plymouth Marine Laboratory” (Plymouth, Inglaterra), com a colaboração do Prof. Dr. James Readman e do MSc. Tim W. Fileman pela realização das análises dos sedimentos.

Aos pesquisadores Dr^a. Ângela Wagener, Dr. Arthur de L. Scofield e Dr^a. Eleine Francioni do Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) pela realização das análises dos mexilhões *Perna perna*.

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, nas pessoas do secretário Clabisnei Moura de Melo, do coordenador Prof. Dr. Osmar Olinto Möller Jr. e do vice-coordenador Prof. Dr. João Sarkis Yunes.

Ao CNPq pela bolsa parcial de demanda social.

E a todas aquelas pessoas que de alguma maneira colaboraram para a conclusão desta dissertação.

LISTA DE ABREVIATURAS

CONECO – Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia

Aquática

COT - Carbono orgânico total

CG/FID – Cromatografia de fase gasosa com detector de ionização de chama

CG/MS – Cromatografia de fase gasosa com detector de espectrometria de massa

CR – Compostos resolvidos

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IMW – International Mussel Watch

KOH - Hidróxido de potássio

LABs – Alquil benzeno lineares

MCNR – Mistura complexa não resolvida

MFO - Mistura da função oxigenase (P450)

P-450 - Sistema enzimático citocromo

Na₂SO₄ – Sulfato de sódio anidro

NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*

NRC – *National Research Council*

TR - Tempo de retenção

UNEP – *United Nations Environment Programme*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dos isoprenóides pristano (a) e fitano (b).	9
Figura 2 – Estruturas de alguns HPAs analisados nesta dissertação.....	11
Figura 3 – Estruturas dos biomarcadores de petróleo: terpanos (a), hopanos (b) e esteranos (c).	13
Figura 4 - Estrutura dos Alquil-benzenos lineares (LABs) - Os íons característicos são m/z 91 e m/z 105.	14
Figura 5 - Área de estudo bacia de drenagem da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.	16
Figura 6 - Localização dos 28 pontos de coleta dos sedimentos e mexilhões <i>Perna perna</i> ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.	21
Figura 7 - Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em amostras de sedimento.....	32
Figura 8 - Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em amostras biológicas.	32
Figura 9 - Concentrações de hidrocarbonetos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nos sedimentos de 18 pontos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.....	40
Figura 10 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nos sedimentos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.	43
Figura 11– Perfis de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₄ – <i>n</i> -C ₃₅) em $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco para as estações Rio Jacui (a), Porto Alegre (b), Saída do Rio Camaquã (c), Sitia Curva (d), Esgoto Rua Acre (e), Saída do late Clube de Rio Grande (f), Defronte ao Posto Náutico (g), Junção de Canais (h), Terminal de Óleo 98 (i) e Barra Oeste (j).	49
Figura 12– Perfis de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₂ – <i>n</i> -C ₃₅) em $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco para as estações Controle (a), late Clube (b), Mercado (c), Posto Náutico (d), Indústria de Fertilizantes (e), Esgoto Municipal (f), Distribuidora de Combustíveis (g), Refinaria de Petróleo (h), Saco da Mangueira (i) e Terminal de Óleo (j).	59
Figura 13– Concentrações totais (ng g^{-1} peso seco) de terpanos tricíclicos e tetracíclicos, hopanos, esteranos regulares e diesteranos em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.	65
Figura 14– Concentrações totais (ng g^{-1} peso seco) de LABs com 10, 11, 12, 13 e 14 átomos de carbono na cadeia alquil em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.	69
Figura 15 – Concentrações do Σ 24 HPAs (ng g^{-1} peso seco) em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.....	72
Figura 16 – Perfis de HPAs (ng g^{-1} peso seco) para as estações Controle (a), late Clube (b), Mercado (c), Posto Náutico (d) e Indústria de Fertilizantes (e).	74
Figura 17 – Diagrama de dispersão das razões Fluoranteno / Pireno (Fluor/Pir) versus Fenantreno / Antraceno (Fen/Antr) para os sedimentos do entorno de Rio Grande e para duas matrizes de referência: Óleo e Carvão.	77
Figura 18 – Comparação das concentrações do Σ 16 HPAs (ng g^{-1} peso seco) do presente estudo com trabalhos anteriores realizados no entorno da cidade de Rio Grande.	81
Figura 19 – Distribuição dos 37 HPAs individuais (18 originais + 19 metilados) em ng g^{-1} (peso úmido) no Molhe Leste (a), Molhe Oeste (b) e Navio (c).	87
Figura 20 - Comparação das concentrações dos Σ 37 HPAs, Σ 20 HPAs (presente estudo) e Σ 18 HPAs (IMW 92) (ng g^{-1} peso seco) para os mexilhões <i>Perna Perna</i> da desembocadura da Lagoa dos Patos e costa adjacente.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição dos <i>n</i> -alcanos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres {Philp 1985 195 /id}.....	7
Tabela 2 - Pontos de coleta de sedimentos e mexilhões <i>Perna perna</i> ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.	23
Tabela 3 - HPAs determinados e seus alquilados homólogos com os seus respectivos números de anéis, íons característicos e tempos de retenção (T.R.).....	36
Tabela 4 - Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), razões entre os compostos, carbono orgânico (mg g^{-1}) e granulometria para os sedimentos dos 17 pontos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.....	52
Tabela 5- Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), razões e carbono orgânico total (COT) para os sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande.....	61
Tabela 6 - Concentrações de biomarcadores de petróleo: terpanos, hopanos e esteranos (ng g^{-1} peso seco) para os sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.	64
Tabela 7- Comparação com as concentrações de biomarcadores de outros lugares do mundo.	66
Tabela 8 - Concentrações de LABs com 10, 11, 12, 13 e 14 átomos de carbono na cadeia alquil (ng g^{-1} peso seco) para os sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande....	68
Tabela 9- Comparação com as concentrações de LABs de outros lugares do mundo....	69
Tabela 10- Concentrações de HPAs (ng g^{-1} peso seco) e razões selecionadas para os sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande.	71
Tabela 11 – Valores característicos das razões para identificar a origem pirolítica e petrogênica dos HPAs.	76
Tabela 12 – Comparação do $\Sigma 16$ HPAs prioritários, COT e granulometria do presente estudo e de dois estudos anteriores realizados no entorno da cidade de Rio Grande.	80
Tabela 13 – Concentrações de 37 HPAs (ng g^{-1} peso úmido) para os mexilhões <i>Perna perna</i> da desembocadura da Lagoa dos Patos e costa adjacente.	86
Tabela 14- Concentrações de HPAs (ng g^{-1} peso úmido e peso seco) encontradas em tecidos de moluscos bivalves coletados ao redor do mundo.....	89
Tabela 15 – Concentrações médias (ng g^{-1} peso seco) de HPAs em amostras de bivalves da costa brasileira coletadas pelo programa International Mussel Watch de 1992.....	91
Tabela 16 – Tabela comparativa dos resultados dos 28 pontos de amostragem de sedimentos e mexilhões <i>Perna perna</i>	93

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	3
1.1	<i>n</i> -Alcanos.....	6
1.2	Hidrocarbonetos Isoprenóides.....	8
1.3	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	9
1.4	Biomarcadores de Petróleo.....	11
1.5	Alquil-benzenos lineares (LABs).....	14
2	ÁREA DE ESTUDO.....	15
3	ANTECEDENTES.....	17
4	OBJETIVOS.....	18
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
5.1	Estratégias de Coleta.....	19
5.2	Procedimentos Analíticos.....	22
5.2.1	Limpeza da Vidraria.....	22
5.2.2	Reagentes e Solventes.....	25
5.2.3	Soluções Padrão de Hidrocarbonetos.....	25
5.2.4	Controle de Qualidade Analítica.....	26
5.3	Metodologia Analítica.....	28
5.3.1	Extração e Concentração.....	29
5.3.1.1	Sedimentos.....	29
5.3.1.2	Mexilhões.....	29
5.3.2	Purificação e Fracionamento.....	30
5.3.2.1	Sedimentos.....	30
5.3.2.2	Mexilhões.....	30
5.3.3	Análise Instrumental (Sedimentos e Mexilhões).....	33
5.3.3.1	Cromatógrafo de Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG/FID).....	33
5.3.3.2	Cromatógrafo de Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (CG/MS).....	34
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
6.1	Hidrocarbonetos Alifáticos e Totais nos Sedimentos da Lagoa dos Patos e Costa Adjacente.....	37
6.1.1	Hidrocarbonetos Totais.....	38
6.1.2	Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.....	40
6.1.3	Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) Alifática.....	44
6.1.4	<i>n</i> -Alcanos.....	46
6.1.5	Hidrocarbonetos isoprenóides.....	51
6.2	Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande usando hidrocarbonetos marcadores geoquímicos.....	54
6.2.1	Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.....	54
6.2.2	<i>n</i> -Alcanos.....	56
6.2.3	Hidrocarbonetos isoprenóides.....	60
6.2.4	Biomarcadores de Petróleo.....	62
6.2.5	Alquil-benzenos lineares (LABs).....	67
6.2.6	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	70
6.3	Bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em mexilhões <i>Perna perna</i> da costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos (RS, BRASIL).....	82

6.3.1	Introdução	82
6.3.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	83
6.3.3	Somatório de 37 HPAs	83
6.3.4	Comparação com o International Mussel Watch (IMW 92)	90
7	CONCLUSÕES	95
8	RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	97
9	APÊNDICE – RESUMOS APRESENTADOS E ARTIGO PUBLICADO	98
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

ABSTRACT

Levels and sources of hydrocarbons to Patos Lagoon and nearshore area were assessed analyzing 28 sediment and 3 mussel (*Perna perna*) samples. The sediments presented total hydrocarbon levels between 0.12 and 51.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight (dry wt) (n=18); total aliphatic hydrocarbons between 0.12 and 130.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt (n=28) and $\Sigma n\text{-C}_{14}\text{-C}_{35}$ between 0.01 and 15.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt (n=28). In general, these levels were lower than those found in other locations considered as heavily polluted. Most samples, in special those distant from the sources, presented a biogenic profile, characteristic from higher plant waxes and, in a less extent, from algae. Sediments with higher aliphatic hydrocarbons values and petrogenic profiles were associated to inputs from industrial and domestic effluents and shipping activities associated to the cities of Rio Grande and Porto Alegre and to the run off of the Lagoon's drainage basin. Petroleum biomarkers (terpanes and steranes) and linear alkyl-benzenes (LABs) analyzed in eight samples from the surrounding of Rio Grande city confirmed hydrocarbons contamination from oil usage (recent and weathered) and domestic effluents in the stations located in the main municipal sewage discharge, refinery and dry docking. The highest PAH levels ($\Sigma 24$ PAHs) (41-11792 ng g^{-1} dry wt), which were studied only in the area adjacent Rio Grande city, were in the same range as those found in other areas considered moderately to heavily contaminated. A petrogenic and pyrolytic PAHs mixture is present in most of the samples, occasionally with a petrogenic predomination and usually with both petrogenic and pyrolytic signatures. In the sediments, PAHs with high molecular weight (from 4 to 6 rings) predominated, while in the *Perna perna* mussels PAHs with 2 to 3 rings and its alkyl homologues predominated; indicating low to moderately petrogenic inputs. The comparison with the International Mussel Watch (1992) results indicated that PAH contamination have not increased in the studied area.

Keywords: hydrocarbons, biomarkers, LABs, mussels, PAHs, sediments.

RESUMO

Os níveis e fontes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos e costa adjacente foram avaliados através da análise de 28 amostras de sedimento superficial e 3 de mexilhões *Perna perna*. Os sedimentos apresentaram níveis de hidrocarbonetos totais entre 0,12 e 51,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) (n=18), hidrocarbonetos alifáticos totais entre 0,12 e 130,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) (n=28) e $\Sigma n\text{-C}_{14}\text{-C}_{35}$ entre 0,01-15,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) (n=28), sendo geralmente mais baixos que concentrações informadas para áreas altamente contaminadas. A maioria das amostras, em especial as distantes das fontes diretas de aportes, apresentaram perfis característicos de aportes biogênicos de plantas terrestres e, em menor escala de algas. Os sedimentos com maiores valores de hidrocarbonetos alifáticos, e que apresentaram perfis característicos de aportes por óleo, estiveram associados a efluentes domésticos e industriais e a atividades náuticas do entorno da cidade do Rio Grande, a aportes da cidade de Porto Alegre e à drenagem da Lagoa dos Patos. Os biomarcadores de petróleo (terpanos e esteranos) e os alquil-benzenos lineares (LABs) analisados em oito estações no entorno da cidade de Rio Grande, confirmaram os aportes de óleo (recente e intemperizado) e de efluentes domésticos nos sedimentos próximos ao efluente principal de esgoto doméstico de Rio Grande, da Refinaria de Petróleo e do Posto Náutico. As concentrações mais elevadas de HPAs ($\Sigma 24$ HPAs) (41-11792 ng g^{-1} peso seco), analisados somente nos sedimentos do entorno da cidade, são comparáveis com áreas moderada a altamente contaminadas ao redor do mundo. Uma mistura de HPAs de origem petrogênica e pirolítica está presente na maioria das amostras, ocasionalmente com uma predominância petrogênica e, usualmente, com ambas assinaturas petrogênica e pirolítica. Nos sedimentos predominaram HPAs de alto peso molecular (de 4-6 anéis), enquanto que nos mexilhões *Perna perna* a predominância foi de compostos HPAs de 2-3 anéis com seus homólogos metilados, indicando aportes baixos a moderados de origem petrogênica. A comparação com um estudo realizado em 1992 (International Mussel Watch), indica que não houve um incremento significativo nos níveis de contaminação para a região.

Palavras Chave: hidrocarbonetos, biomarcadores, HPAs, LABs, mexilhões, sedimentos

1 INTRODUÇÃO

Historicamente as civilizações, desde os tempos mais remotos, habitaram preferencialmente as margens de corpos hídricos, tais como rios, lagos, lagoas, lagunas, estuários e regiões litorâneas, devido à necessidade de água e de seus recursos vivos e minerais para a sobrevivência das populações humanas. Além disso, os corpos hídricos são fundamentais para a navegação. Por esses motivos, os maiores adensamentos populacionais localizam-se nas regiões litorâneas e ao redor de corpos d'água em todo o mundo (Diamond, 2001; Weber, 1992).

Desse modo, os ambientes aquáticos, que são habitat de muitos organismos da fauna e da flora e comportam uma alta diversidade de espécies, ficam vulneráveis ao impacto das atividades antropogênicas humanas (lançamentos de efluentes e emissões urbanas, rurais e industriais), seja pelo simples aporte de matéria orgânica, seja pelo aporte de contaminantes orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais (Weber, 1992; Mann, 1991).

Os estuários e suas áreas adjacentes, tais como pântanos salgados, manguezais, planícies de lama e águas costeiras adjacentes, são de grande importância ecológica e estão entre os ecossistemas mais produtivos do planeta (Odum, 1974). Por serem ambientes de transição entre o continente e o oceano e sofrerem uma intensa pressão de ocupação humana, as conseqüências ambientais de impactos antropogênicos costumam ser mais graves nestes que em outros ambientes (Kennish, 1992; Weber, 1992).

Em escala mundial, o aumento da população e a era industrial fizeram surgir um grande número de compostos químicos orgânicos sintéticos que são persistentes e causam efeitos adversos ao ambiente (Tanabe & Tatsukawa, 1991; Rocha *et al.*, 2004). A pressão antrópica mundial também é responsável pelo

aumento das fontes de hidrocarbonetos, seja pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais, seja pela aceleração dos processos de lixiviação de solos, tendo como consequência o aumento da carga orgânica (carbono orgânico e nutrientes como nitrogênio e fósforo) e o desequilíbrio dos ambientes aquáticos (ex. eutrofização) (Rocha *et al.*, 2004; de Boer & Law, 2003; Kennish, 1997). Os hidrocarbonetos de petróleo e de origem pirolítica merecem atenção pelos seus aportes globais ao ambiente, tanto por fontes difusas e agudas, e efeitos letais ou subletais aos organismos, como podem afetar significativamente habitats que suportam importantes ecossistemas aquáticos (Clark, 2001; Kennish, 1997).

As regiões estuarinas recebem normalmente grande quantidade de hidrocarbonetos seja através de origem natural como a matéria orgânica detrítica, seja de origem antrópica como os esgotos ou hidrocarbonetos petrogênicos e/ou pirolíticos. Devido à hidrofobicidade dos hidrocarbonetos, a concentração desses compostos é muito maior no material particulado em suspensão, no sedimento de fundo e na biota do que na água (Baumard *et al.*, 1998c; Kennish, 1997; Volkman *et al.*, 1992; Meyers, 1976).

Os hidrocarbonetos presentes nos ecossistemas aquáticos são originados de várias fontes, as quais podem ser agrupadas nas seguintes categorias (UNEP/IOC/IAEA, 1992; Clark, 2001): 1) aportes de petróleo e produtos derivados; 2) aportes de efluentes domésticos e industriais; 3) hidrocarbonetos, especialmente HPAs, liberados como resultado da combustão parcial de combustíveis; 4) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) originados da queima de florestas e pastagens; 5) biossíntese de hidrocarbonetos por organismos marinhos e terrestres; 6) transformação diagenética de produtos naturais não-hidrocarbonetos para hidrocarbonetos.

Sendo que os hidrocarbonetos de petróleo, quanto às suas fontes, atualmente estão agrupados em quatro grandes categorias conforme NRC (2003): 1) infiltração natural de petróleo do fundo do mar para a coluna d'água sobrejacente; 2) liberações de óleo cru e produtos refinados nos processos de exploração e produção; 3) grandes derramamentos podem ocorrer em acidentes durante o transporte e pequenos nas atividades de rotina do transporte e 4) liberações relacionadas com as atividades de consumo.

Assim, a distribuição de hidrocarbonetos no ambiente pode variar amplamente de uma área para outra (Readman *et al.*, 2002). Mudanças significativas na composição dos hidrocarbonetos podem ocorrer devido aos processos de dissolução, evaporação, dispersão, sedimentação, oxidação química, foto-oxidação e biodegradação. Estes processos ocorrem em maior velocidade na coluna d'água, nos sedimentos (especialmente nos siltes anóxicos) podem permanecer por anos, pois estes atuam como reservatórios de hidrocarbonetos. Assim podem fornecer uma figura integrada dos eventos que ocorrem na coluna d'água (Volkman *et al.*, 1992).

Por serem constituintes de diferentes grupos de compostos orgânicos, os hidrocarbonetos apresentam um grande potencial como indicadores dos níveis e origens do material natural e antropogênico no ambiente (Medeiros *et al.*, 2005; Medeiros & Bicego, 2004a; Medeiros & Bicego, 2004b; Nishigima *et al.*, 2001; Medeiros, 2000; Figueiredo, 1999; Bouloubassi & Saliot, 1993b; Bicego, 1988). Nos sedimentos aquáticos, os hidrocarbonetos são freqüentemente encontrados na forma de misturas complexas originárias de múltiplas fontes, cuja distinção é possível através do estudo combinado de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e através da análise de moléculas específicas, denominadas marcadores

geoquímicos (Medeiros *et al.*, 2005; Medeiros, 2000; Peters & Moldowan, 1993; Bouloubassi & Saliot, 1993b).

Os compostos mais utilizados como marcadores de hidrocarbonetos antropogênicos são os *n*-alcanos, alcanos isoprenóides e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Porém, as cadeias curtas de alcanos e os aromáticos simples são rapidamente perdidos, mas moléculas cíclicas complexas como os biomarcadores de petróleo (terpanos, hopanos e esteranos) são raramente afetadas e podem ser particularmente úteis na investigação das fontes (Readman *et al.*, 2002; Peters & Moldowan, 1993; Volkman *et al.*, 1992). Os alquil-benzenos lineares (LABs) também são uma classe de hidrocarbonetos que podem ser usados como indicadores de contaminação por efluentes domésticos (esgotos) (Medeiros *et al.*, 2005; Medeiros, 2000; Takada *et al.*, 1992).

1.1 *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são compostos que podem ser sintetizados tanto por organismos terrestres como marinhos e são constituintes do petróleo (Nishigima *et al.*, 2001; Bícigo, 1988). Os principais componentes do petróleo são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados são usualmente o maior grupo e estão classificados em *n*-alcanos (*n*-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos), sendo estes últimos os principais constituintes do petróleo (Mello *et al.*, 1984). O estudo de *n*-alcanos tem sido freqüentemente realizado com a finalidade de se avaliar a contribuição natural de hidrocarbonetos para o ambiente marinho. As principais fontes biológicas destes compostos são: plantas terrestres, fitoplâncton, animais, bactérias, macroalgas e microalgas (Wang *et al.*, 1999). A

existência de uma predominância na introdução de *n*-alcanos de origem biológica pode ser evidenciada por uma maior concentração de compostos com número de cadeias ímpares de carbono. Estes aportes de origem biogênica produzem tipicamente dois grupos de alcanos ímpares: os alcanos de menor número de carbonos provenientes de macro e microalgas (*n*-C₁₇ com usualmente menor quantidade de *n*-C₁₅, *n*-C₁₉ ou *n*-C₂₁) e os alcanos com maior número de carbonos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres (alcanos ímpares de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₃, com um máximo em *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ ou *n*-C₃₁) (Yunker *et al.*, 2002a; Colombo *et al.*, 1989; Broman *et al.*, 1987; Philp, 1985; Eglinton & Hamilton, 1967) (Tabela 1). Assim, a predominância de alcanos ímpares pode prover uma valiosa indicação de aportes biogênicos. Já no petróleo, não existe uma predominância de determinados *n*-alcanos, ímpares ou pares. Dependendo do tipo do óleo, pode haver variação na composição do mesmo, com cadeias normais saturadas de até 40 carbonos ou mais (NRC, 1985).

Tabela 1 - Distribuição dos *n*-alcanos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres (Philp, 1985).

Organismo	Ambiente	Cadeia Carbônica	Composto Dominante
Bactérias fotossintéticas	Pelágico	C ₁₄ a C ₂₉	C ₁₇ , C ₂₆
Bactérias não fotossintetizantes	Bêntico	C ₁₅ a C ₂₉	C ₁₇ -C ₂₀ , C ₂₅
Cianobactérias	Pelágico	C ₁₄ a C ₁₉	C ₁₇
Fitoplâncton	Pelágico	C ₁₅ a C ₂₁	C ₁₇
Macroalgas pardas	Bêntico	C ₁₃ a C ₂₆	C ₁₅
Macroalgas vermelhas	Bêntico	C ₁₅ a C ₂₄	C ₁₇
Zooplâncton	Pelágico	C ₁₈ a C ₃₄	C ₁₈ , C ₂₄
Plantas vasculares	Terrestre	C ₁₅ a C ₃₇	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁

1.2 Hidrocarbonetos Isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são cadeias carbônicas alquiladas, caracterizadas por uma estrutura molecular derivada do isopreno (Figueiredo, 1999; Peters & Moldowan, 1993). Segundo Gassmann (1981), o fitol, molécula constituída de múltiplos da estrutura básica do isopreno, é um álcool constituinte da clorofila. Sua degradação produz uma série de alcanos isoprenóides acíclicos, desde os C₁₁ dimetilados até o pristano (C₁₉) (2, 6, 10, 14 - tetrametilpentadecano) (Figura 1 a) e o fitano (C₂₀) (2, 6, 10, 14- tetrametilhexadecano) (Figura 1 b) (Peters & Moldowan, 1993). Além da degradação do fitol, o pristano e o fitano podem ser originados através da diagênese ou de fontes biogênicas, tais como diversos organismos marinhos que contenham fitol em sua composição (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias), os quais produzem sempre pristano em maior quantidade (UNEP/IOC/IAEA, 1992; Le Dréau *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1992).

Os isoprenóides constituem ainda a principal classe de alcanos ramificados presentes no petróleo, onde também se encontram pristano e fitano. Entretanto, estes dois compostos de origem petrogênica são originados aproximadamente na mesma proporção, diferentemente dos de origem biogênica que apresentam maior quantidade de pristano (Bouloubassi, 1990).

Como regra, uma alta razão pristano/fitano ou a predominância de um só isoprenóide (como o pristano) indica uma fonte biogênica (UNEP/IOC/IAEA, 1992; Steinhauer & Boehm, 1992). E a razão pristano/fitano semelhante a 1 indica sedimentos contaminados por petróleo e seus derivados (Volkman *et al.*, 1992).

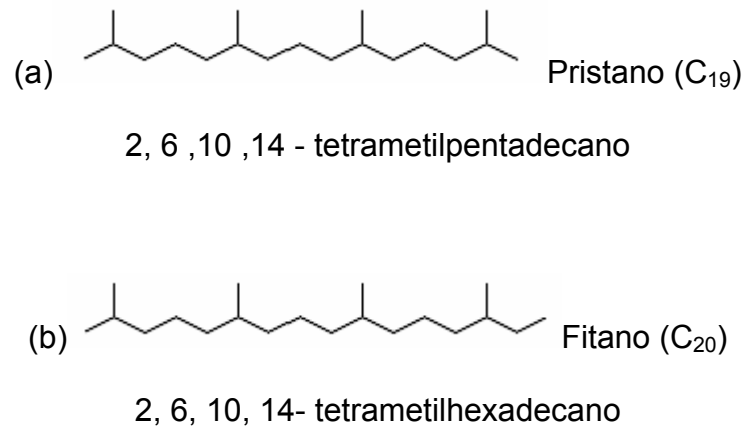


Figura 1 – Estrutura dos isoprenóides pristano (a) e fitano (b).

1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs têm recebido atenção especial em amostras ambientais de sedimento e biota devido a sua ação tóxica prejudicial para o ambiente (Baumard *et al.*, 1998c; Witt, 1995; Bouloubassi & Saliot, 1993a; Neff, 1979). Os HPAs são potenciais responsáveis por diversos tipos de câncer em peixes (Johnston & Baumann, 1989), entre outros efeitos biológicos e ecológicos no ambiente aquático (Baumard *et al.*, 1998c).

Entre as fontes predominantes de HPAs no ambiente marinho estão as fontes antrópicas, como descargas industriais e urbanas, derrames de petróleo e, principalmente, a queima de combustíveis fósseis e seus derivados. As fontes naturais aparecem com menores contribuições como a combustão da biomassa vegetal e a diagênese de precursores naturais (Law & Biscaya, 1994; Wang *et al.*, 1999; Bouloubassi & Saliot, 1993a).

Os HPAs compreendem de dois a sete anéis aromáticos condensados ou fundidos. Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto alguns HPAs de mais alto peso molecular

(quatro a seis anéis) são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Figura 2) (Kennish, 1997; Witt, 1995; Neff, 1979). As alterações termais de baixa temperatura da matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam em HPAs com 2 ou 3 anéis na estrutura e uma grande proporção de alquilados homólogos. Opostamente, altas temperaturas de combustão produzem HPAs com 4, 5 ou 6 anéis na estrutura e um mínimo de produtos alquilados. Alguns HPAs, entretanto, ocorrem naturalmente em minerais (ex.: coroneno) e outros (ex.: perileno) são sintetizados por organismos, como bactérias, algas e fungos. Os aportes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) provenientes de processos naturais são geralmente baixos quando comparados com aqueles provenientes de fontes antropogênicas (Witt, 1995).

Os HPAs mais abundantes são aqueles derivados de pirólise, com 4 a 6 anéis, com maior resistência a biodegradação que os HPAs de origem petrogênica. Os HPAs característicos e mais abundantes de origem petrogênica são os mono-, bi- e triaromáticos, com presença significativa dos homólogos alquilados (Bouloubassi, 1990).

As características estruturais fornecem informações quanto ao nível de degradação dos compostos na amostra, além de determinar fontes predominantes e possíveis destinos destes compostos no ambiente. O grau de alquilação, por exemplo, é inversamente proporcional à taxa de degradação. Do mesmo modo, quanto menor o número de anéis na estrutura, mais rapidamente o composto é degradado (Nishigima, 1999; Peters & Moldowan, 1993).

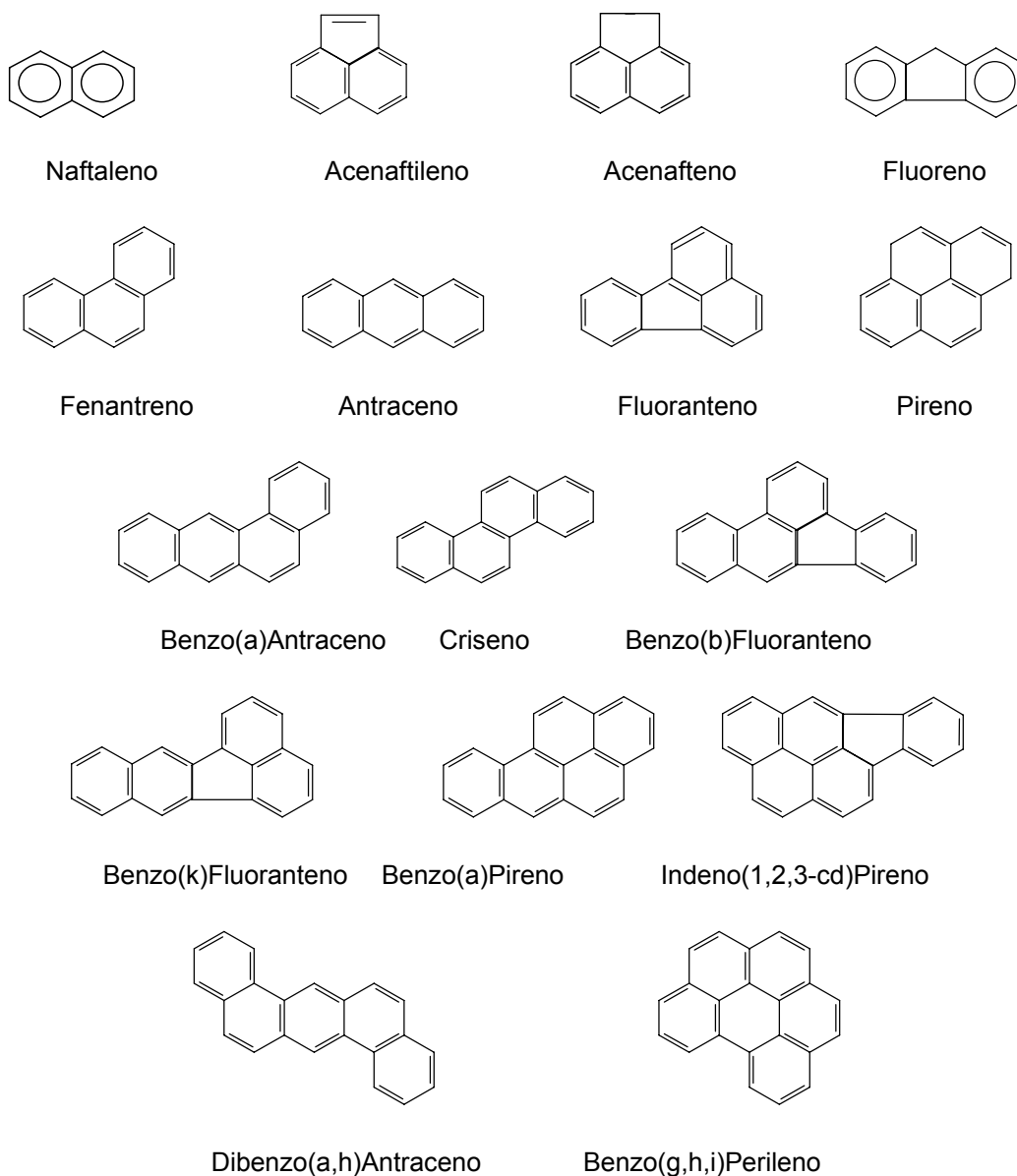
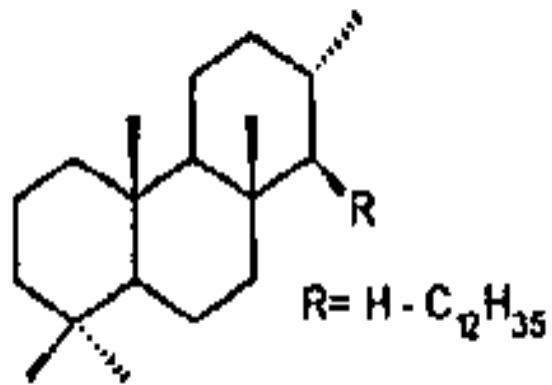


Figura 2 – Estruturas de alguns HPAs analisados nesta dissertação.

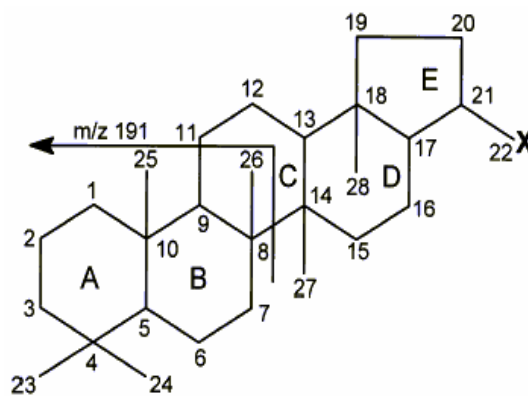
1.4 Biomarcadores de Petróleo

Os biomarcadores de petróleo são compostos orgânicos de natureza específica com estabilidade química, o que permite inferir com respeito às suas origens (Philp, 1993). Neste trabalho, foram estudados os biomarcadores: terpanos, triterpanos pentacíclicos ou hopanos e esteranos regulares e rearranjados ou diesteranos (Peters & Moldowan, 1993). A classe dos terpanos inclui os terpanos tricíclicos e tetracíclicos, os quais se constituem importantes

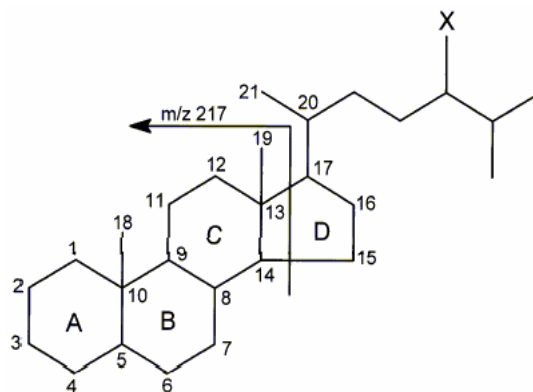
traçadores geoquímicos, pois ocorrem na maioria dos óleos brutos (Figura 3 a). Os terpanos tricíclicos ocorrem entre $C_{19}H_{34}$ e $C_{30}H_{56}$, enquanto a série dos tetracíclicos é menor, com apenas os membros C_{24} - C_{27} comumente observados (Philp, 1985). O íon característico produzido na fragmentação por espectrometria de massas é o m/z 191 (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996; Philp, 1985). Os hopanos são os biomarcadores de petróleo mais largamente utilizados em estudos geoquímicos orgânicos, com mais de 150 derivados individuais já isolados de vários tipos de material orgânico sedimentar (Ourisson *et al.*, 1979) (Figura 3 b). No petróleo e em sedimentos antigos, verifica-se a presença de hopanos com configuração $17\alpha(H),21\beta(H)$, mais estável termodinamicamente. Igualmente à classe dos terpanos, o íon característico para a identificação dos hopanos é o m/z 191 (Bouloubassi & Saliot, 1993b; Philp, 1985). Os esteranos presentes em combustíveis fósseis são derivados de misturas complexas de esteróis que ocorrem em plantas, animais e microorganismos (Figura 3 c). Sua ocorrência é comum em sedimentos marinhos, tipicamente entre C_{27} - C_{29} (Simoneit, 1978). Juntamente aos esteranos regulares, esteranos rearranjados ou diesteranos, também ocorrem em combustíveis fósseis, sendo estes últimos muito mais resistentes à degradação que os primeiros. A distribuição de esteranos e diesteranos é obtida através dos íons característicos m/z 217 e m/z 218 (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996; Philp, 1985).



a) Terpano tricíclico – O íon característico é o m/z 191.



b) Hopano - O íon característico é o m/z 191.



c) Esterano - O íon característico é o m/z 217 e 218.

Figura 3 – Estruturas dos biomarcadores de petróleo: terpanos (a), hopanos (b) e esteranos (c).

1.5 Alquil-benzenos lineares (LABs)

Os LABs são sintetizados do benzeno por alquilação de Friedel-Crafts, com cloroalcano ou alceno contendo um número total de carbonos variando de 10 a 14. Em seguida, processa-se a sulfonação do grupo fenil dos LABs para a produção dos alquil-benzenos sulfonados (LASs), que são largamente utilizados como surfactantes na manufatura de detergentes (Myers, 1992). Devido à incompleta sulfonação, pequenas quantidades de LABs (1-3%) que não reagiram são incorporadas aos detergentes (Figura 4). Dessa forma, entram no ambiente aquático através de descargas de esgotos domésticos, constituindo-se traçadores muito úteis devido a suas fontes limitadas e estabilidade química (Zeng *et al.*, 1997). Os LABs vêm sendo encontrados em efluentes domésticos, sedimentos marinhos e estuarinos e organismos aquáticos (Chaloux *et al.*, 1995; Tsutsumi *et al.*, 2002). Segundo Raymundo e Preston (1992), a maioria dos detergentes comerciais possuem a seguinte ordem decrescente de número de carbonos na composição dos LABs em suas formulações: $C_{12} > C_{11} > C_{13} > C_{10} > C_{14}$, sendo que, em muitos casos, a molécula com 14 carbonos está ausente da formulação. Os íons característicos para identificação dos LABs são m/z 91 e m/z 105 (Raymundo & Preston, 1992).

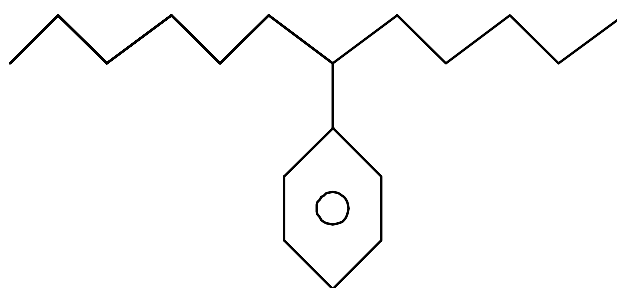


Figura 4 - Estrutura dos Alquil-benzenos lineares (LABs) - Os íons característicos são m/z 91 e m/z 105.

2 ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa dos Patos é a maior lagoa costeira do Oceano Atlântico Sul Ocidental (10360 km²), drenando uma bacia de aproximadamente 200.000 km² onde situam-se cerca de 60% da população e os mais importantes centros industriais do estado do Rio Grande do Sul (Seeliger *et al.*, 1997) (Figura 5). A região estuarina da Lagoa compreende cerca de 10% de sua área total, sendo características as baixas profundidades (80% de sua área possui profundidades inferiores a 2 m), exceto nos canais de navegação (Möller Jr. *et al.*, 2001). As principais forçantes do sistema são o vento e a descarga fluvial (Seeliger *et al.*, 1997). A Lagoa dos Patos, em especial o estuário, são expostos a uma significativa pressão antrópica, sendo que as principais atividades humanas estão relacionadas às atividades portuárias, industriais e urbanas (Mirlean *et al.*, 2003a; Mirlean *et al.*, 2003b; Seeliger *et al.*, 1997). A região é caracterizada por apresentar grande tráfego de navios devido à presença do Porto de Rio Grande, o segundo maior do Brasil (Mirlean *et al.*, 2003b). O principal sistema de efluente doméstico da cidade do Rio Grande, que possui 200 mil habitantes foi, até meados de 2004, lançado sem tratamento na Coroa do Boi (Baumgarten *et al.*, 1998), uma enseada rasa do estuário. Atualmente este efluente vai para uma estação de tratamento de efluentes. Porém, diversos outros pontos de lançamento de efluentes encontram-se em enseadas marginais, incluindo descargas clandestinas, pluviais e industriais (Baumgarten *et al.*, 2001). Além disso, diversas indústrias e terminais portuários estão instalados às margens do estuário, incluindo indústrias de fertilizantes, refinaria e terminais de petróleo e terminal de produtos petroquímicos.



Figura 5 - Área de estudo bacia de drenagem da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

3 ANTECEDENTES

A maioria dos trabalhos de pesquisa realizados no estuário da Lagoa dos Patos se concentraram em avaliações da qualidade e composição química da coluna d'água, ocasião em que se evidenciaram a contaminação orgânica e o enriquecimento de nutrientes (Baumgarten *et al.*, 2001; Baumgarten *et al.*, 1998; Baumgarten *et al.*, 1995). Existem poucos estudos da composição química dos sedimentos no estuário e estes se concentraram principalmente em componentes inorgânicos (Mirlean *et al.*, 2003a; Mirlean *et al.*, 2003b; Mirlean *et al.*, 1999; Niencheski *et al.*, 1994; Baisch *et al.*, 1989). Alguns estudos enfocaram a presença de compostos organoclorados (PCBs, DDTs, HCHs e Clordanos) nos compartimentos sedimento, água e biota (peixes e moluscos) da Lagoa dos Patos e oceano adjacente (Hermanns, 2004).

Assim, em vista da escassez de informações sobre as contribuições antrópicas orgânicas na região, o presente estudo tem como objetivo avaliar os níveis e fontes de hidrocarbonetos encontrados nos sedimentos e biota da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, com enfoque na região estuarina. Aportes de hidrocarbonetos foram observados em sedimentos (Garcia, 2004; Cordeiro, 2003; Zamboni, 2000) e biota (Sericano *et al.*, 1995) (G. Fillmann, com. pessoal) do entorno da cidade do Rio Grande e desembocadura da Lagoa, respectivamente.

4 OBJETIVOS

- Avaliar os níveis e as principais fontes de hidrocarbonetos para a Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, com enfoque especial no entorno da cidade do Rio Grande (região estuarina), através da análise e avaliação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), marcadores geoquímicos de petróleo (terpanos, hopanos e esteranos) e marcadores de efluentes (LABs) em amostras de sedimento.
- Avaliar com o auxílio de um organismo indicador (mexilhão *Perna perna*) a situação atual e a evolução (através da comparação com um estudo realizado em 1992) da contaminação por HPAs biodisponíveis à biota na região costeira adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As estratégias de coletas das amostras de sedimentos e mexilhões *Perna perna* da Lagoa dos Patos e oceano adjacente estão descritas a seguir, assim como os materiais e as metodologias utilizadas no processamento e análise destas amostras ambientais para a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos.

5.1 Estratégias de Coleta

Para a avaliação das fontes de hidrocarbonetos na Lagoa dos Patos, foram coletadas 28 amostras de sedimentos (sendo duas no Farol da Conceição: em novembro de 1998 e dezembro de 1999) distribuídas desde Porto Alegre até a região costeira adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos (Tabela 2, Figura 6). Inicialmente (verão de 1997), 10 amostras de sedimento foram coletadas junto a locais controle e potencialmente contaminados no entorno da cidade de Rio Grande pelo Prof. Dr. Ademilson Josemar Zamboni. As amostras de sedimentos de 17 pontos da Lagoa dos Patos e oceano adjacente foram coletadas em novembro 1998 (sendo que no Farol da Conceição foi coletado duas vezes em novembro de 1998 e dezembro de 1999) pela equipe do Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática (CONECO).

É importante salientar que várias das amostras de 1997 foram coletadas exatamente na desembocadura de efluentes justamente para identificar a contribuição destes para o ambiente, enquanto que em 1998 e 1999 as amostras foram coletadas afastadas de aportes diretos de forma a caracterizar os níveis ambientais de forma geral. Desta forma, é esperado encontrar maiores

concentrações de hidrocarbonetos de origem antropogênica nas amostras de 1997.

O estuário da Lagoa dos Patos e a cidade de Rio Grande receberam especial atenção em razão do potencial impacto oriundo das diversas atividades antrópicas realizadas na área. Foram amostrados locais onde as atividades do porto de Rio Grande e atividades industriais (do ramo petrolífero, tais como refinaria e distribuidora de combustíveis, e do ramo de fertilizantes) são mais intensas e, assim como áreas sob a influência de efluentes urbanos.

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma draga de aço inox tipo Petersen, a partir de embarcações da FURG (lança Larus, para as regiões de canal; e bote Prof. Morales, para as regiões rasas). Os primeiros 2 cm superficiais de sedimento foram coletados com o auxílio de uma espátula de aço inox, tendo o cuidado de desprezar o sedimento que entrou em contato com a draga. As amostras de cada ponto foram acondicionadas em embalagens de alumínio previamente limpas (calcinadas em forno mufla a 450°C por 6 horas) e rotuladas. Ao chegar no laboratório, foram mantidas congeladas (-20°C) até a análise.

As amostras de mexilhões *Perna perna* foram coletadas em dezembro de 1999 em três locais próximos à desembocadura da Lagoa dos Patos: Molhe Leste (Ponto 22) e Molhe Oeste (Ponto 23) da Barra de Rio Grande, e na costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos, casco do navio Altair (Ponto 27), encalhado a 21 Km ao sul do Molhe Oeste (Tabela 2; Figura 6). É importante enfatizar que estes são os únicos pontos de fixação de mexilhões num raio de 100 km da desembocadura da Lagoa dos Patos. O Ponto 22, localizado no Molhe

Leste, foi o mesmo estudado em 1992 pelo Programa “International Mussel Watch” (IMW) (Sericano *et al.*, 1995).

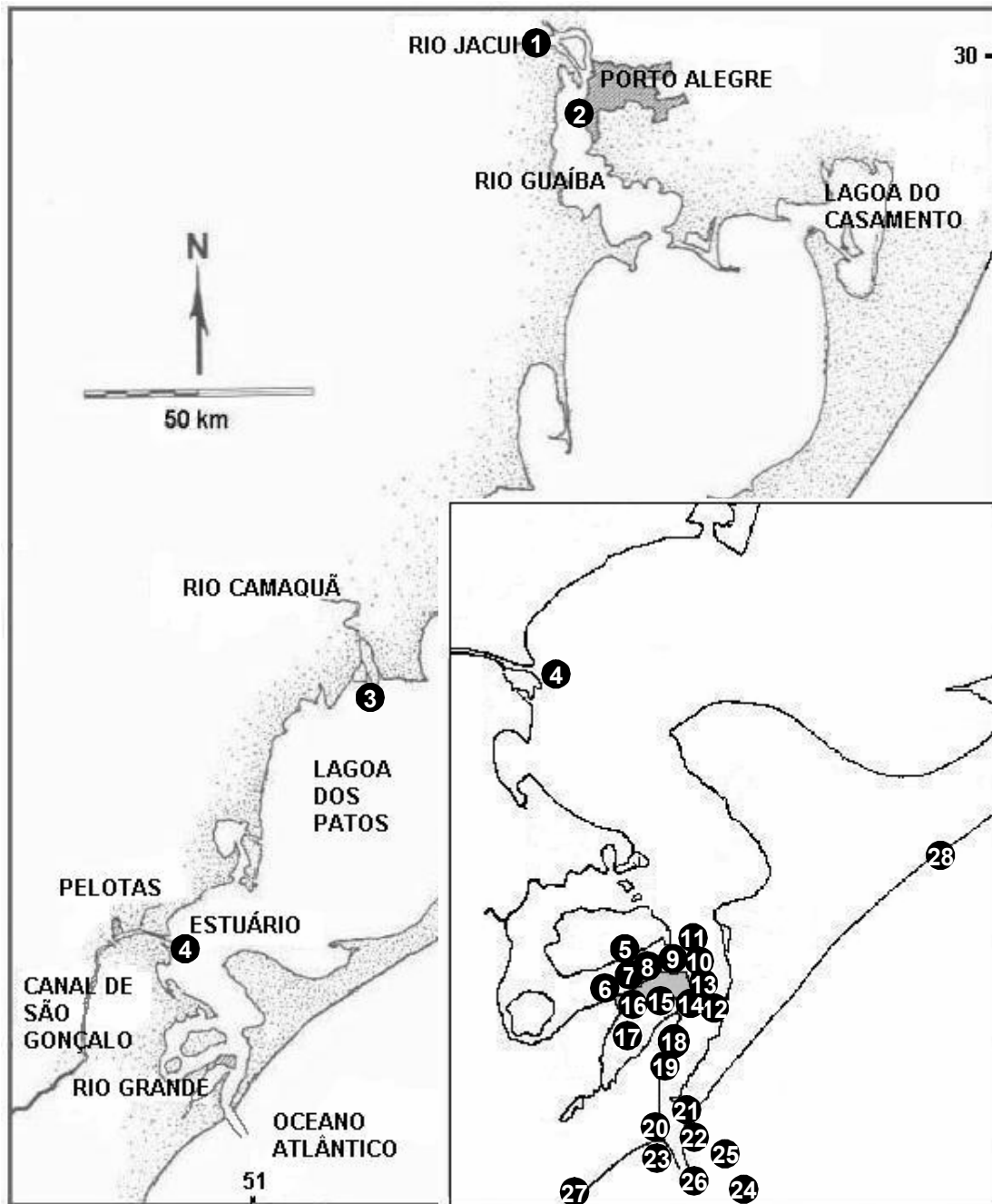


Figura 6 - Localização dos 28 pontos de coleta dos sedimentos e mexilhões *Perna perna* ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

Trinta mexilhões *Perna perna* foram coletados em cada local usando luvas de proteção e faca de aço inox para retirá-los do substrato. As partes externas das conchas foram limpas de todo o material estranho fixado na superfície (algas, cracas, etc.), sendo lavados com água do local, acondicionados em saco plástico, rotulados e resfriados até a chegada no laboratório. Foram então medidos (altura, largura e comprimento da concha) e pesados individualmente. Cada exemplar de mexilhão media entre 4,3 e 5,8 cm de comprimento. As conchas foram abertas com auxílio de uma faca e a parte mole retirada com o auxílio de bisturi e pinça inox. Este procedimento foi repetido separadamente para cada local até serem obtidas 20 g de tecido (foi feito um “pool” dos tecidos de cada local), os quais foram armazenados em um envelope de alumínio pré-limpo, sendo devidamente etiquetados e congelados (-20°C).

5.2 Procedimentos Analíticos

5.2.1 Limpeza da Vidraria

A vidraria utilizada foi previamente lavada com a finalidade de remover todos os compostos orgânicos indesejáveis. Toda vidraria foi imersa em solução 5% de detergente Extran alcalino (Merck) por 12 horas. Após ser lavada abundantemente com água corrente, foi imersa em solução 5% de ácido nítrico por 12 horas, sendo em seguida lavada abundantemente com água corrente e água destilada. Após seca em estufa (40°C) foi guardada em local limpo até a sua utilização. No momento do uso foram lavados com acetona (P.A.) e *n*-hexano (grau análise de resíduo).

Tabela 2 - Pontos de coleta de sedimentos e mexilhões *Perna perna* ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

Pontos	Local	Descrição	Fontes prováveis	Prof. de coleta (m)	Latitude Longitude	Data da Coleta	Matriz Coletada
1	Rio Jacuí	Coletado próximo a entrada do canal do Pólo Petroquímico (A 50 m da margem).	Efluentes urbanos e industriais.	2,0	29°58'120"S 51°16'310"W	Novembro 1998	Sedimento
2	Porto Alegre	Coletado na borda do canal de navegação, em frente do late Clube Veleiros do Sul.	Efluentes urbanos e industriais.	3,0	30°05'800"S 51°16'200"W	Novembro 1998	Sedimento
3	Saída do Rio Camaquã	Coletado no segundo braço do Delta do Rio Camaquã. Lugar por onde se passa de barco para ir à ilha.	Fontes difusas. Drenagem da Bacia do Rio Camaquã	3,0	31°14'490"S 51°44'800"W	Novembro 1998	Sedimento
4	Sítia Curva	Coletado na borda do canal de navegação, na Sítia Curva, na frente da saída do Canal de São Gonçalo.	Fontes difusas. Drenagem da Bacia da Lagoa Mirim.	4,0	31°50'755"S 52°10'422"W	Novembro 1998	Sedimento
5	Ilha das Pombas	Ponto controle.	Nenhuma.	0,8	32°01'50"S 52°07'70"W	Verão 1997	Sedimento
6	Esgoto Rua Acre	Coletado a 30 m da margem, em frente à Rua Acre no Canal do Norte.	Efluentes urbanos e industriais.	0,8	32°02'740"S 52°07'820"W	Novembro 1998	Sedimento
7	late Clube de RG	Marina e local de reparação de embarcações de lazer. Coletado onde fica o Bote da FURG.	Resíduos de combustíveis, tintas, efluentes urbanos e atividade portuária.	1,2	32°01'66"S 52°06'45"W	Verão 1997	Sedimento
8	Saída do late Clube de RG	Coletado na saída do late Clube do Rio Grande, no Canal do Norte.	Resíduos de combustíveis, tintas, efluentes urbanos e atividade portuária.	3,0	32°11'445"S 52°06'440"W	Novembro 1998	Sedimento
9	Mercado Municipal	Porto Velho Entrepasto de pescado e hortifrutigranjeiros.	Resíduos orgânicos, efluentes domésticos e atividade portuária.	1,3	32°01'77"S 52°05'82"W	Verão 1997	Sedimento
10	Posto Náutico	Capitania dos Portos, estaleiro e posto de abastecimento náutico.	Efluentes urbanos, combustíveis, metais, tintas antiinscrustrantes.	1,2	32°01'74"S 52°04'92"W	Verão 1997	Sedimento
11	Defronte ao Posto Náutico	Coletado no canal de navegação em frente de uma companhia de reparação de embarcações.	Combustíveis, metais, tintas antiinscrustrantes, atividade portuária.	7,0	32°01'706"S 52°04'972"W	Novembro 1998	Sedimento
12	Junção dos Canais	Coletado próximo da entrada do Saco da Mangueira.	Zona de mistura de diversas fontes difusas, atividade portuária.	9,0	32°03'943"S 52°04'355"W	Novembro 1998	Sedimento
13	Indústria de Fertilizantes	Coroa do Boi: Indústria de fertilizantes Serrana.	Efluente industrial complexo, atividade portuária.	1,0	32°03'12"S 52°04'44"W	Verão 1997	Sedimento
14	Esgoto Municipal	Coroa do Boi: A 5 m da boca do emissário municipal de esgoto cloacal.	Efluentes urbanos e industriais.	0,5	32°03'13"S 52°04'98"W	Verão 1997	Sedimento

Tabela 2 (cont) – Pontos de coleta de sedimentos e mexilhões *Perna perna* ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

Pontos	Local	Descrição	Fontes prováveis	Prof. de coleta (m)	Latitude Longitude	Data da Coleta	Matriz Coletada
15	Distribuidora de Combustíveis	Saco da Mangueira: Canal de drenagem do pátio da distribuidora de combustíveis da Ipiranga.	Efluentes industriais.	0,8	32°03'10"S 52°05'30"W	Verão 1997	Sedimento
16	Refinaria de Petróleo	Saco da Mangueira: Desembocadura do canal de drenagem de efluentes da Refinaria de Petróleo Ipiranga.	Efluentes industriais.	1,0	32°03'00"S 52°05'52"W	Verão 1997	Sedimento
17	Saco da Mangueira	Eixo N-S a 300m da margem.	Zona de mistura de fontes difusas.	1,5	32°03'38"S 52°05'99"W	Verão 1997	Sedimento
18	Terminal Óleo 97	Super Porto: Terminal da TransPetro canal de acesso à Barra de Rio Grande.	Efluentes industriais e atividade portuária.	12,0	32°04'44"S 52°05'54"W	Verão 1997	Sedimento
19	Terminal Óleo 98	Coletado no Terminal da TransPetro canal de acesso à Barra de Rio Grande.	Efluentes industriais e atividade portuária.	2,0	32°04'47"S 52°05'46"W	Novembro 1998	Sedimento
20	Barra Oeste	Coletado na base do Molhe Oeste, 10 m dentro do canal no embainhamento rochoso. Onde as Dunas da Praia do Cassino terminam.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	0,3	32°06'37"S 52°05'24"W	Novembro 1998	Sedimento
21	Barra Leste	Coletado 200 m dentro do canal. Adjacente a casa branca que é próximo da base do Molhe Leste.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	0,8	32°06'47"S 52°04'11"W	Novembro 1998	Sedimento
22	Molhe Leste	Coletado na praia à direita na base do Molhe Leste.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	0,3	32°05'28"S 52°03'25"W	Novembro 1998	Sedimento e Biota
23	Molhe Oeste	Coletado no Molhe Oeste a uns 300 m da Praia do Cassino.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	0,5	32°08'28"S 52°06'35"W	Dezembro 1999	Biota
24	Oceano 1	Coletado a 5 milhas da entrada da Lagoa dos Patos.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	15,0	32°11'50"S 52°00'00"W	Novembro 1998	Sedimento
25	Oceano 2	Coletado a 2,5 milhas ao norte da Estação Oceano 3, possível de ver a pluma da Lagoa dos Patos.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	17,0	32°15'00"S 52°01'00"W	Novembro 1998	Sedimento
26	Oceano 3	Coletado a 2,5 milhas da entrada da Lagoa dos Patos.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	10,0	32°14'20"S 52°06'00"W	Novembro 1998	Sedimento
27	Navio	Coletado perto da praia, no navio encalhado. A 21 km ao sul da entrada da Lagoa dos Patos.	Fontes difusas através da drenagem da Lagoa dos Patos.	0,3	32°19'102"S 52°17'234"W	Nov. 1998 Dez. 1999	Sedimento e Biota
28	Farol Conceição	Coletado próximo da Praia, ao lado do farol caído. A 65 Km ao norte da entrada da Lagoa dos Patos.	Nenhuma.	0,3	31°43'800"S 51°28'800"W	Nov. 1998 Dez. 1999	Sedimento

5.2.2 Reagentes e Solventes

Com a finalidade de evitar a contaminação por resíduos orgânicos que pudessem interferir nas análises, foram tomadas algumas providências. Todos os solventes orgânicos (*n*-hexano e diclorometano) utilizados, apesar de serem grau análise de resíduo, foram testados para contaminação por hidrocarbonetos. Os adsorventes e dissecantes (sulfato de sódio (Na₂SO₄), sílica e alumina) foram calcinados em forno mufla durante 6 horas a 400°C. O cobre foi lavado com acetona (P.A.) e, em seguida, com *n*-hexano.

5.2.3 Soluções Padrão de Hidrocarbonetos

As soluções padrão de hidrocarbonetos foram preparadas a partir de padrões certificados (Sigma-Aldrich e SRM1491 - National Bureau of Standards, EUA). As soluções de padrões externos utilizadas nas análises dos sedimentos foram as seguintes:

- Hidrocarbonetos alifáticos: uma mistura de *n*-alcanos (*n*-C₁₂ a *n*-C₃₆) e isoprenóides (pristano e fitano) com concentrações conhecidas variando entre 1-10 ng µL⁻¹;

- Alquil benzeno lineares (LABs): uma mistura contendo de 10 a 14 átomos de carbono na cadeia alquil: decilbenzeno (C₁₀), undecilbenzeno (C₁₁), dodecilbenzeno (C₁₂), tridecilbenzeno (C₁₃) e tetradecilbenzeno (C₁₄);

- HPAs: uma mistura contendo 24 compostos (naftaleno; 1-metil naftaleno; 2-metil naftaleno; bifenil; 2,6-dimetil naftaleno; acenaftileno; acenafteno; 2,3,5-trimetil naftaleno; fluoreno; fenantreno; antraceno; 1-metil fenantreno; fluoranteno; pireno; benzo (a) antraceno; criseno; benzo (b) fluoranteno; benzo (k) fluoranteno;

benzo (e) pireno; benzo (a) pireno; perileno; indeno (1,2,3-cd) pireno; dibenzo (a,h) antraceno; benzo (g,h,i) perileno) com concentrações conhecidas variando entre 0,5-5 ng μL^{-1} .

Nas amostras de mexilhões foram analisados os seguintes HPAs: naftaleno; 1-metil naftaleno; 2-metil naftaleno; C2-naftaleno, C3-naftaleno, C4-naftaleno, acenaftileno; acenafteno; fluoreno; C1-fluoreno, C2-fluoreno, C3-fluoreno, fenantreno; C1-fenantreno, C2-fenantreno, C3-fenantreno, C4-fenantreno, dibenzotiofeno, C1-dibenzotiofeno, C2-dibenzotiofeno, C3-dibenzotiofeno, antraceno; fluoranteno; pireno; C1-pireno; C2-pireno; benzo (a) antraceno; criseno; C1-criseno; C2-criseno; benzo (b) fluoranteno; benzo (k) fluoranteno; benzo (a) pireno; perileno; indeno (1,2,3-cd) pireno; dibenzo (a,h) antraceno; benzo (g,h,i) perileno.

Os padrões sub-rogados utilizados foram o *n*-octadeceno ($\text{C}_{18:1}$) (para hidrocarbonetos alifáticos), o *n*-eicoseno ($\text{C}_{20:1}$) (para biomarcadores de petróleo), o alquil nonadecilbenzeno (C_{19}) (para LABs) e o 9,10-dihidroantraceno (para os HPAs). Nas análises de HPAs em mexilhões foram usados o *p*-terfenil como padrão sub-rogado e os padrões de aromáticos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12, perileno-d12 e terfenil-d14) como padrões internos para a quantificação.

5.2.4 Controle de Qualidade Analítica

O controle de qualidade analítico é importante para garantir a qualidade analítica dos resultados. Para isto, deve-se avaliar a metodologia através das análises de material de referência certificado, uso de padrões sub-rogados,

amostras fortificadas, brancos analíticos e curvas de calibração com padrões externos.

Neste trabalho, foi usado Material de Referência Certificado para sedimento (IAEA-357 ou IAEA 383 – International Atomic Energy Agency – Marine Environment Laboratory, Mônaco; SRM 1941 – National Institute of Standards and Technology – NIST, EUA) e biota (SRM 2977 (mexilhão liofilizado) – National Institute of Standards & Technology – NIST, Gaithersburg, EUA), sendo que 80% dos analitos tiveram recuperação entre 40% e 130%, conforme recomendado por Sericano (1988) para análises de organoclorados. Os resultados para todos os hidrocarbonetos analisados nos materiais de referência certificados estiveram entre $93 \pm 15\%$ ($n = 3$) dos valores certificados. De Bôer & Law (2003) também destacam a importância do uso de Material de Referência Certificado no controle da qualidade analítica.

As amostras fortificadas apresentaram uma recuperação entre $68 \pm 6\%$ e $106 \pm 10\%$, com média em 92% ($n = 3$), para hidrocarbonetos alifáticos e $72 \pm 5\%$ e $108 \pm 7\%$, com média em 95% ($n = 4$), para HPAs.

Os padrões sub-rogados foram utilizados na avaliação do rendimento analítico, corrigindo possíveis perdas ou adições de compostos durante o processo metodológico. Os padrões sub-rogados foram recuperados entre 40% e 120% em todas as amostras analisadas.

A qualidade analítica foi também avaliada através de brancos e de curvas de calibração utilizando os padrões externos. Os brancos analíticos (procedimento analítico sem amostra) foram realizados a cada 9 amostras de sedimento, sendo que os valores de hidrocarbonetos encontrados foram descontados das amostras.

Os brancos obtidos apresentaram no máximo dois compostos com concentração maior que três vezes o limite de detecção.

Os limites de detecção (branco + 3 desvios padrão da média) (Yim *et al.*, 2002) para as amostras de sedimento variaram entre 0,6 e 2,1 ng g⁻¹ (peso seco) para *n*-alcanos e 0,8 to 13,2 ng g⁻¹ (peso seco) para HPAs individuais.

5.3 Metodologia Analítica

As 10 amostras de sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande (coletadas no verão de 1997 pelo Prof. Dr. Ademilson Josemar Zamboni) foram analisadas para hidrocarbonetos alifáticos, HPAs, LABs e biomarcadores de petróleo pela Dr^a Márcia Caruso Bicego e MSc. Patrícia Matheus de Medeiros no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP). Os sedimentos dos 17 pontos da Lagoa dos Patos coletados em 1998 e 1999 foram analisados para hidrocarbonetos alifáticos pelo Dr. Gilberto Fillmann no “Plymouth Marine Laboratory” (Plymouth, Inglaterra), com a colaboração do Prof. Dr. James Readman e do MSc. Tim W. Fileman. As amostras de mexilhões foram analisadas para HPAs no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), numa colaboração com a Dr^a. Ângela Wagener, Dr. Arthur de L. Scofield e Dr^a. Eleine Francioni.

Os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) dos sedimentos foram analisados conforme método de preparação das amostras de Fillmann (2005) modificado de UNEP/IOC/IAEA (1992) e Readman *et al.* (2002). Os resultados de HPAs das 17 amostras de sedimento coletadas em 1998 e uma em 1999 não serão apresentados em razão de problemas ocorridos durante as

análises. Os LABs e biomarcadores de petróleo dos sedimentos foram analisados conforme metodologia descrita por UNEP/IOC/IAEA (1992). Os HPAs das amostras de mexilhões *Perna perna* foram analisados conforme metodologia descrita por Lima (2001). O carbono orgânico total foi analisado conforme metodologia modificada de Verardo *et al.* (1990) e a granulometria dos sedimentos conforme Suguio (1973).

5.3.1 *Extração e Concentração*

5.3.1.1 Sedimentos

Em laboratório, as amostras de sedimento foram descongeladas e secas em estufa a 40°C. Os sedimentos secos foram macerados em gral e pistilo de porcelana. O sedimento (~20 g), que recebeu 100 µL da mistura de padrões sub-rogados (1µg mL⁻¹), foi extraído por 12 horas em extrator Soxhlet, com 200 mL de *n*-hexano/diclorometano (1:1). Durante a extração, 5 g de cobre ativado foram mantidas no balão de extração a fim de remover o enxofre, que é um interferente nas análises cromatográficas. O extrato foi concentrado em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂ até o volume de 1 mL.

5.3.1.2 Mexilhões

As amostras de mexilhões foram descongeladas e pesadas (~10 g), sendo maceradas com Na₂SO₄ na proporção de 30g de Na₂SO₄ para cada 10 g de mexilhão para remover a água. A amostra homogeneizada foi transferida para o extrator Soxhlet e 100 µL do padrão sub-rogado *p*-terfenil (1µg mL⁻¹) foi adicionado a cada uma das amostras. A extração foi realizada por 20 horas com 200 mL de metanol. Após este período, foram adicionados ao extrato 50 mL de

uma solução aquosa de 1,0 M de KOH (Hidróxido de Potássio), prosseguindo a extração por mais 4 horas. O extrato obtido foi então extraído três vezes em funil de separação com 50 mL de *n*-hexano. Ocasionalmente, havia a formação de emulsão na fase orgânica, que foi desfeita com centrifugação. O extrato bruto (*n*-hexano) foi recolhido em balão de 250 mL e concentrado em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂ até aproximadamente 1 mL.

5.3.2 *Purificação e Fracionamento*

5.3.2.1 Sedimentos

Os extratos (1 mL) foram fracionados por cromatografia líquida de adsorção em coluna de sílica/alumina ativada (5% desativada). Foram obtidas duas frações: a 1^a fração eluída com *n*-hexano, continha compostos de baixa polaridade (hidrocarbonetos alifáticos, biomarcadores de petróleo e alquil benzeno lineares). Já a 2^a fração foi eluída com 10% diclorometano em *n*-hexano, seguido de 50% diclorometano em *n*-hexano, continha os HPAs. As frações F₁ e F₂ foram concentradas, com cuidado para não deixar secar, em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂ até um volume de 1 mL, sendo mantidos a 12°C até a determinação por cromatografia de fase gasosa.

5.3.2.2 Mexilhões

Devido ao grande percentual de lipídios que o extrato das amostras biológicas contém faz-se necessário à realização de uma purificação, pré-fracionamento através de cromatografia líquida. O extrato foi transferido cuidadosamente para a coluna contendo 20 g de alumina neutra desativada a 2%, sendo eluída com 100 mL de diclorometano. O extrato recolhido foi concentrado

em evaporador rotatório e avolumado a 1 mL em *n*-hexano para posterior fracionamento.

A fração contendo os HPAs foi obtida por cromatografia líquida em coluna de adsorção de sílica/alumina. O extrato (1 mL) foi transferido cuidadosamente para a coluna contendo 11 g de sílica-gel ativada a 160 °C e 1 g de alumina desativada a 2%. A fração F₁ (hidrocarbonetos alifáticos) foi eluída com 18 mL de *n*-hexano e 17 mL de mistura *n*-hexano:diclorometano (1:1). A fração F₂ (HPAs) foi obtida com a eluição de mais 18 mL de mistura *n*-hexano:diclorometano (1:1). Os volumes dos solventes foram determinados após testes com amostras de mexilhões (*Perna perna*) fortificadas com solução padrão de HPAs. A fração F₂ foi concentrada em evaporador rotatório e avolumada a 1 mL com fluxo suave de N₂. Cada amostra recebeu 25 µL de uma mistura de HPAs deuterados (4 µg mL⁻¹), pelos quais foi feita a quantificação dos analitos. Os frascos foram mantidos refrigerados a 12°C, hermeticamente tampados, até a determinação por CG/MS.

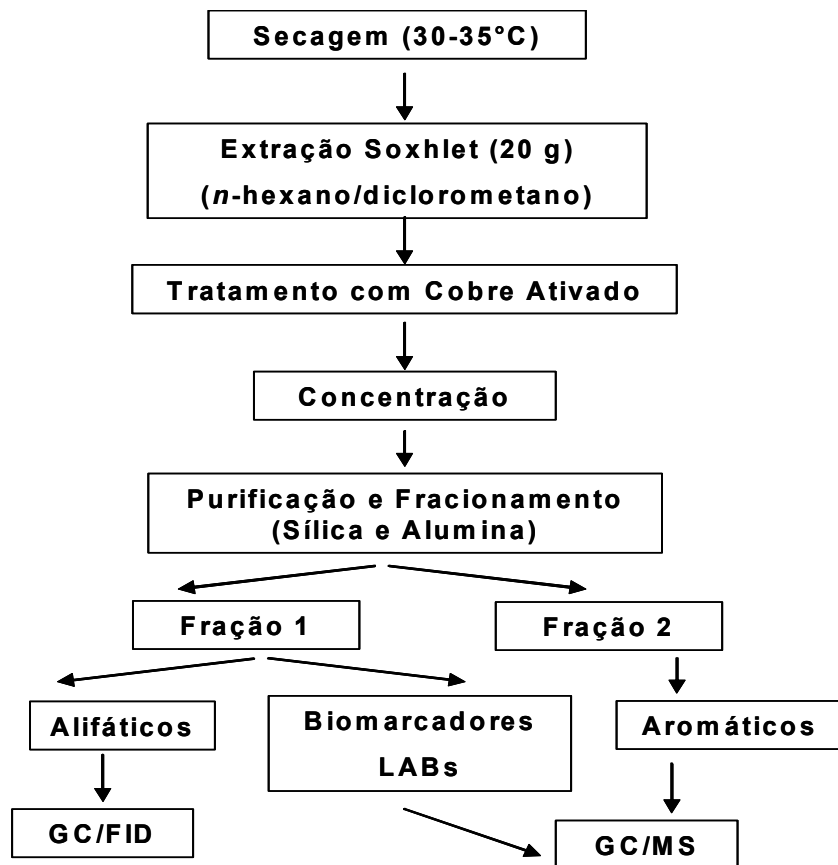


Figura 7 - Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em amostras de sedimento.

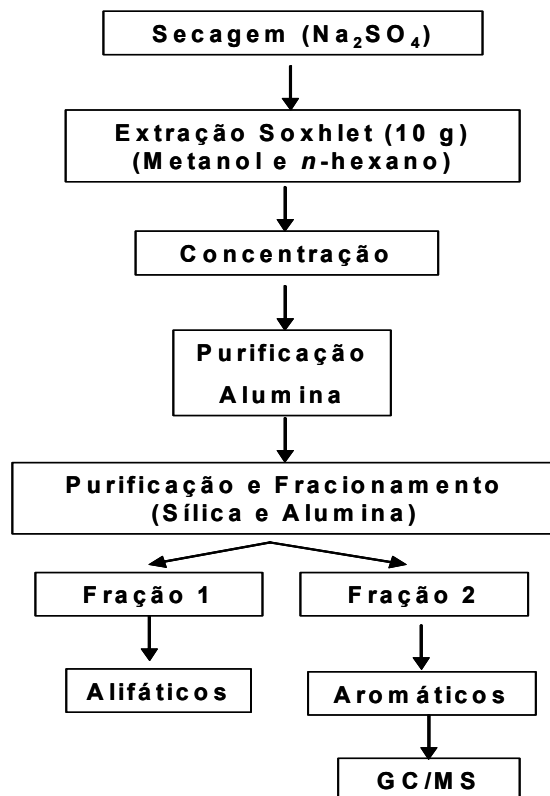


Figura 8 - Fluxograma das análises de hidrocarbonetos em amostras biológicas.

5.3.3 *Análise Instrumental (Sedimentos e Mexilhões)*

Os hidrocarbonetos alifáticos foram determinados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID), enquanto que os biomarcadores de petróleo, os LABs e os HPAs foram determinados por cromatografia gasosa com detector de massa (CG/MS). A justificativa para a utilização destes dois tipos de detectores está nas propriedades dos compostos estudados, na magnitude das concentrações esperadas de serem encontradas no ambiente e do custo para a realização das análises. O CG/FID é um método destrutivo, detecta os íons gerados na combustão por uma chama de hidrogênio, devido a sua seletividade é ideal para a análise de compostos orgânicos a nível de traços. O CG/MS detecta os íons gerados através do impacto de elétrons que fragmentam o composto. Tem grande seletividade, sensibilidade e fornece informações estruturais dos compostos analisados estas características o tornam o detector ideal para a análise de biomarcadores de petróleo, LABs e HPAs. A limitação do CG/MS é o custo elevado em comparação ao CG/FID (Lanças, 1993).

5.3.3.1 Cromatógrafo de Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG/FID)

Os hidrocarbonetos alifáticos (F_1) foram analisados por cromatografia gasosa através da injeção de 1 μ L da amostra em um cromatógrafo a gás da marca Hewlett Packard (modelo 5890 série II), equipado com detector de ionização em chama (DIC), com coluna capilar Ultra 2 da HP, com 25 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 5% fenil metil silicona. A temperatura do injetor foi de 280°C, sendo que a injeção foi feita sem divisão de fluxo. A rampa da temperatura foi: inicial 40°C por 1 minuto, 20°C min⁻¹

até 60°C, 5°C min⁻¹ até 290°C e isotérmico por 10 minutos.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos individuais (*n*-C₁₂ a *n*-C₃₆, pristano e fitano) foram quantificados em relação à área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos e correspondente padrão sub-rogado.

5.3.3.2 Cromatógrafo de Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (CG/MS)

Os biomarcadores de petróleo (terpanos, hopanos e esteranos) e os alquil benzeno lineares (LABs) (F₁) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (F₂) das amostras de sedimento foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um detector de massa (CG/MS) (V.G. Masslab - Fisons TRIO 1000). As amostras foram analisadas usando uma coluna capilar Ultra 2 da HP, com 25 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme e fase estacionária de 5% fenil metil silicona. A temperatura foi programada de 40°C para 60°C na razão de 20°C min⁻¹; de 60°C a temperatura foi aumentada de 5°C min⁻¹ para 290°C e mantida por 12 min. As temperaturas de injeção e detecção foram mantidas em 280°C e 325°C, respectivamente. As injeções foram feitas sem divisão de fluxo, com detecção no modo SCAN.

As F₁ foram injetadas no CG/MS para a obtenção dos fragmentogramas característicos de cada composto: terpanos e hopanos (m/z 191); esteranos (m/z 217 e 218); LABs (m/z 91 e 105). A identificação dos compostos biomarcadores foi baseada no espectro de massas individual e tempos de retenção em comparação com a literatura (Raymundo & Preston, 1992; Philp, 1985) e com dados contidos na biblioteca do equipamento. A quantificação, em ambos casos,

é feita utilizando-se uma relação de áreas com os padrões sub-rogados: *n*-eicoseno para biomarcadores e alquil nonadecilbenzeno para LABs.

Os HPAs (F_2) das amostras de mexilhões foram analisados por cromatografia gasosa (cromatógrafo Finigan 9001) acoplada a um detector de massa (CG/MS) (Finnigan MAT-GCQ™). As amostras foram analisadas usando uma coluna capilar J&W Scientific DB-XLBITD, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura do filme. A temperatura foi programada de 40°C para 80°C na razão de 40°C min^{-1} ; de 80°C a temperatura foi aumentada de 6°C min^{-1} para 290°C e mantida por 15 min, de 290°C a temperatura foi aumentada de 10°C min^{-1} para 300°C e mantida por 10 min. A temperatura de injeção foi mantida em 270°C e as injeções foram feitas com divisão de fluxo (1/10), com detecção no modo SCAN.

As F_2 (dos sedimentos e mexilhões) foram injetadas no CG/MS para a identificação e quantificação dos HPAs, sendo que a determinação qualitativa dos HPAs foi realizada através de alguns íons característicos destes compostos e seus respectivos tempos de retenção (Tabela 3). As definições dos íons utilizados foram feitas através de injeções de padrões de HPAs, analisadas no modo “full scan” (massa 55 a 295 amu) e dados fornecidos na literatura. Os compostos homólogos alquilados foram identificados e integrados comparando com o perfil encontrado para cada um deles em uma amostra de óleo.

A quantificação dos compostos em cada amostra foi realizada através da área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos e correspondente padrão sub-rogado. A faixa de resposta linear do instrumento foi verificada através da construção de curvas de calibração a partir de diluições de uma mistura de HPAs. A cada 10 injeções das amostras foi

injetado um ponto da curva analítica para verificar a estabilidade do aparelho.

Tabela 3 - HPAs determinados e seus alquilados homólogos com os seus respectivos números de anéis, íons característicos e tempos de retenção (T.R.).

Compostos	Nºde Anéis	Íons	T. R. (minutos)
Naftalenos			
C ₀ -naftaleno	2	128	9:12
C ₁ -naftaleno*	2	142	
C ₂ -naftaleno	2	156	
C ₃ -naftaleno	2	170	
C ₄ -naftaleno	2	184	
Acenaftileno	3	152	15:11
Acenafteno	3	154 + 153	15:56
Fluoreno			
C ₀ -fluoreno	3	165 + 166	21:33
C ₁ -fluoreno	3	180	
C ₂ -fluoreno	3	194	
C ₃ -fluoreno	3	208	
Fenantreno			
C ₀ -fenantreno	3	178	22:08
C ₁ -fenantreno	3	192	
C ₂ -fenantreno	3	206	
C ₃ -fenantreno	3	220	
C ₄ -fenantreno	3	234	
Dibenzotiofeno			
C ₀ -dibenzotiofeno	3	184	18:09
C ₁ -dibenzotiofeno	3	198	
C ₂ -dibenzotiofeno	3	212	
C ₃ -dibenzotiofeno	3	226	
Antraceno	3	178	22:24
Fluoranteno	4	202	3:13
Pireno	4	202	4:09
Benzo(a)antraceno	4	228	9:17
Criseno			
C ₀ -criseno	4	228	9:27
C ₁ -criseno	4	242	
C ₂ -criseno	4	256	
C ₃ -criseno	4	270	
Benzo(b) fluoranteno	5	252 + 253	13:37
Benzo(k)fluoranteno	5	252 + 253	13:43
Benzo(a) pireno	5	252 + 253	15:02
Indeno(1,2,3-cd) pireno	6	276 + 277	21:32
Dibenzo(a,h) antraceno	5	278 + 279	21:32
Benzo (g,h,l)perileno	6	276 + 277	23:27

(*) 1-metil e 2-metilnaftaleno

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar da totalidade das amostras terem sido coletadas na Lagoa dos Patos e costa adjacente, os resultados e discussões estão divididos em três itens conforme a estratégia amostral (sedimentos sob a influência direta ou não de efluentes) e a matriz em estudo (sedimento e biota). No item 6.1 são apresentados os resultados para os sedimentos (18 amostras coletadas em novembro de 1998 e dezembro de 1999) coletados em locais afastados dos aportes diretos, visando caracterizar os níveis ambientais de forma geral. No item 6.2 são apresentados os resultados para os sedimentos (10 amostras coletadas no verão de 1997) coletados nas proximidades dos principais efluentes nos entornos da cidade do Rio Grande (a exceção de 1 ponto controle), visando identificar as suas contribuições para o ambiente. Foram analisados os hidrocarbonetos alifáticos totais, *n*-alcanos, isoprenóides e HPAs, sendo que em 8 das 10 amostras foram também analisados os biomarcadores de petróleo e os LABs. No item 6.3 são apresentados os resultados das análises de HPAs em 3 amostras de mexilhões coletadas em dezembro de 1999 na costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos.

6.1 Hidrocarbonetos Alifáticos e Totais nos Sedimentos da Lagoa dos Patos e Costa Adjacente

A área de estudos abrange 17 estações de coleta distribuídas ao longo da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente. Na Lagoa dos Patos, as estações estão localizadas desde a sua porção norte (Estação 1 – Rio Jacuí e Estação 2 - Porto Alegre), no seu corpo central junto à desembocadura do Rio Camaquã

(Estação 3 - Camaquã), no estuário da Lagoa dos Patos junto à desembocadura do Canal de São Gonçalo (Estação 4 - Sitia Curva), no entorno da cidade de Rio Grande (Estações 6 – Esgoto Rua Acre, 8 – Saída do late Clube de Rio Grande, 11 – Defronte ao Posto Náutico, 12 - Junção dos Canais e 19 – Terminal de Óleo 98) e na sua desembocadura (Estações 20 – Barra Oeste, 21 – Barra Leste e 22 – Molhe Leste). Na costa adjacente, as estações estão distribuídas defronte (Estações 24 – Oceano 1, 25 – Oceano 2 e 26 – Oceano 3), 23 Km ao sul (Estação 27 - Navio Altair) e 60 km ao norte (Estação 28 - Farol da Conceição) da desembocadura da Lagoa dos Patos (Tabela 2; Figura 6). Cabe destacar que, a fim de caracterizar os níveis ambientais, estas amostras foram coletadas afastadas de aportes diretos de efluentes.

Os resultados das análises de hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos alifáticos (MCNR, *n*-alcanos e isoprenóides) e as razões entre estes hidrocarbonetos, bem como os dados de carbono orgânico total e de granulometria dos sedimentos, estão apresentados na Tabela 4.

6.1.1 Hidrocarbonetos Totais

A concentração de hidrocarbonetos totais, dada pela soma das frações resolvidas (CR) e não resolvidas (MCNR) de alifáticos e de aromáticos, variou entre 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Farol 12/99) e 51,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) (Porto Alegre) (Tabela 4; Figura 9). De uma maneira geral, os valores encontrados na Lagoa dos Patos e região costeira adjacente podem ser considerados baixos.

Quando comparados com outras regiões do mundo os valores encontrados no presente estudo são mais altos que aqueles de ambientes não contaminados prístinos como a Antártida ($< 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Lenihan *et al.*, 1990) e a

Grande Barreira de Corais, Austrália ($0,5-2 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Volkman *et al.*, 1992). Porém, os valores são menores do que aqueles reportados para locais considerados contaminados, tais como o Mar Negro ($2,1-310 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Readman *et al.*, 2002), o Golfo no Kuwait ($40-240 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e a Arabia Saudita ($11-6900 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Readman *et al.*, 1996), o Rio Rhone, França ($25-170 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Bouloubassi & Saliot, 1993b) e a Baía de Nova Iorque, EUA ($35-2900 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Farrington & Tripp, 1977).

Nos sedimentos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, o carbono orgânico total (COT) variou entre $0,4 \text{ mg g}^{-1}$ (Farol 98) e 20 mg g^{-1} (Porto Alegre) (Tabela 4), sendo que as maiores concentrações de hidrocarbonetos totais estiveram associadas aos maiores valores de COT (Porto Alegre - $51,6 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, 20 mg COT g^{-1} ; Oceano 1 - $31,2 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, $13,7 \text{ mg COT g}^{-1}$; Oceano 2 - $22,3 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, $12,4 \text{ mg COT g}^{-1}$ e Rio Jacuí $16,6 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, $14,2 \text{ mg COT g}^{-1}$).

Além da concentração de COT, também deve ser considerada a granulometria dos sedimentos, visto que pode favorecer ou não a acumulação de matéria orgânica. Quanto mais fina a granulometria, maior a capacidade de retenção de matéria orgânica e, conseqüentemente, dos contaminantes (Readman *et al.*, 1984; Kowalska *et al.*, 1994). As estações Porto Alegre, Oceano 1, Oceano 2 e Rio Jacuí apresentaram sedimentos com características finas (siltico-argilosos) e os maiores teores de COT o que, associado às fontes de hidrocarbonetos, acarretaram nos mais elevados teores de hidrocarbonetos totais (Tabela 4; Figura 9).

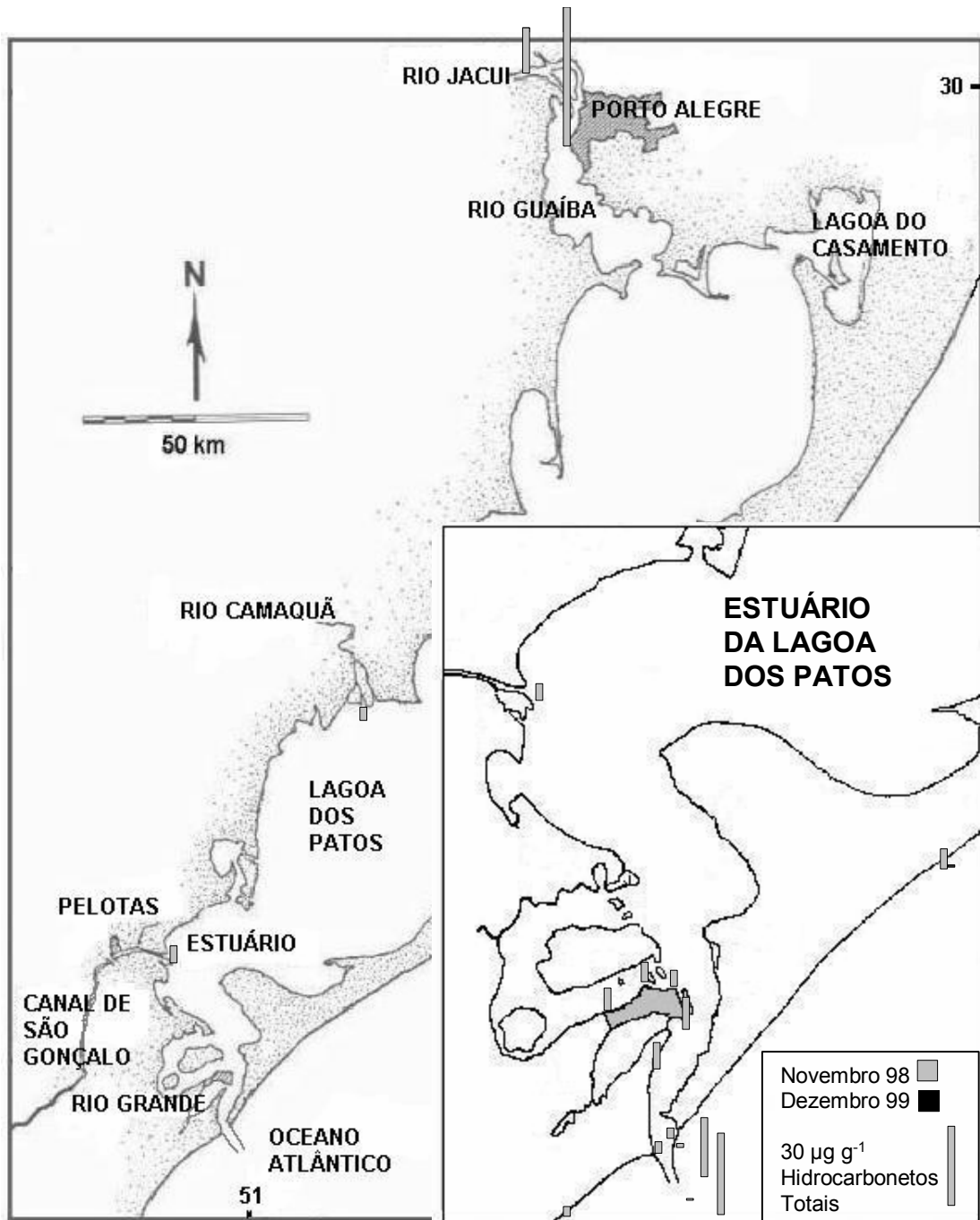


Figura 9 - Concentrações de hidrocarbonetos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nos sedimentos de 18 pontos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

6.1.2 Hidrocarbonetos Alifáticos Totais

Nos sedimentos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente a concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais, dada pela soma das MCNR e CR de hidrocarbonetos alifáticos, variou entre $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Farol 99) e $51,6 \mu\text{g g}^{-1}$

peso seco (Porto Alegre) (Figura 10). O percentual de hidrocarbonetos alifáticos totais nos hidrocarbonetos totais variou entre 99,7 e 100 %, refletindo o predomínio dos hidrocarbonetos alifáticos em todas as 18 amostras analisadas (Tabela 4).

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais foram bastante baixas ($< 12 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nas estações 3 - Saída do Rio Camaquã ($5,0 \mu\text{g g}^{-1}$), 4 - Sitia Curva ($6,4 \mu\text{g g}^{-1}$), 6 - Esgoto Rua Acre ($8,4 \mu\text{g g}^{-1}$), 8 - Saída do late Clube ($7,6 \mu\text{g g}^{-1}$), 11 - Defronte ao Posto Náutico ($6,0 \mu\text{g g}^{-1}$), 12 - Junção de Canais ($12,0 \mu\text{g g}^{-1}$), 19 - Terminal de Óleo 98 ($10,3 \mu\text{g g}^{-1}$), 20 - Barra Oeste ($4,4 \mu\text{g g}^{-1}$), 21 - Barra Leste ($4,2 \mu\text{g g}^{-1}$), 22 - Molhe Leste ($1,4 \mu\text{g g}^{-1}$), 26 - Oceano 3 ($0,8 \mu\text{g g}^{-1}$), 27 - Navio ($3,9 \mu\text{g g}^{-1}$), 28 - Farol 98 ($7,4 \mu\text{g g}^{-1}$) e 28 - Farol 99 ($0,1 \mu\text{g g}^{-1}$), o que pode ser explicado pelo predomínio de sedimentos arenosos e baixas concentrações de COT. Com exceção das estações Oceano 3, Saída do Rio Camaquã e Sitia Curva com predomínio de silte (45 a 60%) e teores de COT entre $5,42$ e $12,64 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 4). Além disso, a maioria destas estações está localizada longe das maiores fontes de aportes e em locais de alta dinâmica como canais.

Níveis intermediários ($>15 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) foram encontrados nas estações 1 - Rio Jacuí ($16,6 \mu\text{g g}^{-1}$), 2 - Porto Alegre ($51,6 \mu\text{g g}^{-1}$), 24 - Oceano 1 ($31,2 \mu\text{g g}^{-1}$) e 25 - Oceano 2 ($22,3 \mu\text{g g}^{-1}$), que apresentaram altos valores de COT ($12,4$ a 20 mg g^{-1}) e predomínio de sedimento siltico-argiloso (Tabela 4). A estação Porto Alegre está localizada junto ao canal nas proximidades do late Clube Veleiros do Sul, provavelmente sob influência dos aportes urbanos e industriais da região metropolitana de Porto Alegre.

Os valores mais baixos encontrados para a Lagoa dos Patos podem ser comparados àqueles do Rio Chubut, Patagônia, Argentina ($0,6 - 3,1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Commendatore & Esteves, 2004), do Mar de Creta ($0,5-5,7 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Gogou *et al.*, 2000) e de São Sebastião, SP ($0,03-17 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Arnalot, 2002), ambientes considerados quase que não impactados por aportes antrópicos significativos.

Os demais sedimentos apresentaram níveis de hidrocarbonetos alifáticos totais comparáveis aos encontrados no Porto Xiamen, China ($3,1-33 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Hong *et al.*, 1995), considerado moderadamente impactado por contribuições antrópicas sendo, entretanto, menores que os valores encontrados para a região de Odessa, Ucrânia, Mar Negro ($110-310 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), considerado significativamente impactado (Readman *et al.*, 2002).

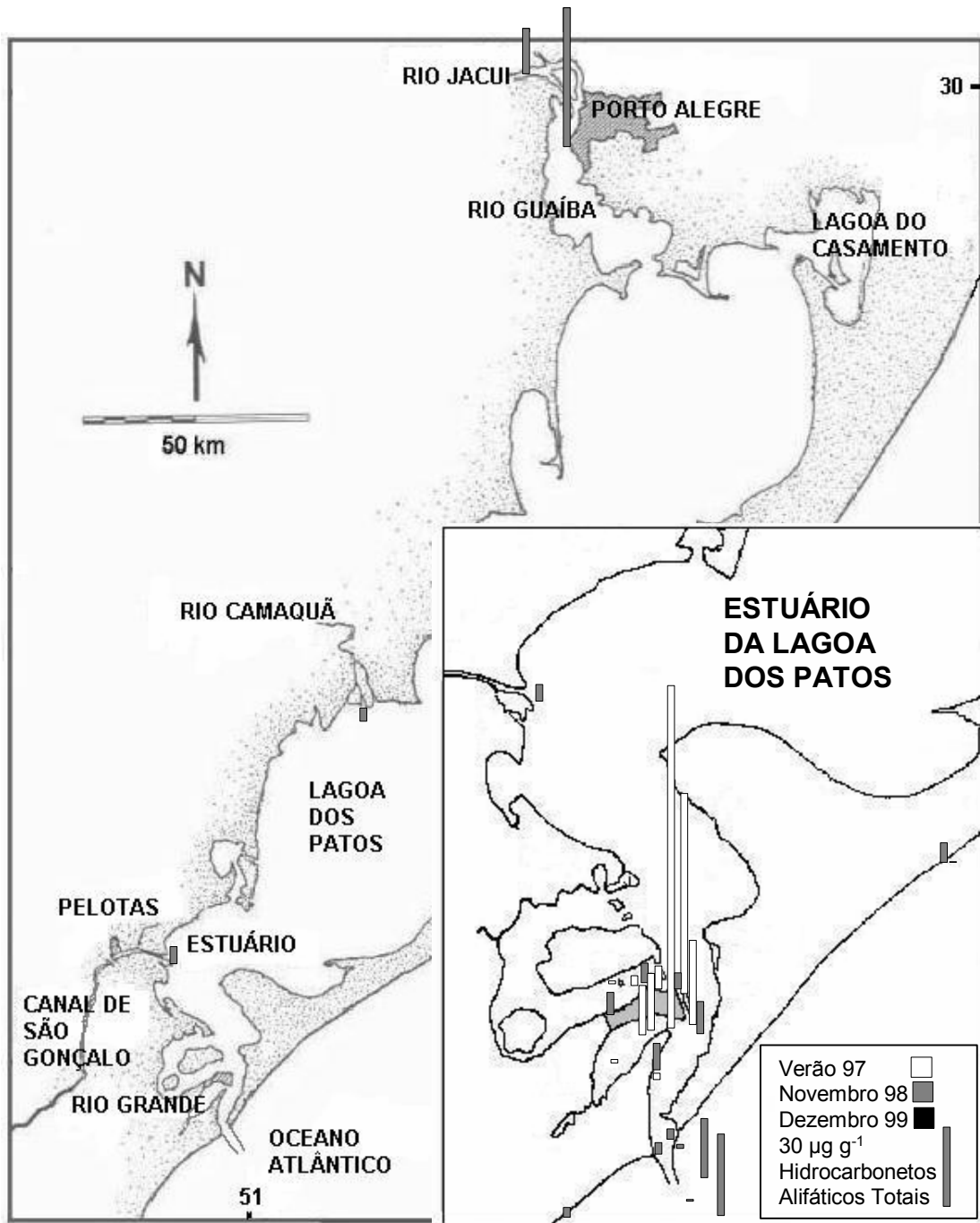


Figura 10 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nos sedimentos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

6.1.3 Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) Alifática

Os cromatogramas de hidrocarbonetos saturados podem ser caracterizados por duas feições gerais: compostos resolvidos (CR) e uma mistura complexa não resolvida (MCNR). A mistura complexa não resolvida (MCNR) é uma larga elevação não resolvida que aparece no cromatograma e tipicamente se estende do fitano até o n-C₃₃ (usualmente centrada próximo do n-C₂₅) também pode apresentar-se na forma bimodal (Yunker *et al.*, 2002a; Wakeham, 1996; Creaney *et al.*, 1994; Peters & Moldowan, 1993).

A MCNR é uma mistura estruturalmente complexa de muitos isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos pela coluna capilar do cromatógrafo gasoso (Bouloubassi & Saliot, 1993b). Porém, usando técnicas de degradação química têm sido mostrado que a MCNR consiste primariamente de cadeias de carbono lineares unidas em pontos ramificados, as quais resultam em moléculas em formato de “T” (Gough & Rowland, 1990). Como estas moléculas são resistentes à biodegradação e acumulam nos sedimentos, a presença da MCNR nos cromatogramas é indício de contaminação crônica por petróleo (Readman *et al.*, 1986; Readman *et al.*, 2002; Le Dréau *et al.*, 1997; Volkman *et al.*, 1992; Simoneit, 1978). Pequenas contribuições, em baixos intervalos de valores de $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco (Volkman *et al.*, 1992)) podem, contudo, estar relacionado ao retrabalhamento bacteriano da matéria orgânica sedimentar (Grimalt *et al.*, 1988) ou proveniente do intemperismo de rochas antigas (Volkman *et al.*, 1992).

Alternativamente, a importância relativa da MCNR expressa como a razão dos compostos não resolvidos sobre os compostos resolvidos (MCNR/CR) é comumente usada como critério diagnóstico de aportes de contaminantes

(Mazurek & Simoneit, 1984). De acordo com este critério, valores de MCNR/CR > 4 confirmam a presença de aportes crônicos de petróleo (Lipiatou & Saliot, 1991; Readman *et al.*, 2002; Mazurek & Simoneit, 1984).

Na Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, a MCNR foi o maior componente do total de hidrocarbonetos alifáticos dos sedimentos, estando presente em 16 das 18 amostras analisadas. As concentrações da MCNR variaram de 1,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Molhe Leste) a 37,75 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) (Porto Alegre), as quais constituíram 47-98% do total de hidrocarbonetos alifáticos (Tabela 4).

Os mais altos valores da razão MCNR/CR, que variaram entre 1 e 39, foram registrados nas amostras Farol 12/98 (39), Barra Oeste (17), Defronte ao Posto Náutico (11), Barra Leste (10), Terminal de Óleo 98 (9), Junção de Canais (8) e Saída do late Clube (6). Estas estações apresentaram sedimentos com alto percentual de areia (> 81%) e baixos valores de COT (0,4-4,1 mg g^{-1}), estando localizados na sua grande maioria em regiões de canal com alta hidrodinâmica e relativamente afastados de aportes diretos (Tabela 4). Como as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nestes locais são baixas, os níveis de contaminação crônica por óleo são considerados pouco significativos. Entretanto, pelas características arenosas com baixos teores de COT do sedimento e alta dinâmica local, é provável que os aportes de hidrocarbonetos para a região não sejam totalmente despresíveis.

Por outro lado, valores mais baixos para a razão MCNR/CR foram observados para as estações Rio Jacuí (3), Porto Alegre (3), Oceano 1 (4) e Oceano 2 (4), as quais apresentaram as mais altas concentrações de MCNR e de hidrocarbonetos alifáticos totais indicando aportes crônicos e recentes de hidrocarbonetos. Nestas estações o sedimento predominante foi silte (54-77%) e

os níveis de COT foram relativamente altos (12,4-20 mg g⁻¹), fatores que favorecem o acúmulo de hidrocarbonetos (Tabela 4).

As mais baixas concentrações de MCNR encontrada em sedimentos da Lagoa dos Patos e oceano adjacente são comparáveis a locais considerados apenas sob influência de aportes biogênicos, como o Rio Chubut, Argentina (0,4 a 2,7 µg g⁻¹ peso seco) (Commendatore & Esteves, 2004) e a Costa da Ucrânia, Mar Negro (1-3,1 µg g⁻¹ peso seco) (Readman *et al.*, 2002). Enquanto que os demais valores são comparáveis aos encontrados em locais com baixos aportes de hidrocarbonetos, como o Porto Xiamen, China (2,7-30 µg g⁻¹ peso seco) (Hong *et al.*, 1995) e o Estreito de Bósforo, Mar Negro, Turquia (4-38 µg g⁻¹ peso seco) (Readman *et al.*, 2002).

6.1.4 *n*-Alcanos

Embora os hidrocarbonetos biogênicos de fontes recentes possam predominar nos cromatogramas de amostras de locais não contaminados (UNEP/IOC/IAEA, 1992), o $\Sigma n-C_{14}$ a $n-C_{35}$ pode prover uma boa indicação do aporte de óleo recente (Readman *et al.*, 2002). Os *n*-alcanos no intervalo de $n-C_{14}$ a $n-C_{35}$ estão presentes em todos os sedimentos analisados, sendo que o $\Sigma n-C_{14}$ a $n-C_{35}$ variou de 0,01 (Farol 98) a 14,9 µg g⁻¹ peso seco (Porto Alegre), teores que representaram de 0,1 (Farol 98) a 93,9% (Oceano 3) do total de hidrocarbonetos alifáticos (Tabela 4).

As mais baixas concentrações (0,01-0,13 µg g⁻¹ peso seco) foram encontradas nas estações Farol da Conceição, em ambas ocasiões de amostragem, Barra Oeste, Molhe Leste, Barra Leste e Defronte ao Posto Náutico, indicando um aporte muito baixo de hidrocarbonetos (Tabela 4). Nas estações

Oceano 3, Terminal de Óleo 98 e Saída do late Clube as concentrações variaram entre 0,7 e 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), indicando pequenos aportes de hidrocarbonetos nestes locais. Altas concentrações de *n*-alcanos foram encontradas nas estações Porto Alegre (14,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco; 29% dos alifáticos totais), Oceano 1 (6,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco; 21%), Esgoto Rua Acre (5,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, 63%), Rio Jacuí (4,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, 29%) e Oceano 2 (4,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco; 21%) (Tabela 4) que, a exceção da estação Esgoto, também apresentaram altas concentrações de MCNR e de hidrocarbonetos alifáticos totais.

Em geral, as variações nas concentrações de *n*-alcanos acompanharam as dos hidrocarbonetos alifáticos totais (que foram quantitativamente dominados pela MCNR) ($r^2 = 0,93$, $n = 18$), indicando fontes semelhantes e uma uniformidade nos mecanismos de dispersão para os *n*-alcanos e a MCNR.

A maioria das estações apresentou um predomínio de alcanos de cadeia longa, com uma predominância bem definida da razão ímpar-par, o que indica uma maior fonte de hidrocarbonetos biogênicos de origem terrestre (Eglinton & Hamilton, 1967) (Tabela 4; Figura 11). Esta análise foi dificultada para as estações Defronte ao Posto Náutico, Barra Leste, Molhe Leste, Farol 98 e 99 onde as concentrações de *n*-alcanos individuais foram menores que 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco). Os *n*-alcanos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃ apareceram como picos proeminentes nas estações Rio Jacuí, Porto Alegre, Saída do Rio Camaquã, Sitia Curva, Esgoto Rua Acre, Saída do late Clube, Junção de Canais, Terminal de Óleo 98, Barra Oeste, Oceano 1, Oceano 2 e Oceano 3 (Figura 11 a, b, c, d, e, f, h, i, j, m, n, o). Apesar do predomínio de hidrocarbonetos de origem biogênica provenientes, principalmente, de plantas terrestres superiores, há indícios de

aportes de óleo em algumas das estações (ex. Saída do late Clube, Sitia Curva, Terminal de Óleo 98, Oceano 1 e Oceano 2).

O $n\text{-C}_{17}$ aparece com um certo predomínio nas estações Porto Alegre, Esgoto Rua Acre, Saída do late Clube, Oceano 1 e Oceano 2 (Figura 11 b, e, m, n), indicando uma contribuição da produtividade de algas nestas amostras (Meyers & Ishiwatari, 1993). As florações de fitoplâncton são registradas com frequência na região do estuário e costa adjacente (Seeliger *et al.*, 1997).

A estação Navio foi a única a apresentar um perfil com predomínio de n -alcanos de cadeia curta ($<n\text{-C}_{25}$). A relação impar/par igual a 1, o $\Sigma n\text{-C}_{14}$ a $n\text{-C}_{35}$ e a distribuição dos n -alcanos indicam um razoável aporte de óleo leve introduzido recentemente (ex. Diesel) (Figura 11p). Por estar afastada das fontes diretas de contaminação, esta estação pode estar recebendo contaminação por fontes difusas oriundas da drenagem da Lagoa dos Patos ou pela atividade de barcos pesqueiros nas proximidades da costa.

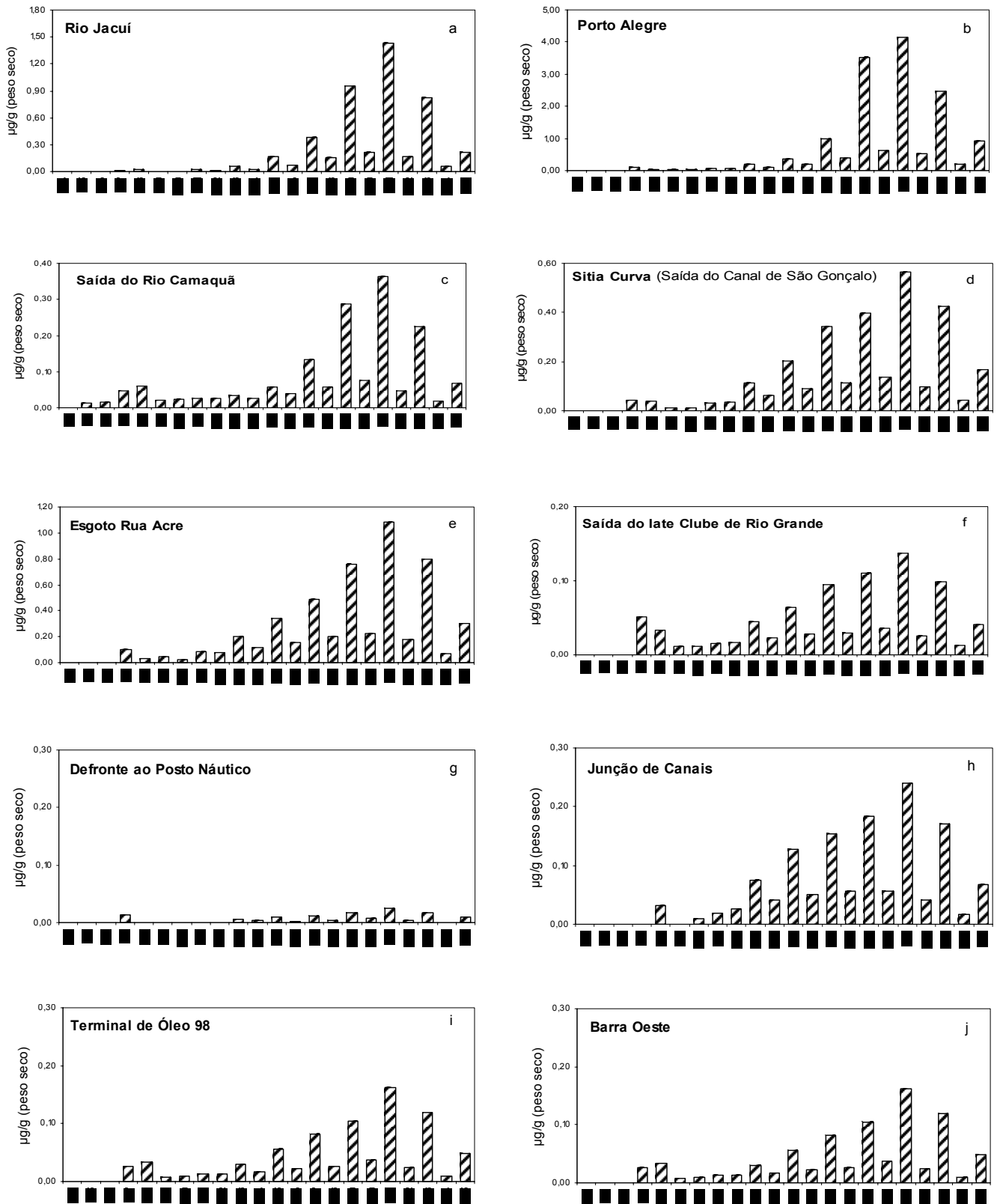


Figura 11– Perfis de *n*-alcanos (*n*-C₁₄–*n*-C₃₅) em µg g⁻¹ peso seco para as estações Rio Jacuí (a), Porto Alegre (b), Saída do Rio Camaquã (c), Sitia Curva (d), Esgoto Rua Acre (e), Saída do late Clube de Rio Grande (f), Defronte ao Posto Náutico (g), Junção de Canais (h), Terminal de Óleo 98 (i) e Barra Oeste (j).

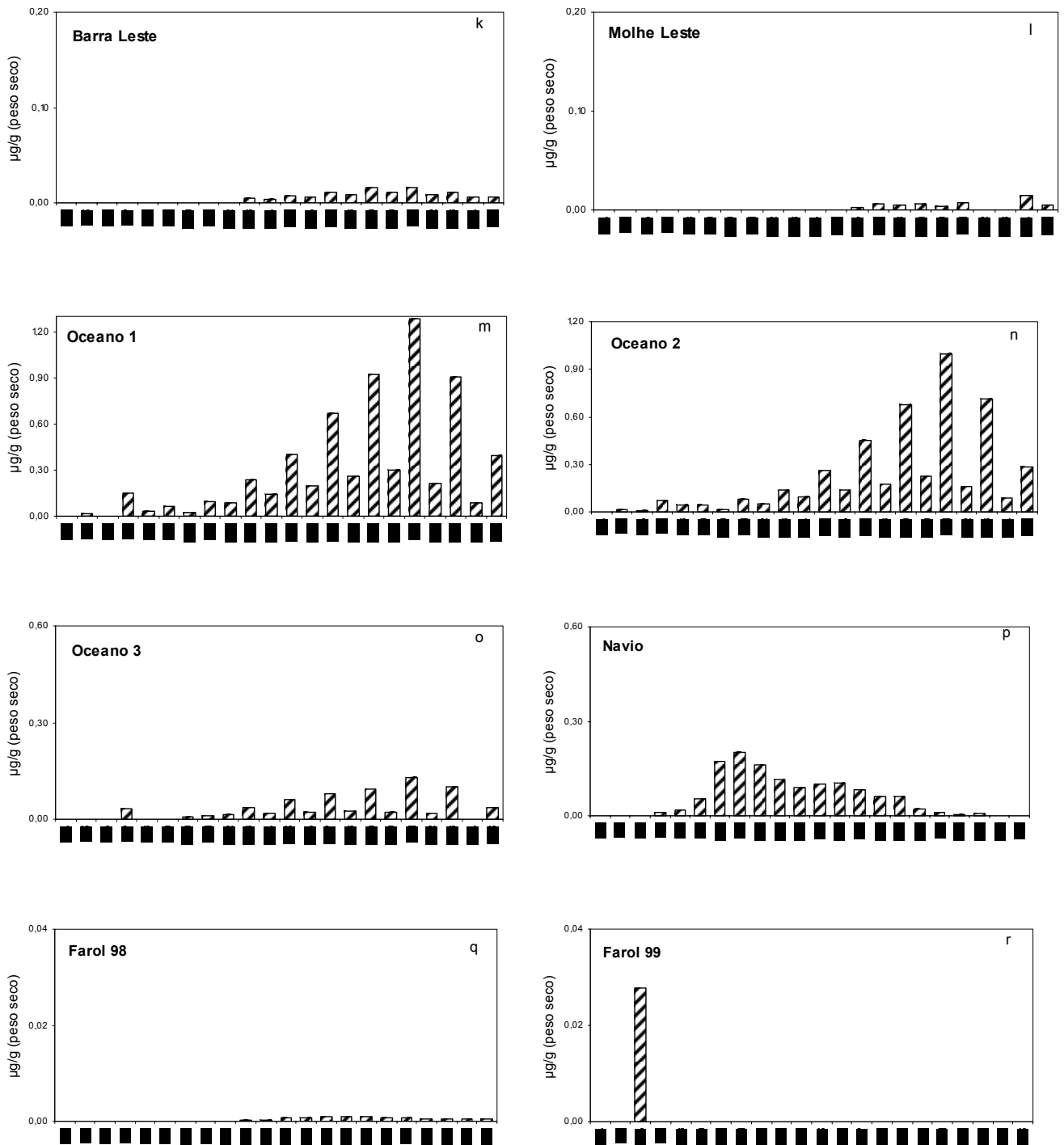


Figura 11 (cont.) – Perfis de *n*-alcanos (*n*-C₁₄–*n*-C₃₅) em µg g⁻¹ peso seco para as estações Barra Leste (k), Molhe Leste (l), Oceano 1 (m), Oceano 2 (n), Oceano 3 (o), Navio Altair (p), Farol da Conceição 98 (q) e Farol da Conceição 99 (r).

6.1.5 Hidrocarbonetos isoprenóides

As concentrações de pristano e fitano nos sedimentos da Lagoa dos Patos e oceano adjacente variaram de 0,014 a 0,184 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) e de 0,003 a 0,046 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), respectivamente (Tabela 4). A razão pristano/fitano pode somente ser calculada em 6 das estações, uma vez que nem sempre os compostos estiveram acima do limite de detecção do método analítico utilizado. As razões pristano/fitano foram semelhantes a 1 nas estações Porto Alegre, Saída do Rio Camaquã, Saída do late Clube de Rio Grande e Terminal de Óleo 98, indicando uma contaminação por petróleo e seus produtos derivados. Por outro lado, nas estações Esgoto Rua Acre, Oceano 1 e Oceano 2, o pristano domina sobre o fitano, indicando o predomínio de origem biogênica.

As razões C_{17} /Pristano e C_{18} /Fitano servem para avaliar a presença de óleo e a biodegradação relativa de *n*-alcanos. Baixos valores para estes índices sugerem a presença do óleo degradado, enquanto índices mais altos sugerem baixa degradação (Commendatore & Esteves, 2004; Colombo *et al.*, 1989). Estas razões foram calculadas em somente 8 das 17 estações, pois em várias estações os compostos estiveram abaixo do limite de detecção do método.

As razões C_{17} /Pristano e C_{18} /Fitano (>1) nas estações Porto Alegre, Saída do Rio Camaquã, Esgoto Rua Acre, Saída do late Clube de Rio Grande, Junção de Canais, Terminal de Óleo 98, e Oceano 2 indicam aportes de óleo recente nestes ambientes (Tabela 4).

Tabela 4 - Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), razões entre os compostos, carbono orgânico (mg g^{-1}) e granulometria para os sedimentos dos 17 pontos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

Locais de Amostragem Compostos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rio Jacuí	Porto Alegre	Rio Camaquã	Sítia Curva	Esgoto Rua Acre	Saída do late Clube	Defronte Posto Náutico	Junção de Canais	Terminal de Óleo 98
n-C14	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C15	<L.D.	<L.D.	0,014	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C16	<L.D.	0,011	0,016	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C17	0,016	0,084	0,047	0,042	0,105	0,051	0,014	<L.D.	0,027
Pristano	<L.D.	0,046	0,026	<L.D.	0,077	0,025	<L.D.	<L.D.	0,014
n-C18	0,020	0,047	0,060	0,038	0,029	0,034	<L.D.	0,031	0,034
Fitano	<L.D.	0,046	0,024	<L.D.	0,005	0,021	0,003	0,026	0,022
n-C19	<L.D.	0,038	0,021	0,014	0,044	0,012	<L.D.	<L.D.	0,008
n-C20	<L.D.	0,035	0,025	0,013	0,024	0,012	<L.D.	0,010	0,010
n-C21	0,022	0,081	0,026	0,030	0,084	0,015	<L.D.	0,019	0,013
n-C22	0,012	0,074	0,025	0,036	0,075	0,017	<L.D.	0,027	0,013
n-C23	0,055	0,195	0,035	0,114	0,200	0,045	0,005	0,074	0,030
n-C24	0,030	0,095	0,027	0,063	0,113	0,023	0,003	0,042	0,017
n-C25	0,169	0,350	0,059	0,204	0,342	0,065	0,009	0,128	0,056
n-C26	0,076	0,182	0,039	0,089	0,152	0,028	0,001	0,051	0,022
n-C27	0,386	0,974	0,133	0,343	0,485	0,095	0,012	0,154	0,082
n-C28	0,152	0,379	0,057	0,113	0,202	0,029	0,005	0,055	0,026
n-C29	0,957	3,505	0,288	0,397	0,756	0,111	0,017	0,183	0,105
n-C30	0,217	0,625	0,075	0,135	0,225	0,036	0,007	0,057	0,037
n-C31	1,436	4,148	0,363	0,564	1,083	0,138	0,024	0,239	0,162
n-C32	0,169	0,523	0,048	0,097	0,176	0,025	0,004	0,041	0,025
n-C33	0,817	2,453	0,225	0,423	0,797	0,099	0,018	0,170	0,119
n-C34	0,054	0,186	0,017	0,043	0,073	0,012	<L.D.	0,017	0,010
n-C35	0,211	0,936	0,068	0,169	0,302	0,042	0,009	0,067	0,048
Σ n-C14-C35	4,78	14,92	1,67	2,93	5,27	0,89	0,13	1,37	0,84
Alifáticos Totais	16,58	51,56	4,98	6,4	8,4	7,58	6,04	11,98	10,23
%Alcanos/Alifáticos Totais	28,88	28,94	33,50	45,68	62,78	11,73	2,12	11,44	8,22
MCNR Alifáticos	12,59	37,75	3,44	3,58	3,92	6,51	5,54	10,66	9,15
MCNR/CR	3,16	2,73	2,23	1,27	0,88	6,09	11,24	8,06	8,50
Impar/Par	5,56	5,92	3,29	3,68	3,92	3,10	5,28	3,14	3,37
Pristano/Fitano	<L.D.	1,01	1,06	<L.D.	16,45	1,21	<L.D.	<L.D.	0,64
C17/Pristano	<L.D.	1,84	1,86	<L.D.	1,35	2,00	<L.D.	<L.D.	1,96
C18/ Fitano	<L.D.	1,04	2,49	<L.D.	6,15	1,60	<L.D.	1,19	1,57
%MCNR/Alifáticos Totais	76	73	69	56	47	86	92	89	89
CR Aromaticos	<L.D.	0,005	0,001	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,001	0,001	0,005
MCNR Aromaticos	0,029	0,019	<L.D.	0,017	<L.D.	0,005	<L.D.	0,005	0,008
% Alifáticos/HC Total	99,8	100,0	100,0	99,8	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9
Hidrocarbonetos Totais	16,61	51,58	4,98	6,42	8,39	7,59	6,04	11,98	10,24
Carbono Orgânico (mg g^{-1})	14,17	19,97	5,42	9,96	4,58	2,56	0,88	4,13	2,47
% Areia ou >	3,31	34,23	39,48	35,49	83,94	92,46	100	83,912	87,72
% Silte	76,56	56,64	49,04	45,09	11,79	6,04	0,00	12,54	10,33
% Argila	20,13	9,12	11,47	19,42	4,27	1,5	0,00	3,65	1,95

<L.D – Menor que o limite de detecção.

Tabela 4 (cont) – Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), razões entre os compostos, carbono orgânico (mg g^{-1}) e granulometria para os sedimentos dos 17 pontos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente.

Locais de Amostragem Compostos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Barra Oeste	Barra Leste	Molhe Leste	Oceano 1	Oceano 2	Oceano 3	Navio	Farol da Conceição 98	Farol da Conceição 99
n-C14	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C15	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,017	0,013	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C16	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<LD	0,008	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,028
n-C17	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,149	0,076	0,033	0,012	<L.D.	<L.D.
Pristano	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,184	0,070	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C18	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,030	0,045	<L.D.	0,018	<L.D.	<L.D.
Fitano	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,018	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
n-C19	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,059	0,043	<L.D.	0,056	<L.D.	<L.D.
n-C20	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,024	0,018	0,006	0,171	<L.D.	<L.D.
n-C21	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,098	0,079	0,012	0,200	<L.D.	<L.D.
n-C22	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,087	0,052	0,014	0,161	<L.D.	<L.D.
n-C23	<L.D.	0,005	<L.D.	0,236	0,141	0,038	0,115	0,001	<L.D.
n-C24	<L.D.	0,004	<L.D.	0,139	0,094	0,017	0,090	0,001	<L.D.
n-C25	<L.D.	0,007	<L.D.	0,402	0,261	0,063	0,099	0,001	<L.D.
n-C26	<L.D.	0,007	0,002	0,194	0,138	0,021	0,106	0,001	<L.D.
n-C27	<L.D.	0,011	0,006	0,669	0,453	0,080	0,084	0,001	<L.D.
n-C28	<L.D.	0,008	0,005	0,260	0,177	0,024	0,061	0,001	<L.D.
n-C29	0,011	0,015	0,007	0,919	0,679	0,094	0,061	0,001	<L.D.
n-C30	0,003	0,011	0,004	0,296	0,225	0,023	0,023	0,001	<L.D.
n-C31	0,019	0,016	0,008	1,284	0,999	0,129	0,011	0,001	<L.D.
n-C32	<L.D.	0,009	0,001	0,209	0,160	0,018	0,005	0,001	<L.D.
n-C33	0,014	0,011	0,001	0,908	0,711	0,100	0,008	0,001	<L.D.
n-C34	<L.D.	0,006	0,015	0,084	0,085	<L.D.	<L.D.	0,001	<L.D.
n-C35	<L.D.	0,006	0,005	0,394	0,285	0,035	<L.D.	0,001	<L.D.
Σ n-C14-C35	0,05	0,12	0,05	6,46	4,74	0,71	1,28	0,01	0,03
Alifáticos Totais	4,40	4,22	1,44	31,21	22,30	0,75	3,91	7,35	0,12
%Alcanos/Alifáticos Totais	1,07	2,77	3,54	20,68	21,27	93,89	32,75	0,11	23,14
MCNR Alifáticos	4,16	3,85	1,09	25,39	17,48	<L.D.	2,91	7,17	<L.D.
MCNR/CR	16,91	10,41	3,18	4,36	3,63	<L.D.	2,93	39,13	<L.D.
Impar/Par	14,87	1,60	0,96	3,88	3,73	4,75	1,02	1,22	<L.D.
Pristano/Fitano	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,88	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
C17/Pristano	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,81	1,09	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
C18/ Fitano	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,52	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%MCNR/Alifáticos Totais	94	91	76	81	78	<L.D.	75	98	<L.D.
CR Aromaticos	0,005	0,001	0,003	0,009	0,001	0,001	0,001	0,001	<L.D.
MCNR Aromaticos	0,009	0,003	0,001	0,023	<L.D.	<L.D.	0,001	0,009	<L.D.
% Alifáticos/HC Total	99,7	99,9	99,8	99,9	100,0	99,9	100,0	99,9	100,0
Hidrocarbonetos Totais	4,42	4,22	1,44	31,25	22,30	0,75	3,91	7,36	0,12
Carbono Orgânico (mg/g)	1,75	0,81	1,21	13,68	12,43	12,64	4,57	0,4	0,68
% Areia ou >	100	100	66,92	0,00	0,00	16,62	100	100	100
% Silte	0,00	0,00	23,91	53,97	64,32	59,14	0,00	0,00	0
% Argila	0,00	0,00	9,17	46,03	35,68	24,24	0,00	0,00	0

<L.D – Menor que o limite de detecção.

6.2 Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande usando hidrocarbonetos marcadores geoquímicos

A área de estudos abrange 10 estações de coleta distribuídas no entorno da cidade de Rio Grande. No Canal do Norte, um ponto Controle (Estação 5 – Ilha das Pombas), no late Clube de Rio Grande (Estação 7), no Mercado Municipal (Estação 9), no Posto Náutico (Estação 10). Na enseada rasa Coroa do Boi, numa Indústria de Fertilizantes (Estação 13) e Esgoto Municipal (Estação 14). No Saco da Mangueira, na Distribuidora de Combustíveis (Estação 15), na Refinaria de Petróleo (Estação 16) e um ponto no centro do Saco da Mangueira (Estação 17). E no Canal do Rio Grande, no Terminal de Óleo 97 (Estação 18) (Tabela 2; Figura 6). É importante destacar que várias destas amostras foram coletadas exatamente na desembocadura de efluentes com a finalidade de identificar a contribuição destes para o ambiente.

Os resultados das análises de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides) e as razões entre estes hidrocarbonetos, bem como os dados de carbono orgânico total e de granulometria dos sedimentos, estão apresentados na Tabela 5. Os resultados das análises de biomarcadores de petróleo, LABs e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão apresentados nas Tabelas 6, 8 e 10, respectivamente.

6.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos Totais

O carbono orgânico total (COT) nos sedimentos sob a influência dos principais efluentes localizados no entorno da cidade do Rio Grande variou entre 1,3 (Saco da Mangueira) e 17,6 mg g⁻¹ (Refinaria de Petróleo) (Tabela 5).

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais apresentaram níveis muito baixos ($< 10 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nas estações 5 - Controle, 7 - late Clube, 9 - Mercado, 17 - Saco da Mangueira e 18 - Terminal de Óleo 97, níveis intermediários ($19\text{-}32 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nas estações 13 - Indústria de Fertilizantes, 15 - Distribuidora de Combustíveis e 16 - Refinaria de Petróleo, e níveis relativamente altos nas estações 10 - Posto Náutico ($75 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, $14,3 \text{ mg COT g}^{-1}$) e 14 - Esgoto Municipal ($130 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, $7,9 \text{ mg COT g}^{-1}$) (Tabela 5). As estações mais contaminadas (concentrações $> 75 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) estão associadas à descarga de efluentes de esgoto e às atividades do Posto Náutico (abastecimento essencialmente de barcos de pesca de até 30m de comprimento).

A estação Defronte ao Posto Náutico, descrita no item anterior (Item 6.1), apresentou uma concentração significativamente menor de hidrocarbonetos alifáticos totais ($6,0 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) em virtude da coleta ter sido realizada num local de maior hidrodinâmica junto ao canal de navegação (7 m de profundidade), a uma certa distância do Posto Náutico propriamente dito. Por outro lado, a amostra Posto Náutico foi coletada num local de menor hidrodinâmica (1,2 m de profundidade) e próxima ao lançamento de efluente local.

Já as estações late Clube, Saída do late Clube (item 6.1), Terminal de Óleo 97 e Terminal de Óleo 98 (item 6.1) apresentaram baixas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (3,5, 7,6, 2,4 e $10,2 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) devido, provavelmente, às características predominantemente arenosas dos sedimentos, baixos teores de COT e fontes pouco significativas de hidrocarbonetos.

Os níveis de hidrocarbonetos alifáticos totais para os sedimentos do entorno da cidade foram, em geral, mais altos que os encontrados para os sedimentos da Lagoa dos Patos e costa adjacente (item 6.1) em razão de haverem sido coletados próximos a efluentes, em locais de menor hidrodinâmica e próximos das fontes.

Em comparação com outras regiões do mundo (Readman *et al.*, 2002), os níveis mais baixos encontrados para o entorno da cidade são similares àqueles de ambientes não contaminados como a Grande Barreira de Corais, na Austrália (0,5-2 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Os níveis intermediários e altos são comparáveis com aqueles encontrados na região do estreito de Bósforo, Mar Negro (12-76 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), onde a contaminação por hidrocarbonetos foi considerada relativamente baixa. Os níveis totais foram semelhantes ao encontrado em Santos (0,2-108 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) local considerado contaminado por aportes antropogênicos de hidrocarbonetos (Medeiros & Bicego, 2004a). Apesar de haverem sido coletados junto a saída de efluentes urbanos e industriais, os níveis mais altos registrados para o entorno da cidade do Rio Grande estão ainda abaixo daqueles encontrados em lugares conhecidos como sendo cronicamente contaminados por óleo, como Odessa, Mar Negro (110-310 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Golfo (11-6900 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Hong Kong (60-646 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e Baía de Nova York (35-2900 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) (Readman *et al.*, 2002).

6.2.2 *n*-Alcanos

O $\Sigma n\text{-C}_{14}$ a $n\text{-C}_{35}$ pode dar indícios tanto de aportes biogênicos (UNEP/IOC/IAEA, 1992), como de óleo derramado recentemente em locais que sofreram contaminação (Readman *et al.*, 2002). As concentrações de *n*-alcanos

($\Sigma n-C_{12}$ a $n-C_{35}$) nos sedimentos do entorno da cidade variaram de 0,2 a 7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), constituindo 1,9 a 63,8% do total de hidrocarbonetos alifáticos (Tabela 5).

As concentrações mais baixas foram encontradas no Controle (0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e Saco da Mangueira (0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), indicando um aporte muito baixo de hidrocarbonetos nestes locais, enquanto que as maiores contribuições ocorreram nas estações Posto Náutico (7,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Indústria de Fertilizantes (4,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Esgoto Municipal (2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e Distribuidora de Combustíveis (2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), sendo estas concentrações comparáveis aos menores valores encontrados ao redor do mundo (Readman *et al.*, 2002).

As variações nas concentrações de *n*-alcanos dos locais mais contaminados (Posto Náutico, Indústria de Fertilizantes, Esgoto Municipal, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo), diferente das amostras da Lagoa dos Patos (item 6.1), não acompanharam a mesma tendência observada para os hidrocarbonetos alifáticos totais (que foram quantitativamente dominados pela MCNR (resultados de MCNR não apresentados)) ($r^2 = 0,55$, $n = 10$). Isso poderia ser explicado pelas diferentes fontes e mecanismos de transporte, uma vez que os *n*-alcanos (especialmente de origem terrígena) estão preferencialmente associados à fração dos sedimentos rica em detritos grosseiros de plantas, enquanto que a MCNR de origem antropogênica está mais associada às partículas finas (Bouloubassi & Saliot, 1993b). Estas estações apresentaram níveis de COT entre 6,1 e 17,6 mg g^{-1} e uma granulometria predominantemente arenosa, com exceção da estação Refinaria de Petróleo onde predominou argila siltosa.

A distribuição de *n*-alcanos para as estações Controle (Figura 12 a), Saco da Mangueira (Figura 12 i) e Terminal de Óleo 97 (Figura 12 j) mostrou um predomínio de alcanos ímpares de cadeia longa (Tabela 5), indicando uma maior fonte de hidrocarbonetos biogênicos de origem terrestre, ou seja, material proveniente de plantas superiores (Eglinton & Hamilton, 1967). Este mesmo padrão já foi observado para as amostras da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, apresentado no Item 6.1 (Rio Jacuí, Porto Alegre, Saída do Rio Camaquã, Sitia Curva, Esgoto Rua Acre, Saída do late Clube, Junção de Canais, Terminal de Óleo 98, Barra Oeste, Oceano 1, Oceano 2 e Oceano 3) (Figura 11).

O *n*-C₁₇ aparece como um pico proeminente nas estações Controle, late Clube, Mercado, Esgoto, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo (Figura 12 a, b, c, f, g, h), indicando novamente uma importante contribuição da produtividade de algas para a região (Commendatore & Esteves, 2004; Meyers & Ishiwatari, 1993;). Como mencionado anteriormente, as florações de fitoplâncton são registradas com frequência na região do estuário (Seeliger *et al.*, 1997).

Cinco amostras do entorno da cidade (Posto Náutico, Indústria de Fertilizantes, Esgoto Municipal, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo, Figura 12 d, e, f, g, h) apresentaram altas concentrações de *n*-alcanos, com pouca ou sem predominância na razão ímpar-par (Tabela 5). Os perfis de *n*-alcanos indicam uma recente contaminação por óleo, com uma predominância de óleo leve (ex.: Diesel), embora algumas amostras mostraram também alguma contaminação por óleo mais pesado, especialmente nas estações Posto Náutico e Esgoto Municipal (Figura 12 d, f). Outras duas amostras (late Clube e Mercado) apresentaram um perfil de alcanos característico da mistura de aportes de óleo recente e biogênico (Figura 12 b, c).

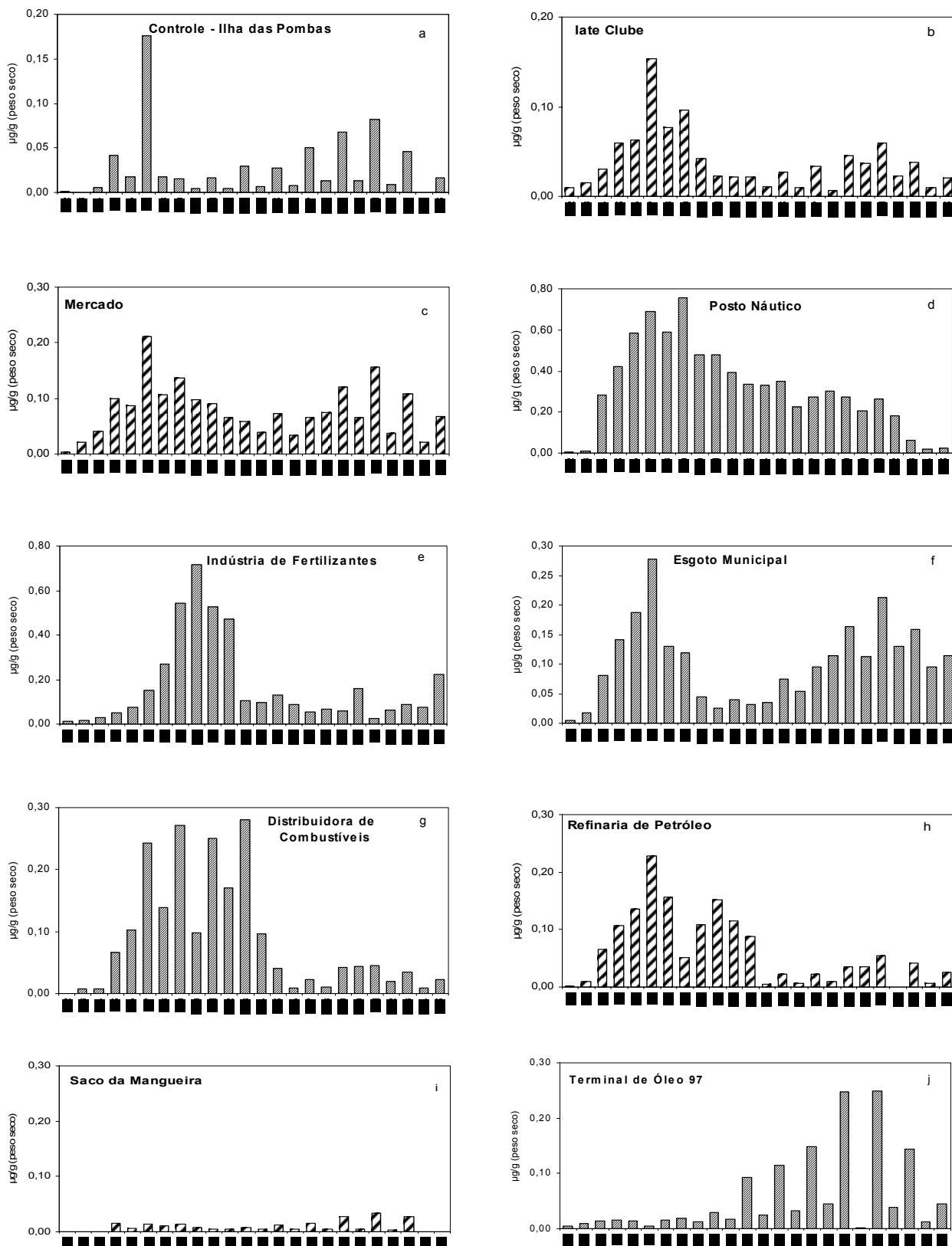


Figura 12– Perfis de *n*-alcanos (*n*-C₁₂–*n*-C₃₅) em µg g⁻¹ peso seco para as estações Controle (a), Iate Clube (b), Mercado (c), Posto Náutico (d), Indústria de Fertilizantes (e), Esgoto Municipal (f), Distribuidora de Combustíveis (g), Refinaria de Petróleo (h), Saco da Mangueira (i) e Terminal de Óleo (j).

6.2.3 Hidrocarbonetos isoprenóides

As concentrações de pristano e fitano nos sedimentos sob a influência dos principais efluentes do entorno da cidade do Rio Grande variaram de 0,050 a 0,795 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) e de 0,009 a 0,914 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), respectivamente (Tabela 5). As razões pristano/fitano foram semelhantes ou menor que 1 nas estações Iate Clube, Mercado, Posto Náutico, Indústria de Fertilizantes, Esgoto Municipal, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo, refletindo uma possível contaminação por petróleo (Medeiros *et al.*, 2005).

As razões mais altas de pristano/fitano ($>2,0$) foram encontradas nas estações Controle, Saco da Mangueira e Terminal de Óleo, refletindo o predomínio da origem biogênica. Na estação Controle (Figura 12a) é notado que o $n\text{-C}_{17}$ domina sobre o pristano, sem haver um predomínio na razão C_{18} /Fitano e com baixas concentrações de hidrocarbonetos, reforçando a hipótese das contribuições serem oriundas de algas (Tabela 5). Em várias das estações há indício de aportes de óleo degradado, com aporte biogênico visível pelo predomínio do $n\text{-C}_{17}$ (Ex.: Indústria de Fertilizantes, Esgoto Municipal).

Tabela 5– Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), razões e carbono orgânico total (COT) para os sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande.

Locais de Amostragem	Controle	late Clube	Mercado	Posto Náutico	Indústria de Fertilizantes	Esgoto Municipal	Distribuidora Combustíveis	Refinaria Petróleo	Saco da Mangueira	Terminal de Óleo 97
n-C12	0,001	0,010	0,004	0,003	0,012	0,004	0,000	0,002	0,000	0,004
n-C13	0,000	0,015	0,021	0,010	0,015	0,018	0,007	0,009	0,000	0,009
n-C14	0,006	0,030	0,041	0,282	0,029	0,081	0,008	0,066	0,000	0,014
n-C15	0,042	0,059	0,100	0,422	0,049	0,141	0,066	0,107	0,015	0,015
n-C16	0,017	0,063	0,087	0,583	0,075	0,187	0,102	0,136	0,006	0,014
n-C17	0,176	0,154	0,212	0,692	0,150	0,277	0,243	0,228	0,013	0,004
Pristano	0,050	0,092	0,181	0,795	0,257	0,209	0,142	0,137	0,052	0,050
n-C18	0,017	0,077	0,107	0,590	0,269	0,130	0,139	0,157	0,011	0,015
Fitano	0,013	0,123	0,243	0,914	0,484	0,221	0,269	0,176	0,009	0,019
n-C19	0,015	0,096	0,136	0,757	0,542	0,119	0,272	0,051	0,014	0,019
n-C20	0,004	0,042	0,098	0,481	0,716	0,044	0,098	0,109	0,008	0,012
n-C21	0,016	0,023	0,090	0,478	0,526	0,026	0,251	0,151	0,005	0,030
n-C22	0,004	0,022	0,066	0,393	0,470	0,040	0,171	0,115	0,005	0,017
n-C23	0,030	0,022	0,058	0,333	0,107	0,032	0,280	0,087	0,008	0,093
n-C24	0,007	0,011	0,039	0,331	0,095	0,035	0,097	0,005	0,005	0,025
n-C25	0,027	0,027	0,072	0,349	0,131	0,075	0,041	0,022	0,012	0,114
n-C26	0,008	0,010	0,034	0,225	0,087	0,054	0,009	0,006	0,004	0,032
n-C27	0,050	0,033	0,066	0,272	0,055	0,095	0,022	0,023	0,015	0,148
n-C28	0,013	0,007	0,074	0,301	0,068	0,115	0,011	0,009	0,005	0,045
n-C29	0,068	0,045	0,120	0,275	0,059	0,163	0,042	0,035	0,027	0,247
n-C30	0,013	0,037	0,066	0,208	0,159	0,113	0,044	0,035	0,005	0,001
n-C31	0,082	0,060	0,157	0,264	0,027	0,213	0,045	0,055	0,034	0,249
n-C32	0,009	0,023	0,037	0,180	0,063	0,130	0,020	0,000	0,003	0,038
n-C33	0,046	0,038	0,108	0,062	0,090	0,158	0,035	0,041	0,027	0,144
n-C34	0,000	0,010	0,022	0,018	0,075	0,095	0,009	0,007	0,000	0,012
n-C35	0,016	0,021	0,067	0,023	0,225	0,115	0,022	0,025	0,000	0,045
Σ n-C12-C35	0,67	0,94	1,88	7,53	4,09	2,46	2,03	1,48	0,22	1,35
Alifáticos Totais	1,05	3,52	8,68	75,03	32,23	129,58	21,71	18,89	1,30	2,43
pristano/fitano	3,85	0,75	0,74	0,87	0,53	0,95	0,53	0,78	5,78	2,63
ímpar/par	5,80	1,74	1,77	1,09	0,93	1,38	1,86	1,28	3,27	4,92
C17/Pristano	3,5	1,7	1,2	0,87	0,58	1,3	1,7	1,66	0,25	0,1
C18/ Fitano	1,3	0,6	0,44	0,65	0,55	0,59	0,52	0,89	1,22	0,79
%Alcanos/Alif. Totais	63,8	26,5	21,7	10,0	12,7	1,9	9,4	7,8	17,1	55,4
COT (mg/g)	2,8	5,2	12,1	14,3	6,1	7,9	7,1	17,6	1,3	11,9
% Areia ou >	88,45	88,46	88,19	80,19	64,28	81,35	67,35	8,25	78,68	92,68
% Silte	6,542	5,866	6,135	14,38	23,43	9,06	18,3	36,92	10,01	3,57
% Argila	5,012	5,675	5,68	5,424	12,29	9,59	14,35	54,83	11,31	3,75

6.2.4 Biomarcadores de Petróleo

Os biomarcadores de petróleo foram analisados em 8 das estações de coleta localizadas no entorno da cidade do Rio Grande que são: Controle (5), Iate Clube (7), Posto Náutico (10), Esgoto Municipal (14), Distribuidora de Combustíveis (15), Refinaria de Petróleo (16), Saco da Mangueira (17) e Terminal de Óleo (18) (Tabela 2, Figura 6).

Entre os biomarcadores de petróleo analisados, os hopanos foram os mais comumente encontrados nas amostras, estando presentes em todos os oito pontos analisados. Os esteranos foram encontrados em quatro pontos de coleta, e os terpanos foram encontrados em somente dois pontos (Tabela 6; Figura 13). O local de amostragem próximo à desembocadura do Esgoto Municipal foi o que apresentou a maior concentração total de biomarcadores de petróleo (4792 ng g^{-1}), seguido do ponto próximo à Refinaria de Petróleo (2085 ng g^{-1}) e Posto Náutico (919 ng g^{-1}). As menores concentrações totais foram encontradas na estação Controle (18 ng g^{-1}) e no centro do Saco da Mangueira (32 ng g^{-1}). Com exceção destes dois últimos locais, os demais pontos de amostragem apresentaram uma distribuição de hopanos típica de locais impactados por petróleo e/ou seus produtos derivados.

A presença de hopanos entre C_{27} e C_{33} , com a configuração predominante $17\alpha(H),21\beta(H)$, confirmou a origem petrogênica dos hidrocarbonetos destes pontos (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996; Philp, 1985). A série dos triterpanos pentacíclicos (hopanos) entre C_{27} e C_{35} pode indicar contaminação por óleos lubrificantes para motores de popa (Bieger *et al.*, 1996).

A série dos terpanos tricíclicos entre C_{20} e C_{27} pode indicar contaminação por óleos lubrificantes automotivos, visto que esta série não está presente em

óleos para motores de popa. Assim a presença do terpano tricíclico (C_{30} -terpano tricíclico) no ponto de amostragem próximo ao Esgoto Municipal sugere a introdução de óleo lubrificante automotivo neste local (Bieger *et al.*, 1996). O ponto de coleta próximo ao late Clube foi o único a apresentar um terpano tetracíclico (8,14-Secohopano), o qual por ser derivado da degradação dos hopanos, é característico de óleo intemperizado (Aquino Neto *et al.*, 1983), assim é uma indicação a mais da introdução crônica de hidrocarbonetos combustíveis neste ponto (Tabela 6; Figura 13).

Os esteranos e diesteranos são importantes biomarcadores indicadores de poluição por petróleo em áreas costeiras urbanas (Albaigés, 1980). Os esteranos ocorreram em metade dos locais de coleta, sendo que a maior concentração desta classe de biomarcadores de petróleo foi novamente encontrada no ponto próximo ao Esgoto Municipal, seguido do Posto Náutico, Refinaria de Petróleo e Distribuidora de Combustíveis. A presença de esteranos nessas estações sugere a existência de um óleo pouco degradado nestes locais; visto que os esteranos, apesar de serem compostos mais complexos que os hopanos, degradam-se mais facilmente que estes últimos (Munoz *et al.*, 1997). Um único diesterano (20R-13 β (H),17 α (H)-Diacolestano) foi identificado e ocorreu nos pontos próximos ao Posto Náutico, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo (Tabela 6; Figura 13).

Tabela 6 - Concentrações de biomarcadores de petróleo: terpanos, hopanos e esteranos (ng g⁻¹ peso seco) para os sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

Locais de Amostragem Compostos (ng g ⁻¹)	Controle	late Clube	Posto Náutico	Esgoto Municipal	Distribuidora Combustíveis	Refinaria Petróleo	Saco da Mangueira	Terminal de Óleo 97
Terpanos Tricíclicos								
C ₃₀ -Terpano tricíclico	nd	nd	nd	281,80	nd	nd	nd	nd
Terpanos Tetracíclicos								
8,14 Secohopano	nd	46,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Triterpanos Pentacíclicos ou Hopanos								
17b(H),21b(H)-Hopano	nd	nd	nd	1376,43	68,33	188,97	nd	nd
17a(H),21b(H)-Hopano	nd	190,02	299,09	602,51	158,67	627,16	nd	62,26
17a(H),22,29,30-Trisnorhopano	nd	53,23	nd	384,19	nd	nd	nd	nd
17a(H),21b(H)-30-Norhopano	nd	146,47	315,37	1604,56	172,40	669,29	31,61	75,26
17a(H),21b(H)-Homohopano	17,82	76,66	128,01	nd	64,70	254,00	nd	nd
17a(H),18a(H),21b(H)-28,30-Bisnorhopano	nd	55,12	78,62	339,75	42,69	160,65	nd	25,11
17a(H),21b(H)-Trishomohopano	nd	37,09	48,49	nd	30,12	124,95	nd	nd
Hopenos								
22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	58,00
Hop-22(29)-eno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	28,62
Esteranos Regulares								
5□(H)-Colestano	nd	nd	nd	70,74	nd	nd	nd	nd
5□(H)-Pregnano	nd	nd	nd	31,33	nd	nd	nd	nd
5□(H)-Pregnano	nd	nd	nd	101,11	19,89	nd	nd	nd
24R-24-metil-5□(H),14□(H),17□(H)-Colestano	nd	nd	30,88	nd	Nd	21,01	nd	nd
Diesteranos								
20R-13□(H),17□(H)-Diacolestano	nd	nd	18,56	nd	11,39	39,40	nd	nd
TOTAL	17,82	604,79	919,02	4792,42	556,80	2085,43	31,61	249,25

nd – não detectado.

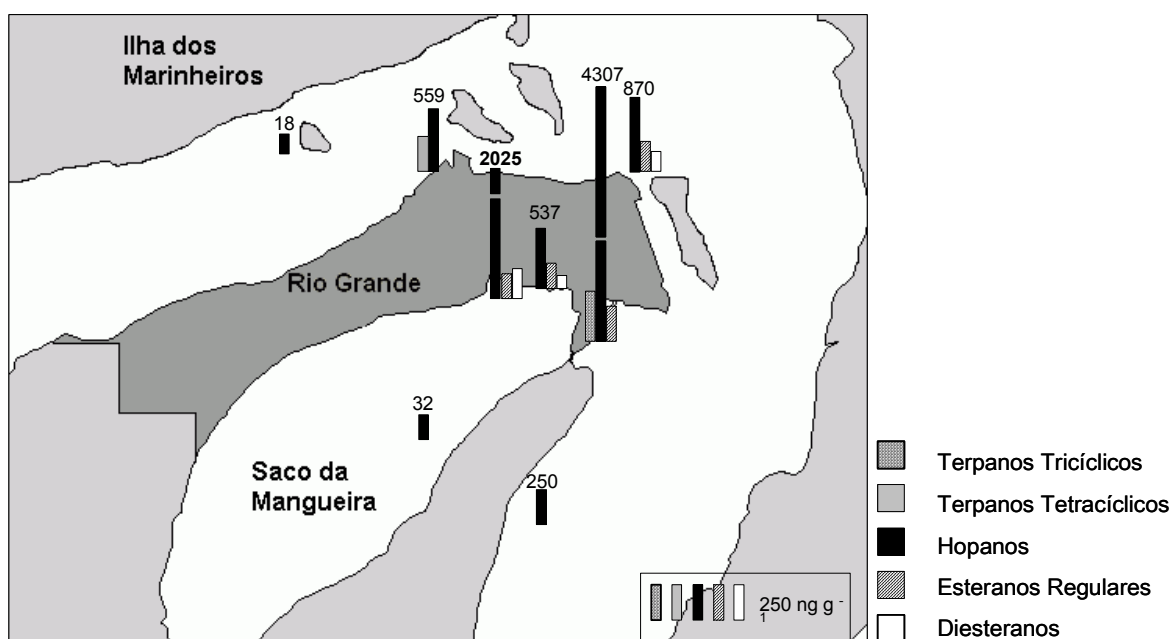


Figura 13– Concentrações totais (ng g⁻¹ peso seco) de terpanos tricíclicos e tetracíclicos, hopanos, esteranos regulares e diesteranos em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

Conforme Munoz e colaboradores (1997) a taxa de degradação dos marcadores geoquímicos estudados é a seguinte: *n*-alcanos > isoprenóides > esteranos > hopanos > terpanos tricíclicos > terpanos tetracíclicos > diesteranos. Assim, com base nesta relação, pode-se determinar se o aporte é recente ou intemperizado. Quando ambos ocorrem é aporte crônico.

Os biomarcadores são ferramentas muito utilizadas para relacionar o óleo com a respectiva rocha fonte (Peters & Moldowan, 1993). No caso de acidentes de derramamentos de petróleo, são utilizados para identificar a origem do óleo derramado, como por exemplo em alguns derramamentos de petróleo que aconteceram no Brasil no ano 2000, onde os biomarcadores terpanos e esteranos foram utilizados em conjunto com os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em diferentes compartimentos do ecossistema como a água, água subterrânea, sedimento, peixes e o próprio óleo derramado (Meniconi *et al.*, 2002).

A contaminação de origem petrogênica pode ser identificada mesmo em locais onde não há registros de aportes agudos e ocorra somente a introdução crônica de petróleo e seus derivados (devido a atividades antropogênicas existentes na área como centros industriais). Esta situação foi observada nas amostras do entorno da cidade do Rio Grande (como discutido acima), e também da bacia do rio Fraser e do estreito da Geórgia, Canadá (regiões industrializadas) (Yunker & Macdonald, 2003). No Canadá, as fontes da contaminação por petróleo e seus produtos derivados foram confirmadas através das análises dos biomarcadores de petróleo (terpanos, hopanos e esteranos) no material particulado em suspensão e nos sedimentos (Yunker & Macdonald, 2003).

Uma comparação entre as concentrações totais de biomarcadores de petróleo encontradas no entorno da cidade do Rio Grande com outras áreas estuarinas e/ou costeiras do mundo é apresentada na Tabela 7. Os maiores valores de biomarcadores de petróleo no entorno da cidade apresentaram concentrações totais na mesma ordem de magnitude daquelas informadas para a região portuária e costeira de Alexandria, Egito (105-6145 ng g⁻¹ e 2366-6320 ng g⁻¹, respectivamente) (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995) e bacia do rio Fraser e no estreito da Geórgia, Canadá (1,2-5429 ng g⁻¹) (Yunker & Macdonald, 2003). Estes níveis indicam ambientes moderado a altamente contaminados por petróleo e seus produtos derivados.

Tabela 7– Comparação com as concentrações de biomarcadores de outros lugares do mundo.

Local	Concentração (ng.g ⁻¹)	Referência
	Biomarcadores de petróleo	
Entorno da cidade de Rio Grande	17,8 a 4792	Presente estudo
Porto de Alexandria (Egito)	105 a 6145	Aboul-Kassim & Saliot (1995)
Costa de Alexandria (Egito)	2366 a 6320	Aboul-Kassim & Saliot (1996)
Bacia do Rio Fraser e estreito da Geórgia (Canadá)	1,2 a 5429	Yunker & Macdonald (2003)

6.2.5 Alquil-benzenos lineares (LABs)

Os LABs foram analisados em 8 das estações de coleta localizadas no entorno da cidade do Rio Grande que são: Controle (5), Iate Clube (7), Posto Náutico (10), Esgoto Municipal (14), Distribuidora de Combustíveis (15), Refinaria de Petróleo (16), Saco da Mangueira (17) e Terminal de Óleo (18) (Tabela 2; Figura 6).

Os LABs ocorreram em cinco dos oito pontos de coleta analisados. Assim como no caso dos biomarcadores de petróleo, o ponto próximo ao Esgoto Municipal foi o que apresentou a maior concentração total de LABs (1602 ng g^{-1}), seguido pela Refinaria de Petróleo (483 ng g^{-1}) e Distribuidora de Combustíveis (35 ng g^{-1}). Os mais baixos níveis foram encontrados no Terminal de Óleo ($3,5 \text{ ng g}^{-1}$) e Controle ($3,2 \text{ ng g}^{-1}$), enquanto os níveis foram abaixo do limite de detecção nas estações Posto Náutico, Iate Clube e Saco da Mangueira (Tabela 8; Figura 14).

As maiores concentrações individuais de LABs foram observadas para os alquil-benzenos lineares com 12 átomos de carbono (C_{12} -LAB), seguido do C_{11} -LAB, o que concorda com a composição da maioria dos detergentes comerciais, onde os LABs com 12 e 11 átomos de carbono na cadeia alquil são os mais utilizados em suas formulações (Tabela 8; Figura 14). (Raymundo & Preston, 1992).

Segundo Bayona e colaboradores (1986), LABs com maior número de carbonos são mais susceptíveis à degradação devido à sua maior interação com partículas sedimentares. Contudo, as estações Terminal de Óleo e Controle apresentaram LABs com 13 átomos na cadeia alquil, com ausência dos

compostos C₁₂-LAB e C₁₁-LAB. Tal fato sugere a introdução de um detergente com uma composição diferente dos demais pontos de coleta. A estação Controle fica bastante afastada das fontes mais prováveis de LABs, sendo difícil explicar este detergente distinto, porém no Terminal de Óleo 97 pode ser atribuído ao uso de um detergente específico. É importante mencionar, entretanto, que os valores foram muito pequenos (3,5 ng g⁻¹ para o Terminal de Óleo 97 e 3,2 ng g⁻¹ para o Controle). Em nenhum dos oito locais de amostragem foram identificados LABs com 14 átomos de carbono (Tabela 8; Figura 14).

Tabela 8 - Concentrações de LABs com 10, 11, 12, 13 e 14 átomos de carbono na cadeia alquil (ng g⁻¹ peso seco) para os sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

Locais de Amostragem Compostos (ng g ⁻¹)	Controle	late Clube	Posto Náutico	Esgoto Municipal	Distribuidora Combustíveis	Refinaria Petróleo	Saco da Mangueira	Terminal de Óleo 97
Número de carbonos na cadeia alquil								
m/z 91								
C10	nd	nd	nd	247,46	5,86	54,43	nd	nd
C11	nd	nd	nd	488,94	11,65	131,10	nd	nd
C12	nd	nd	nd	722,79	17,42	170,18	nd	nd
m/z 105								
C13	3,23	nd	nd	142,74	nd	126,94	nd	3,50
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TOTAL	3,23	nd	nd	1601,93	34,93	482,65	nd	3,50

nd – não detectado.

Uma comparação entre as concentrações totais de LABs encontradas no entorno da cidade do Rio Grande com outras áreas estuarinas e/ou costeiras do mundo é apresentada na Tabela 9. Os níveis mais baixos de LABs no entorno da cidade apresentaram concentrações totais na mesma ordem de magnitude que aqueles informados para a costa de São Diego, EUA (1,64-39,2 ng g⁻¹) (Zeng *et al.*, 1997) e Estuários dos Rios Humber Wash, Mar do Norte (2,5-84,8 ng g⁻¹) (Raymundo & Preston, 1992). Já os níveis mais altos de LABs foram semelhantes aos encontrados no Estuário do Rio Thames, Mar do Norte (100-2300 ng g⁻¹) (Raymundo & Preston, 1992), Baía de Tóquio (410-2750 ng g⁻¹) (Takada *et al.*,

1992) e Rio Rhone, Mar Mediterrâneo (342,5-2713 ng g⁻¹) (Bouloubassi & Saliot, 1993b), que são característicos de ambientes impactados, receptores de efluentes sem tratamento.

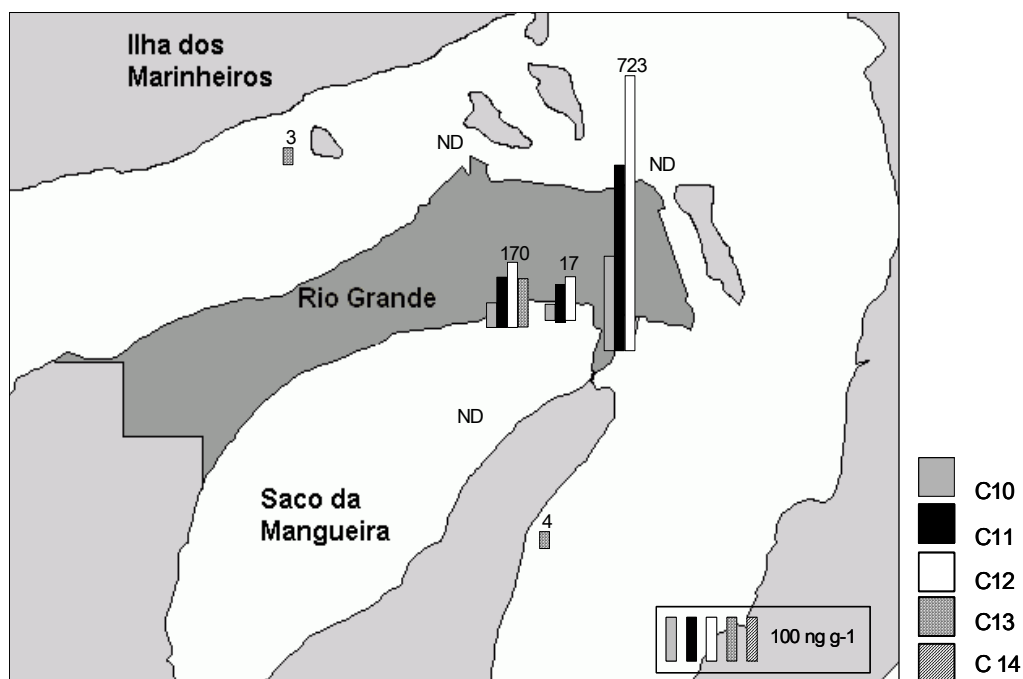


Figura 14– Concentrações totais (ng g⁻¹ peso seco) de LABs com 10, 11, 12, 13 e 14 átomos de carbono na cadeia alquil em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

Tabela 9– Comparação com as concentrações de LABs de outros lugares do mundo.

Local	Concentração (ng.g ⁻¹)	Referência
	LABs	
Entorno da cidade de Rio Grande	3,2 a 1601,9	Presente estudo
Costa de São Diego (EUA)	1,64 a 39,2	Zeng et al., (1997)
Estuários dos rios Humber e Wash (Mar do Norte)	2,5 a 84,8	Raymundo & Preston (1992)
Estuário do rio Thames (Mar do Norte)	100 a 2300	Raymundo & Preston (1992)
Baía de Tóquio	410 a 2750	Takada <i>et al.</i> (1992)
Rio Rhone (Mar Mediterrâneo)	342,5 a 2713	Bouloubassi & Saliot(1993b)

6.2.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Conforme mencionado anteriormente, os HPAs recebem especial atenção em estudos ambientais devido a seu potencial deletério para o meio ambiente, seres vivos e o homem (Clark, 2001; Kennish, 1997; Witt, 1995; Bouloubassi & Saliot, 1993a; Neff, 1979).

As concentrações de HPAs “totais” (somatório de 24 compostos originais e alquilados) em sedimentos dos principais efluentes do entorno da cidade do Rio Grande são geralmente altas, variando entre 41 a 11792 ng g⁻¹ (peso seco) (Tabela 10). Os HPAs derivados de petróleo (com 3 ou menos anéis aromáticos e uma alta proporção de alquilados homólogos) e os HPAs pirolíticos (compostos originais com 4 ou mais anéis aromáticos) estão ambos presentes. As concentrações mais altas de HPAs foram observadas nas estações Distribuidora de Combustíveis (11792 ng g⁻¹ peso seco), Posto Náutico (8922 ng g⁻¹ peso seco) e Refinaria de Petróleo (4440 ng g⁻¹ peso seco), enquanto que níveis moderados foram encontrados nas estações late Clube (1393 ng g⁻¹ peso seco), Mercado (1200 ng g⁻¹ peso seco) e Indústria de Fertilizantes (1058 ng g⁻¹ peso seco) (Tabela 10; Figura 15).

Tabela 10- Concentrações de HPAs (ng g⁻¹ peso seco) e razões selecionadas para os sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande.

Locais de Amostragem		Controle	late Clube	Mercado	Posto Náutico	Indústria de Fertilizantes	Esgoto Municipal	Distribuidora Combustíveis	Refinaria Petróleo	Saco da Mangueira	Terminal de Óleo
Compostos HPAs ng g ⁻¹											
Naftaleno*	Naf	1,84	n.d	8,52	91,23	2,28	3,55	5,00	5,67	3,00	0,62
2-Metilnaftaleno	2Me Naf	4,26	72,33	n.d	117,58	24,81	12,41	15,46	14,46	n.d	n.d
1-Metilnaftaleno	1Me Naf	2,78	50,86	n.d	88,22	12,63	8,97	19,62	15,92	n.d	n.d
Bifenil	Bif	3,09	16,50	n.d	140,77	4,39	9,09	12,57	9,75	n.d	n.d
2,6-Dimetilnaftaleno	2,6-DimeNaf	0,55	n.d	n.d	169,80	42,46	4,46	19,22	12,97	n.d	n.d
Acenaftileno*	Acenaft	1,93	n.d	n.d	257,46	14,51	4,63	19,95	10,28	n.d	n.d
Acenafteno*	Ace	2,80	n.d	n.d	694,00	3,20	4,47	19,26	14,94	n.d	n.d
2,3,5-Trimetilnaftaleno	2,3,5-TrimeNaf	2,36	18,52	n.d	838,25	20,42	10,22	12,26	11,20	n.d	n.d
Fluoreno*	Fluor	1,65	20,20	n.d	184,35	7,55	3,78	16,30	27,32	n.d	n.d
Fenantreno*	Fen	14,28	112,47	82,40	583,16	60,24	9,36	71,98	30,83	95,72	13,42
Antraceno*	Antr	1,79	22,33	19,47	1626,75	19,94	15,99	37,85	11,63	n.d	1,46
1-Metilfenantreno	1Me Fen	3,53	34,31	47,90	1232,24	152,11	16,14	526,48	187,97	n.d	n.d
Fluoranteno*	Fluoran	n.d	309,71	64,76	1462,41	168,81	7,65	1033,71	181,65	65,94	n.d
Pireno*	Pir	n.d	310,08	87,07	479,51	205,71	7,69	935,67	294,22	28,92	n.d
Benzo(a)antraceno*	Bz(a)Antr	n.d	77,88	20,61	34,65	99,11	6,46	1194,15	210,99	n.d	15,29
Criseno*	Cris	n.d	86,94	92,12	16,19	119,60	11,26	613,59	568,60	n.d	13,91
Benzo(b)fluoranteno*	Bz(b)Fluor	n.d	89,47	32,32	147,49	28,20	12,39	842,73	302,44	n.d	n.d
Benzo(k)fluoranteno*	Bz(k)Fluor	n.d	55,45	n.d	31,83	15,09	6,46	2059,13	854,23	n.d	n.d
Benzo(e)pireno	Bz(e)Pir	n.d	57,87	325,81	452,93	24,21	2,46	1170,80	393,43	n.d	n.d
Benzo(a)pireno*	Bz(a)Pir	n.d	51,45	n.d	6,93	4,27	29,80	1009,27	216,42	n.d	3,18
Perileno	Peril	n.d	n.d	181,98	37,78	6,03	12,01	1457,46	609,70	n.d	7,30
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	Ind(123-cd)Pir	n.d	6,42	30,40	48,36	3,78	8,98	250,46	256,12	n.d	3,14
Dibenzo(a,h)antraceno*	DBz(ah)Antr	n.d	n.d	n.d	28,07	13,38	4,75	273,29	130,86	n.d	n.d
Benzo(g,h,i)perileno*	Bz(ghi)Peril	n.d	n.d	206,91	152,23	4,87	9,78	176,27	68,47	n.d	n.d
Σ 24 HPAs ng g⁻¹		40,75	1392,78	1200,27	8922,16	1057,57	222,75	11792,47	4440,04	193,58	58,31
* Σ 16 HPAs ng g ⁻¹		24,29	1142,40	644,58	5844,62	770,54	147,00	8558,61	3184,67	193,58	51,02
Σ metilNaft/Naftaleno		5,4	-	-	13,3	44,1	10,2	13,3	9,6	-	-
metilFenantr/Fenantreno		0,3	0,3	0,6	2,1	2,5	1,72	7,3	6,1	-	-
Fenantreno/Antraceno		7,9	5,0	4,2	0,4	3,0	0,6	1,9	2,7	-	9,2
Fluoranteno/Pireno		-	1,0	0,7	3,0	0,8	1,0	1,1	0,6	2,3	-
Benzo(a)Antr/Criseno		-	0,9	0,2	2,1	0,8	0,6	1,9	0,4	-	1,1

n. d. – não detectado

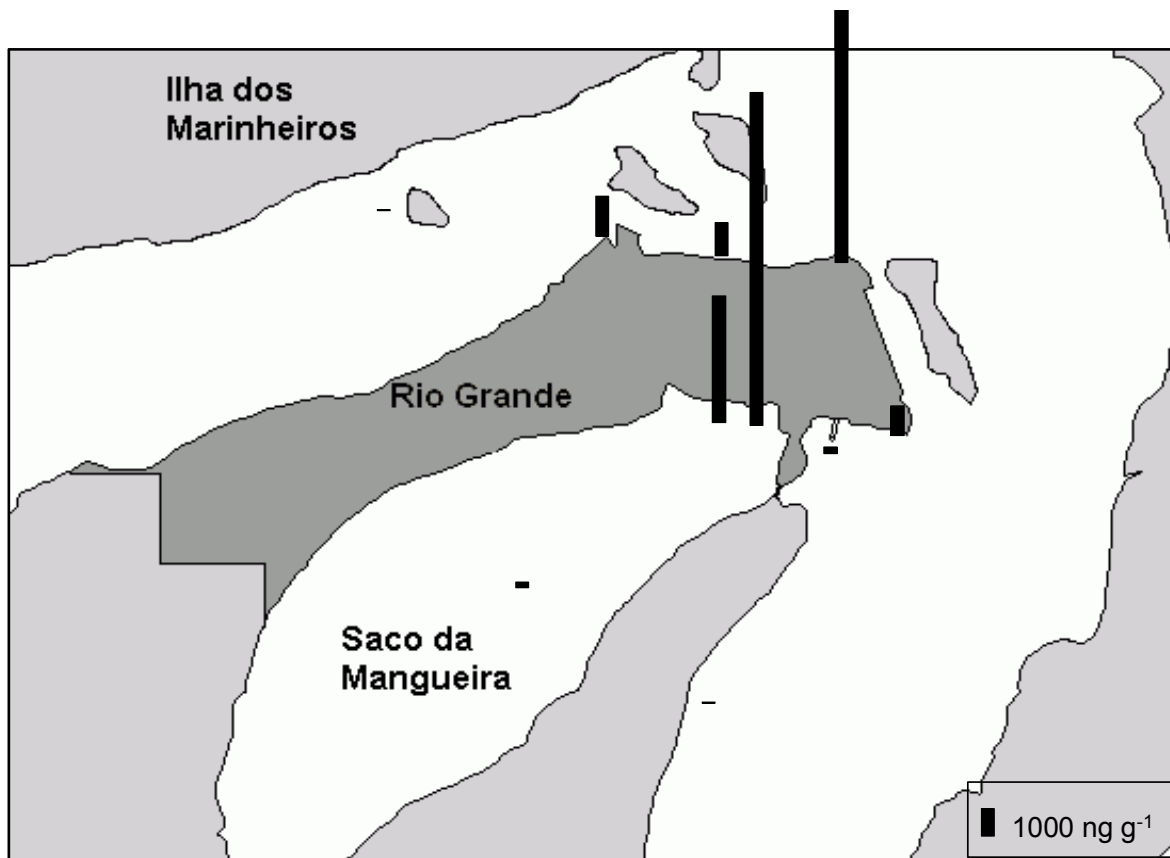


Figura 15 – Concentrações do $\sum 24$ HPAs (ng g^{-1} peso seco) em sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande.

As concentrações de HPAs nos sedimentos dos principais efluentes do entorno da cidade são comparáveis as de locais ao redor do mundo considerados contaminados, como estuários poluídos do Reino Unido (Thames ND-6519 ng g^{-1} peso seco e Mersey 6-6230 ng g^{-1} peso seco), o Mar Mediterrâneo Francês (36-6900 ng g^{-1} peso seco), Lake Woods, NY, USA (12104 ng g^{-1} peso seco) (Readman *et al.*, 2002) e a Baía de Guanabara, Brasil (91-8035 ng g^{-1} peso seco) (Meniconi *et al.*, 2002)]. Contudo, as concentrações observadas para as estações Controle (37,7 ng g^{-1} peso seco), Terminal de Óleo 97 (58,3 ng g^{-1} peso seco) e Saco da Mangueira (193,6 ng g^{-1} peso seco) são típicas de locais distantes de extensas atividades antropogênicas que aportam HPAs para o ambiente (Baumard *et al.*, 1998c).

O perfil de HPAs individuais indica que os HPAs nos sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande são originados de ambas as fontes pirolítica e petrogênica (Figura 16). É provável que os HPAs derivados de combustão tenham no componente atmosférico seu principal mecanismo de transporte, enquanto os HPAs de origem petrogênica são predominantemente provenientes de fontes fluviais, industriais e lixiviação. Uma mistura de HPAs de origem petrogênica e pirolítica pode ser observada na maioria das estações, ocasionalmente com uma predominância petrogênica (apesar de muito baixo nível de HPAs) (ex.: Controle Figura 16 a), usualmente com ambas assinaturas petrogênica e pirolítica (ex.: Iate Clube, Mercado, Posto Náutico, Indústria de Fertilizantes, Esgoto, Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo, (Figura 16 b, c, d, e, f, g, h), e menos frequentemente com uma leve predominância pirolítica (ex.: Terminal de Óleo, Figura 16 j) apesar das baixas concentrações.

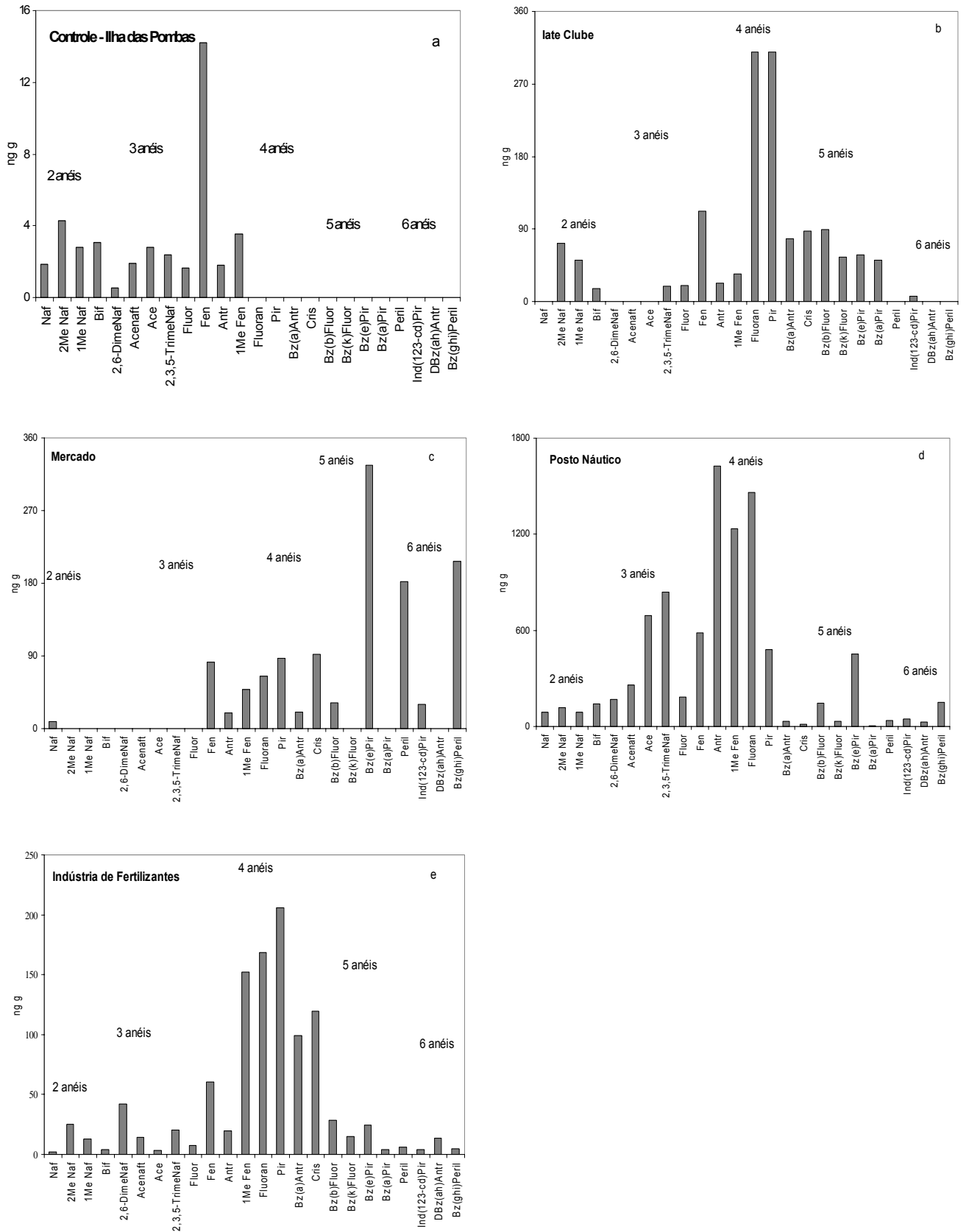


Figura 16 – Perfis de HPAs (ng g^{-1} peso seco) para as estações Controle (a), late Clube (b), Mercado (c), Posto Náutico (d) e Indústria de Fertilizantes (e).

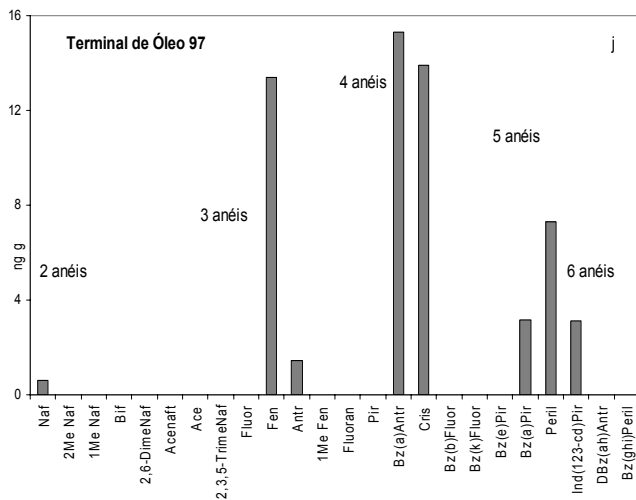
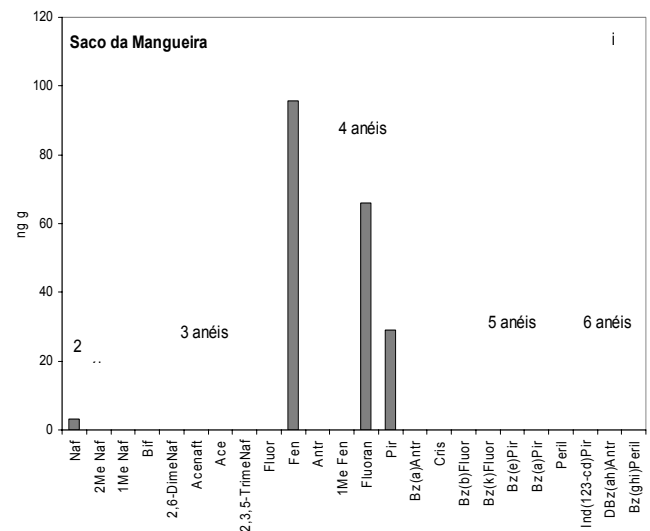
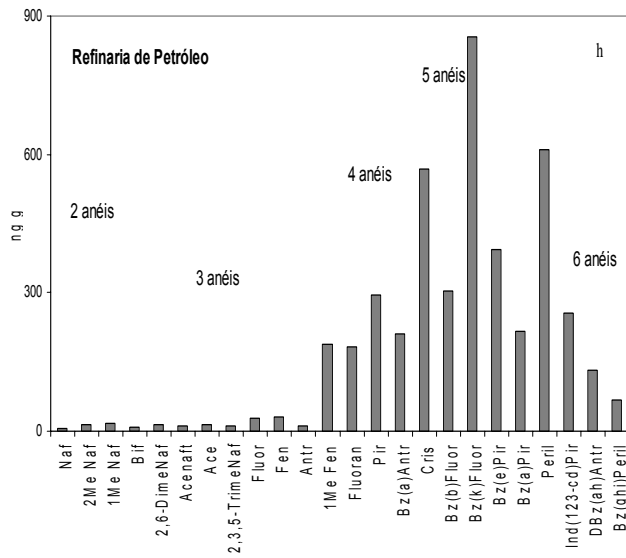
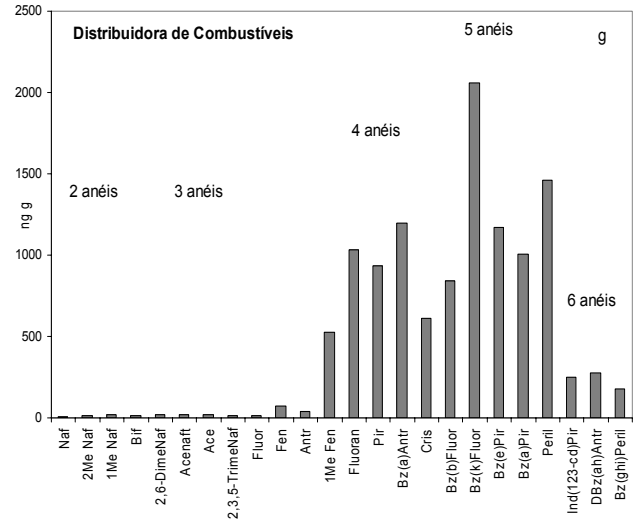
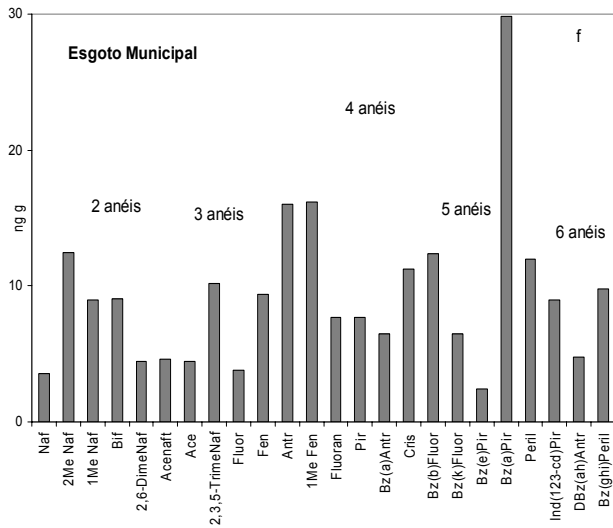


Figura 16 (cont.) – Perfis de HPAs (ng g⁻¹ peso seco) para as estações Esgoto Municipal (f), Distribuidora de Combustíveis (g), Refinaria de Petróleo (h), Saco da Mangueira (i) e Terminal de Óleo (j).

Uma forma menos subjetiva para investigar as fontes pode ser obtida usando índices moleculares baseados em razões de HPAs selecionados (Garrigues *et al.*, 1995; Sicre *et al.*, 1987; Yunker *et al.*, 2002b; Baumard *et al.*, 1998c; Soclo, 1986). Para os sedimentos do entorno da cidade do Rio Grande foram calculadas as seguintes razões: Σ metil-naftaleno/naftaleno (Σ MNAF/NAF), Σ metil-fenantreno/fenantreno (Σ MFEN/FEN), fenantreno/antraceno (FEN/ANT), fluoranteno/pireno (FLUOR/PIR) e benzo[a]antraceno/criseno (BaA/CRIS), (Tabela 10) (Readman *et al.*, 2002; Yunker *et al.*, 2002a; Yunker *et al.*, 2002b). Os valores característicos das razões para a identificação da origem petrogênica ou pirolítica dos HPAs estão apresentados na Tabela 11.

As razões diagnósticas (Σ MFEN/FEN, FLUOR/PIR e BaA/CRIS) indicaram aportes de origem petrogênica, em especial nas estações Indústria de Fertilizantes e Refinaria de Petróleo, e a mistura de aportes de origem petrogênica e pirolítica na maioria das estações. Desta forma, o padrão composicional dos HPAs individuais e as razões diagnósticas refletem a mistura de fontes petrogênicas e pirolíticas na maioria dos sedimentos amostrados no entorno da cidade do Rio Grande (Tabela 10).

Tabela 11 – Valores característicos das razões para identificar a origem pirolítica e petrogênica dos HPAs.

Razões	Σ MNAF/NAF	Σ MFEN/FEN	FEN/ANT	FLUOR/PIR	BaA/CRIS
Origem Pirolítica	< 1	< 2	< 10	> 1	> 0,9
Origem Petrogênica	> 1	> 2	> 15	< 1	≤ 0,4

Para ilustrar a informação os valores das razões Fluoranteno/Pireno (Fluor/Pir) versus Fenantreno/Antraceno (Fen/Antr) foram plotados em um diagrama de dispersão (Figura 17). Duas matrizes de referência: óleo e carvão representando as origens petrogênica e pirolítica, respectivamente também foram

incluídas na Figura 17. Este gráfico confirma a dominância de mistura entre as fontes petrogênicas e pirolíticas na maioria das amostras. E o predomínio de origem pirolítica nas estações Posto Náutico e Distribuidora de Combustíveis.

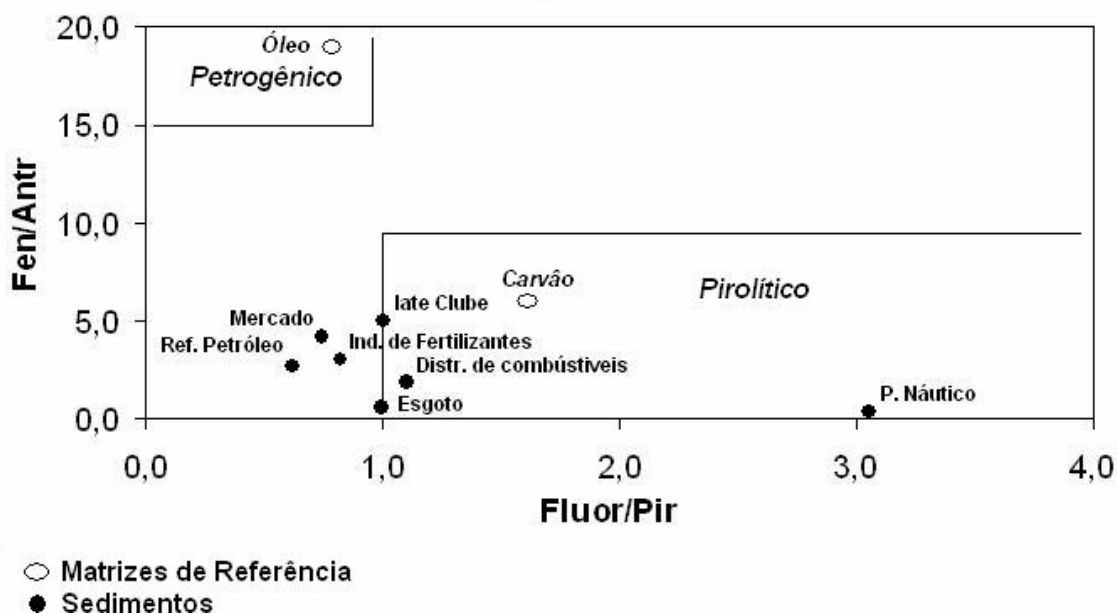


Figura 17 – Diagrama de dispersão das razões Fluoranteno / Pireno (Fluor/Pir) versus Fenantreno / Antraceno (Fen/Antr) para os sedimentos do entorno de Rio Grande e para duas matrizes de referência: Óleo e Carvão.

O perileno, em conjunto com os seus derivados di- e triterpenóides, é o principal HPA biogênico encontrado nos sedimentos marinhos (Bouloubassi *et al.*, 2001), sendo derivado da transformação diagenética de precursores terrestres e marinhos. Além das fontes petrogênicas e pirolíticas, o perileno também é produzido “in situ” pela degradação de precursores biológicos (Baumard *et al.*, 1998c). Sua ocorrência em alta abundância relativa aos demais HPAs (>10% ΣHPAs) pode indicar uma importante contribuição de origem natural deste composto (Venkatesan, 1988; Readman *et al.*, 2002). Contudo, os processos pirolíticos podem produzir perileno, e esta origem pode predominar em regiões

altamente impactadas por aportes antropogênicos (Bouloubassi & Saliot, 1993a). Neste estudo, o perileno foi detectado nas estações Mercado, Posto Náutico, Indústria de Fertilizantes, Esgoto, Distribuidora de Combustíveis, Refinaria de Petróleo e Terminal de Óleo 97 e variou entre 6,0 e 1457,5 ng g⁻¹ (peso seco). Níveis maiores do que 10% do total de HPAs ocorreram nas estações Mercado, Distribuidora de Combustíveis, Refinaria de Petróleo e Terminal de Óleo 97, as quais estão sujeitas a significativos aportes de HPAs pirolíticos.

A comparação dos resultados do presente estudo com trabalhos anteriores realizados no entorno da cidade de Rio Grande (Garcia, 2004; Cordeiro, 2003) é apresentada na Figura 18. Para tanto, é utilizado o somatório dos 16 HPAs prioritários (naftaleno; acenaftileno; acenafteno; fluoreno; fenantreno; antraceno; fluoranteno; pireno; benzo (a) antraceno; criseno; benzo (b) fluoranteno; benzo (k) fluoranteno; benzo (a) pireno; indeno (1,2,3-cd) pireno; dibenzo (a,h) antraceno; benzo (g,h,i) perileno) (Tabela 12).

A localização das estações late Clube, Mercado, Posto Náutico, Esgoto Municipal, Distribuidora de Combustíveis, Refinaria de Petróleo e Terminal de Óleo 97 (7 das 10 estações) coincidiram com um ou ambos estudos anteriores (Figura 18). Garcia (2004), que analisou somente a fração fina < 64 µm dos sedimentos, encontrou valores em torno de 2 a 6 vezes maiores do que aqueles encontrados no presente estudo nas estações localizadas no Canal do Norte (late Clube, Mercado e Posto Náutico) e Esgoto Municipal (Figura 18). Este fato pode ser justificado pelos maiores teores de COT associados à fração fina do sedimento que favoreceriam a adsorção dos HPAs (Benlahcen *et al.*, 1997) (Tabela 12).

Por outro lado, nos pontos localizados no Saco da Mangueira (Distribuidora de Combustíveis e Refinaria de Petróleo), os níveis de HPAs encontrados no presente estudo foram maiores do que aqueles verificados por Garcia (2004), sugerindo uma diminuição dos aportes de HPAs para esses pontos no período de 1997 (presente estudo) a 2003 (Garcia, 2004) (Tabela 12; Figura 18). É importante salientar que os pontos Refinaria de Petróleo e Distribuidora de Combustível apresentam pré-tratamentos através de separadores API e, no caso da Refinaria, tratamentos aeróbicos dos seus efluentes, diferente dos pontos localizados no Esgoto e no Canal do Norte, onde os resíduos são lançados sem tratamento no estuário. Porém, para confirmar essas considerações, seriam necessários estudos complementares.

A comparação dos resultados de Cordeiro (2003) com o presente estudo indicam uma diminuição dos teores de HPAs nos sedimentos do Estuário, para o período entre 1997 e 2002. Essa diminuição foi notada nas estações late Clube, Refinaria de Petróleo e Terminal de Óleo 97 (Figura 18). Nesses locais, o teor de COT acompanhou essa diminuição, decaindo uma ordem de magnitude (exceto na estação late Clube) (Tabela 12). Somente no ponto Esgoto a concentração se manteve em torno de 147 ng.g^{-1} em ambos estudos. A variação nas concentrações observadas em ambos estudos pode estar relacionada a diferenças nos métodos de coleta, mantida em 2cm de espessura no presente estudo, e também na exata localização dos pontos que podem ter variado em algumas dezenas de metros.

Com base nos baixos valores de HPAs observados para a estação Esgoto Municipal, em especial os compostos relacionados a origem pirolítica, é possível inferir que os aportes de origem atmosférica não foram significativos para o

entorno da cidade. Como esta estação também recebe esgotos pluviais que drenam a superfície da cidade, seus resultados deveriam refletir os aportes atmosféricos. Sendo assim, os valores relativamente altos dos HPAs de origem pirolítica observados nas demais estações ao redor da cidade devem estar associados a aportes diretamente relacionado às atividades próximas aos locais de coleta.

Tabela 12 – Comparação do $\Sigma 16$ HPAs prioritários, COT e granulometria do presente estudo e de dois estudos anteriores realizados no entorno da cidade de Rio Grande.

Estações	Iate Clube	Mercado	Posto Náutico	Esgoto	Distribuidora de Combustíveis	Refinaria Petróleo	Terminal de Óleo 97
$\Sigma 16$ HPAs ng.g ⁻¹ Garcia (2004)	3442,0	4155,0	8590,0	571,0	1061,0	681,0	N. A.
COT (mg/g)	43,2	20,5	16,6	24,6	24,2	19,8	N. A.
% Areia ou >	77,4	84,0	64,5	82,0	56,5	34,9	N. A.
% Finos (Silte+ Argila)	22,6	15,9	35,5	17,9	43,5	65,0	N. A.
$\Sigma 16$ HPAs ng.g ⁻¹ Cordeiro (2003)	335,0	N. A.	N. A.	147,2	N. A.	2,2	N.D.
COT (mg/g)	7,8	N. A.	N. A.	5,8	N. A.	2,5	2,9
% Areia ou >	46,9	N. A.	N. A.	72,6	N. A.	88,8	73,1
% Finos (Silte+ Argila)	53,1	N. A.	N. A.	27,4	N. A.	11,2	26,9
$\Sigma 16$ HPAs ng.g ⁻¹ Presente Estudo	1142,4	644,6	5844,6	146,9	8558,6	3184,6	51,0
COT (mg/g)	5,2	12,1	14,3	7,9	7,1	17,6	11,9
% Areia ou >	88,5	88,2	80,2	81,4	67,4	8,3	92,7
% Silte	5,9	6,2	14,4	9,1	18,3	36,9	3,6
% Argila	5,7	5,7	5,4	9,6	14,4	54,8	11,9
N.A. – não analisado		N.D. – não detectado					

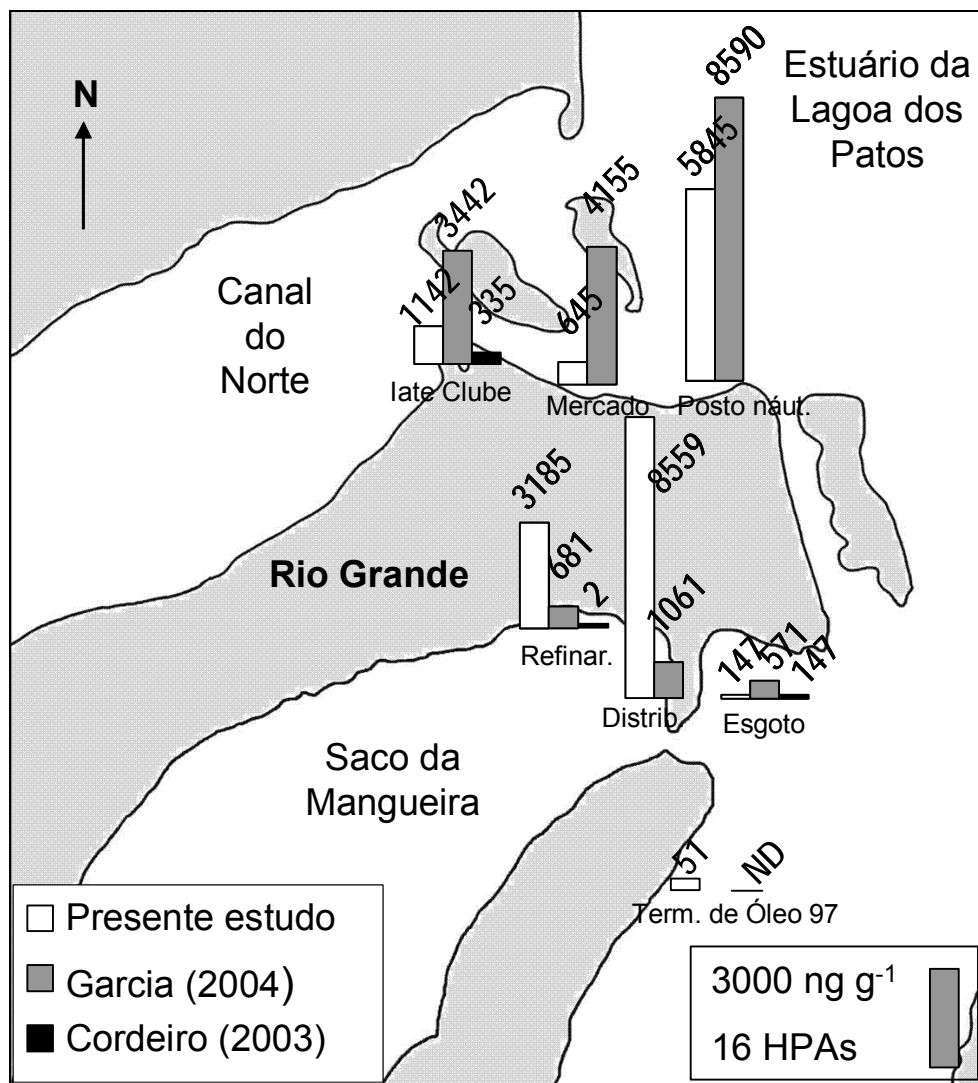


Figura 18 – Comparação das concentrações do $\Sigma 16$ HPAs (ng g^{-1} peso seco) do presente estudo com trabalhos anteriores realizados no entorno da cidade de Rio Grande.

6.3 Bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em mexilhões *Perna perna* da costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos (RS, BRASIL)

6.3.1 Introdução

Os moluscos bivalves são bem conhecidos concentradores (bioacumuladores) de contaminantes químicos persistentes. Farrington e colaboradores (1983) enfatizaram que como o sistema enzimático MFO (P450) dos moluscos bivalves é pobremente desenvolvido para metabolizar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e as bifenilas policloradas, este fato favorece a utilização de moluscos bivalves em programas de monitoramento ao redor do mundo, sendo proveitoso para avaliar a disponibilidade biológica (biodisponibilidade) dos compostos estudados (Granby & Spliid, 1995). Além disso, Granby & Spliid (1995) verificaram que é possível avaliar os efeitos da carga total de poluição pela interpretação das condições de saúde dos moluscos bivalves. Ainda diferentes índices fisiológicos têm sido aplicados para estudar possíveis relações entre o estresse fisiológico e o conteúdo de contaminantes nos mexilhões (Granby & Spliid, 1995). Quando estão estressados pela contaminação por hidrocarbonetos, os mexilhões reagem com um decréscimo no consumo de alimento e um aumento na respiração (Gilfillan, 1975).

Os moluscos bivalves têm sido utilizados com sucesso em programas internacionais para o biomonitoramento de contaminantes realizados ao redor do mundo, como o International Mussel Watch (IMW) (Sericano *et al.*, 1995) e o NOAA's Status and Trends Program (Wetzel & Van Vleet, 2004; Jackson *et al.*, 1994). Os moluscos bivalves têm sido recomendados por muitos autores como os mais convenientes organismos monitores pela bioacumulação de contaminantes

traços de águas marinhas e estuarinas (Kennish, 1997; Granby & Spliid, 1995; Farrington *et al.*, 1983; Philips, 1978).

O molusco bivalve, mexilhão *Perna perna*, é um organismo sésil, fixo a substratos duros com intensa oxigenação devido à atividade das ondas, de hábito alimentar filtrador, o qual filtra grandes quantidades de água, o que permite a este organismo concentrar contaminantes presentes na coluna d'água a concentrações um milhão de vezes maior que a concentração na água (Granby & Spliid, 1995; Farrington *et al.*, 1983).

6.3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Todas as amostras analisadas apresentaram concentrações detectáveis dos compostos HPAs pelo método analítico utilizado. As concentrações de HPAs nos mexilhões *Perna perna* da desembocadura da Lagoa dos Patos e oceano adjacente foram apresentadas pelo somatório de 37 HPAs (ng g⁻¹ peso úmido) e somatório de 20 HPAs (ng g⁻¹ peso seco) para permitir a comparação com os resultados do International Mussel Watch e demais estudos realizados ao redor do mundo.

6.3.3 Somatório de 37 HPAs

Com a finalidade de avaliar a magnitude da contaminação por HPAs na desembocadura da Lagoa dos Patos, foram analisados 37 HPAs em tecido de mexilhões *Perna perna* coletados em três locais da costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos (Tabela 2; Figura 6). Os 37 HPAs analisados foram: Naftaleno, 1Metil Naftaleno, 2Metil Naftaleno, C2 Naftaleno, C3 Naftaleno, C4 Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, C1 Fluoreno, C2 Fluoreno, C3

Fluoreno, Fenantreno, C1 Fenantreno, C2 Fenantreno, C3 Fenantreno, C4 Fenantreno, Dibenzotiofeno, C1 Dibenzotiofeno, C2 Dibenzotiofeno, C3 Dibenzotiofeno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, C1 Pireno, C2 Pireno, Benzo (a) Antraceno, Criseno, C1 Criseno, C2 Criseno, Benzo (b) Fluoranteno, Benzo (k) Fluoranteno, Benzo (a) Pireno, Perileno, Indeno [1,2,3-cd] Pireno, Dibenzo [a,h] Antraceno, Benzo [g,h,i] Perileno (Tabela 13).

As concentrações de HPAs ($\Sigma 37$ compostos) foram relativamente baixas para as estações Molhe Leste (28,7 ng g⁻¹ peso úmido; 153,6 ng g⁻¹ peso seco) e Molhe Oeste (40,4 ng g⁻¹ peso úmido; 221,5 ng g⁻¹ peso seco), e moderadas para o Navio (462,9 ng g⁻¹ peso úmido; 2808,9 ng g⁻¹ peso seco) (Tabela 13). Os níveis mais elevados de HPAs na estação Navio estão, provavelmente, relacionados à drenagem da Lagoa dos Patos, que pode chegar a velocidade de corrente de 1,5 m s⁻¹ durante os períodos de alta descarga de rios (Fernandes *et al.*, 2002), com elevados teores de material em suspensão (Seeliger *et al.*, 1997) e uma direção da pluma predominantemente sul ao deixar a desembocadura (Möller Jr. *et al.*, 2001). Os sedimentos das estações Oceano 1 e 2, que estão sob a influência da drenagem da Lagoa dos Patos (localizadas defronte a desembocadura, Item 6.1), apresentaram valores intermediários de hidrocarbonetos com um perfil petrogênico (HPAs não foram analisados), enquanto que os sedimentos do Navio (Item 6.1) também apresentaram um perfil de hidrocarbonetos com características petrogênicas, porém com valores baixos em função do sedimento ser exclusivamente arenoso pela alta dinâmica da praia.

A análise da distribuição dos 37 HPAs individuais (Tabela 13; Figuras 19 a, b, c) demonstrou que houve predomínio de compostos de baixo peso molecular, como naftaleno, fenantreno e seus homólogos metilados, nos mexilhões *Perna*

perna coletados no Molhe Leste, Molhe Oeste e Navio. Isto reflete a contaminação por derivados de petróleo leves provenientes do tráfego de embarcações no canal de acesso ao porto de Rio Grande e costa adjacente, e também pelos lançamentos de efluentes urbanos e industriais na região do estuário, como observado nos sedimentos analisados anteriormente (Itens 6.1 e 6.2).

Os mexilhões *Perna perna* coletados no Navio apresentaram uma predominância de compostos de maior peso molecular, também de origem petrogênica, como os homólogos metilados do fluoreno, fenantreno e dibenzotiofeno com seus homólogos metilados (Figura 19 c). Estes compostos são indicativos da presença de um derivado de petróleo leve, fato confirmado pelas elevadas concentrações dos metilados do dibenzotiofeno, que são característicos de fonte petrogênica (Wetzel & Van Vleet, 2004; Lima, 2001). Desta forma, a provável fonte de contaminação na estação Navio tenha sido derivados de petróleo oriundos de embarcações que operam nas proximidades e dos aportes de hidrocarbonetos adsorvidos ao material em suspensão que chegam à região do Navio originários da drenagem da água da Lagoa dos Patos.

Tabela 13 – Concentrações de 37 HPAs (ng g⁻¹ peso úmido) para os mexilhões *Perna perna* da desembocadura da Lagoa dos Patos e costa adjacente.

	HPAs (ng.g ⁻¹)	Abreviatura	Molhe Leste	Molhe Oeste	Navio
1	Naftaleno*	Naf	2,88	3,66	1,44
2	1Metil Naftaleno*	1Me Naf	2,24	1,67	<L.D.
3	2Metil Naftaleno*	2Me Naf	3,16	2,78	1,44
4	C2 Naftaleno	C2 Naf	11,01	6,00	4,37
5	C3 Naftaleno	C3 Naf	4,11	4,02	11,31
6	C4 Naftaleno	C4 Naf	1,44	2,41	20,76
7	Acenaftileno*	Acenaft	<L.D.	<L.D.	<L.D.
8	Acenafteno*	Ace	<L.D.	<L.D.	<L.D.
9	Fluoreno*	Fluor	<L.D.	<L.D.	<L.D.
10	C1 Fluoreno	C1 Fluor	<L.D.	1,00	2,59
11	C2 Fluoreno	C2 Fluor	<L.D.	1,29	20,37
12	C3 Fluoreno	C3 Fluor	<L.D.	1,55	20,32
13	Fenantreno*	Fen	1,32	3,86	5,93
14	C1 Fenantreno*	C1 Fen	1,05	2,07	22,36
15	C2 Fenantreno*	C2 Fen	1,52	2,27	56,34
16	C3 Fenantreno	C3 Fen	<L.D.	1,21	46,04
17	C4 Fenantreno	C4 Fen	<L.D.	1,23	28,62
18	Dibenzotiofeno	Dibztiof	<L.D.	<L.D.	1,04
19	C1 Dibenzotiofeno	C1 Dibztiof	<L.D.	1,06	11,18
20	C2 Dibenzotiofeno	C2 Dibztiof	<L.D.	1,56	85,14
21	C3 Dibenzotiofeno	C3 Dibztiof	<L.D.	1,10	111,18
22	Antraceno*	Antr	<L.D.	<L.D.	<L.D.
23	Fluoranteno*	Fluoran	<L.D.	<L.D.	1,11
24	Pireno*	Pir	<L.D.	<L.D.	1,87
25	C1 Pireno	C1 Pir	<L.D.	<L.D.	2,24
26	C2 Pireno	C2 Pir	<L.D.	<L.D.	3,02
27	Benzo(a)Antraceno*	Bz(a)Antr	<L.D.	<L.D.	<L.D.
28	Criseno*	Cris	<L.D.	<L.D.	1,84
29	C1 Criseno	C1 Cris	<L.D.	<L.D.	1,23
30	C2 Criseno	C2 Cris	<L.D.	<L.D.	1,16
31	Benzo(b)Fluoranteno*	Bz(b)Fluor	<L.D.	<L.D.	<L.D.
32	Benzo(k)Fluoranteno*	Bz(k)Fluor	<L.D.	<L.D.	<L.D.
33	Benzo(a)Pireno*	Bz(a)Pir	<L.D.	1,63	<L.D.
34	Perileno	Peril	<L.D.	<L.D.	<L.D.
35	Indeno[1,2,3-cd]Pireno*	Ind(123-cd)Pir	<L.D.	<L.D.	<L.D.
36	Dibenzo[a,h]Antraceno*	DBz(ah)Antr	<L.D.	<L.D.	<L.D.
37	Benzo[g,h,i]Perileno*	Bz(ghi)Peril	<L.D.	<L.D.	<L.D.
	Somatório 37 HPAs p. úmido	∑ 37 HPAs	28,73	40,37	462,9
	Somatório 37 HPAs p. seco	∑ 37 HPAs	153,64	221,45	2808,86
	*Somatório 20 HPAs p. úmido	∑ 20 HPAs	12,17	17,94	92,33
	*Somatório 20 HPAs p. seco	∑ 20 HPAs	65,08	98,41	560,25

<L.D. - menor limite detecção

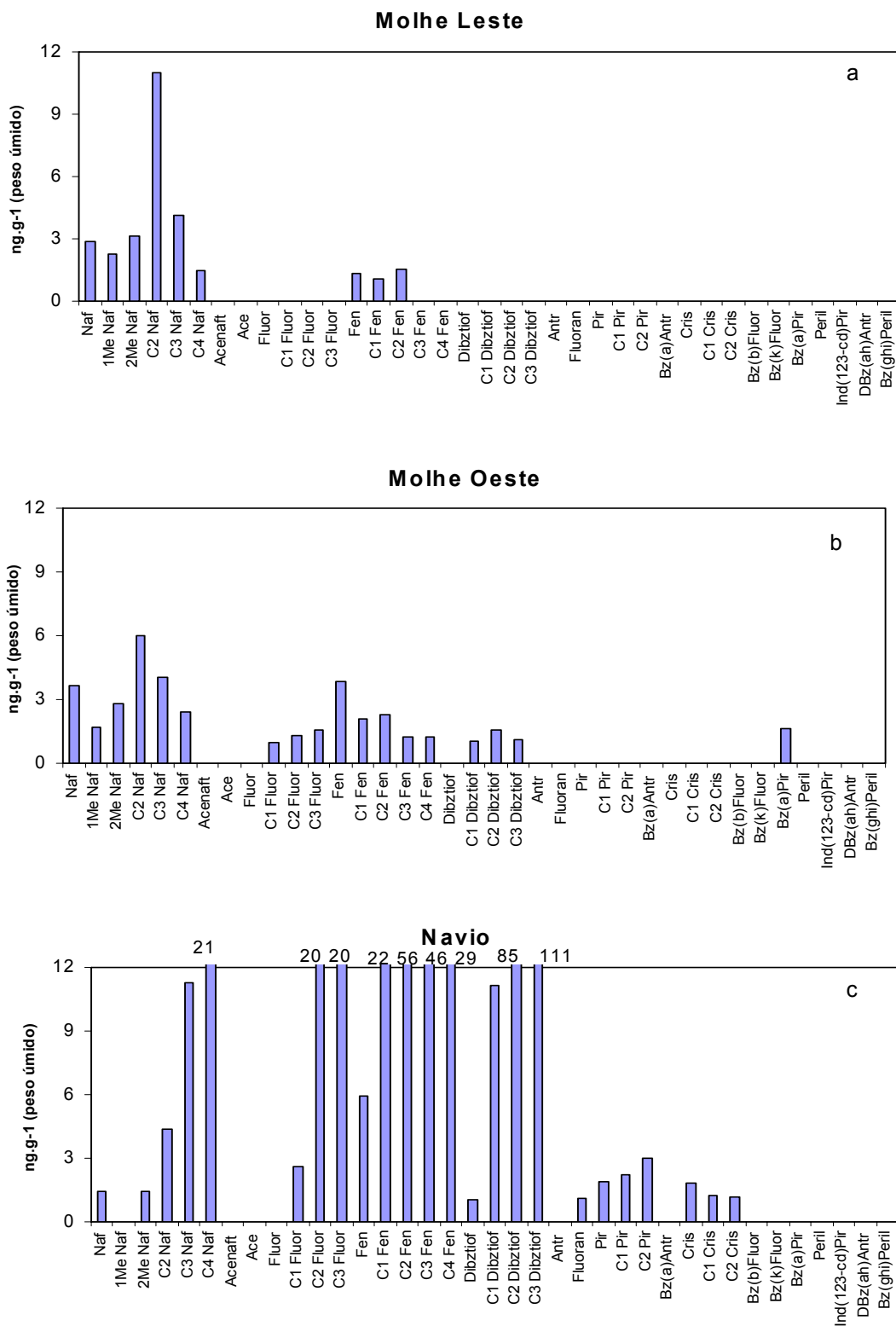


Figura 19 – Distribuição dos 37 HPAs individuais (18 originais + 19 metilados) em ng g⁻¹ (peso úmido) no Molhe Leste (a), Molhe Oeste (b) e Navio (c).

Em comparação com a bioacumulação de HPAs em moluscos bivalves de outros locais do mundo, os níveis mais baixos encontrados na desembocadura da Lagoa dos Patos para os HPAs (28,7-40,4 ng g⁻¹ peso úmido - Σ 37 HPAs; 65,1-98,4 ng g⁻¹ peso seco - Σ 20 HPAs) foram semelhantes aos encontrados em Inner Danish, Dinamarca (10-111 ng g⁻¹ peso úmido), local afastado de áreas altamente contaminadas (Granby & Spliid, 1995) e locais pouco contaminados do Mar Mediterrâneo (25-82 ng g⁻¹ peso seco) (Baumard *et al.*, 1998c) (Tabela 14).

A estação Navio apresentou nível intermediário (463 ng g⁻¹ peso úmido - Σ 37 HPAs; 560,3 ng g⁻¹ peso seco - Σ 20 HPAs), semelhante ao encontrado no Mar Mediterrâneo, Golfo de Nápoles, Itália (185-295 ng g⁻¹ peso úmido) (Cocchieri *et al.*, 1990), Baía Coos, EUA (55-650 ng g⁻¹ peso úmido) (Mix & Schaffer, 1983), Porto de Barcelona (336 ng g⁻¹ peso seco) e Porto de Vendres (337 ng g⁻¹ peso seco) (Baumard *et al.*, 1998c), áreas consideradas moderadamente contaminadas por HPAs (Tabela 14).

É importante salientar que os níveis encontrados na desembocadura da Lagoa dos Patos são bem mais baixos que os encontrados em Veneza na Itália (<100-26600 ng g⁻¹ peso seco), local reconhecido como dos mais contaminados do mundo (Wetzel & Van Vleet, 2004) (Tabela 14). São também mais baixos que aqueles encontrados no Mar Shoreham, Reino Unido (4,9-6450 ng g⁻¹ peso úmido) (Law *et al.*, 2002), Golfo do México, Estados Unidos (20-11800 ng g⁻¹ peso seco) (Jackson *et al.*, 1994) e Canal de São Sebastião, SP (180-1630 ng g⁻¹ peso seco) (Pereira, 2003) locais considerados bastante contaminados (Tabela 14).

Entretanto, os níveis de HPAs encontrados nos mexilhões *Perna perna* da desembocadura da Lagoa dos Patos estão abaixo dos níveis que causam efeitos tóxicos a biota, que estão em torno de 3000 ng g⁻¹ para exposição aguda

(Baumard *et al.*, 1998c).

Tabela 14- Concentrações de HPAs (ng g⁻¹ peso úmido e peso seco) encontradas em tecidos de moluscos bivalves coletados ao redor do mundo.

Organismo	Local de Coleta	Compostos HPAs	Concentrações (ng g ⁻¹ peso úmido)	Referências
<i>Perna perna</i>	Lagoa dos Patos, Brasil (1999)	∑37 HPAs (18 originais + 19 metilados)	28-463	Presente estudo
Mexilhões	Mar Shoreham, Reino Unido	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	4,9-6450	Law et al., (2002)
<i>Mytilus edulis</i>	Inner Danish, Dinamarca	∑14 HPAs (14 originais)	10-111	Granby & Spliid, (1995)
<i>Mytilus edulis</i>	Perth, Oeste da Austrália	∑11 HPAs (11 originais)	1-12	Burt & Ebell, (1995)
Moluscos	Mar Mediterrâneo, Itália	∑16 HPAs (16 originais)	185-295	Cocchieri et al., (1990)
<i>Mytilus edulis</i>	Sul do Mar Báltico	Não descrito	28-240	Law & AndrulicWicz, (1983)
<i>Mya arenaria</i>	Baía Coos, EUA	∑15 HPAs (15 originais)	55-650	Mix & Schaffer, (1983)
(ng g ⁻¹ peso seco)				
<i>Perna perna</i>	Lagoa dos Patos, Brasil (1999)	∑20 HPAs (16 originais + 4 metilados)	65-560	Presente estudo
<i>Perna viridis</i> <i>Mytilus edulis</i>	Costa Leste, China	∑24 HPAs (15 originais + 9 metilados)	456-3495	Fung et al., (2004)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Veneza, Itália (1995)	∑37 HPAs (13 originais + 24 metilados)	<100-9000	Wetzel & Van Vleet, (2004)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Veneza, Itália (1998)	∑37 HPAs (13 originais + 24 metilados)	<100-26600	Wetzel & Van Vleet, (2004)
<i>Perna perna</i>	Canal de São Sebastião, Brasil	∑24 HPAs (22 originais + 2 metilados)	180-1630	Pereira, (2003)
<i>Perna perna</i>	Rio de Janeiro, Brasil	∑20 HPAs (15 originais + 5 metilados)	22-116	Taniguchi ,(2001)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mar Mediterrâneo, Espanha e França (1996)	∑18 HPAs (18 originais)	25-82	Baumard et al., (1998c)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Porto de Vendres, França (1996)	∑18 HPAs (18 originais)	337	Baumard et al., (1998c)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Porto de Barcelona, Espanha (1996)	∑18 HPAs (18 originais)	336	Baumard et al., (1998c)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Baía de Arcachon, França (1994 e 1995)	∑18 HPAs (18 originais)	280-480	Baumard et al., (1998a)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Riviera Francesa, Córsega e Sardenha, Oeste do Mar Mediterrâneo	∑15 HPAs (15 originais)	25-390	Baumard et al., (1998b)
<i>Crassostrea virginica</i>	Golfo do México, Estados Unidos (1986)	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	20-11800	Jackson et al., (1994)
<i>Crassostrea virginica</i>	Golfo do México, Estados Unidos (1987)	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	20-4310	Jackson et al., (1994)
<i>Crassostrea virginica</i>	Golfo do México, Estados Unidos (1988)	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	20-4750	Jackson et al., (1994)
<i>Crassostrea virginica</i>	Golfo do México, Estados Unidos (1989)	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	20-8900	Jackson et al., (1994)
<i>Crassostrea virginica</i>	Golfo do México, Estados Unidos (1990)	∑18 HPAs (14 originais + 4 metilados)	20-1680	Jackson et al., (1994)

6.3.4 Comparação com o *International Mussel Watch* (IMW 92)

Com a finalidade de avaliar a evolução da contaminação por HPAs na região da desembocadura da Lagoa dos Patos em relação aos resultados obtidos em 1992 pelo *International Mussel Watch* (IMW 92), foi utilizado o somatório de 20 HPAs (Naftaleno, 1Metil Naftaleno, 2Metil Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, C1 Fenantreno, C2 Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo (a) Antraceno, Criseno, Benzo (b) Fluoranteno, Benzo (k) Fluoranteno, Benzo (a) Pireno, Indeno [1,2,3-cd] Pireno, Dibenzo [a,h] Antraceno, Benzo [g,h,i] Perileno) (Tabela 13). Os espécimes de *Perna perna* utilizados nesta comparação foram coletados sete anos após a amostragem realizada no programa IMW 92, o qual obteve mexilhões somente do Molhe Leste (Ponto 22) (Tabela 2; Figura 6).

Os valores do \sum 20 HPAs nos três pontos de coleta foram relativamente baixos a moderado variando entre 65,1 ng g⁻¹ peso seco (Molhe Leste), 98,4 ng g⁻¹ peso seco (Molhe Oeste) e 560,3 ng g⁻¹ peso seco (Navio) (Tabela 13). A amostra do Molhe Leste apresentou valor semelhante ao encontrado pelo IMW (44,6 ng g⁻¹ peso seco), sendo que a diferença encontrada entre os dois períodos não é significativa visto que está baseado em uma única análise (Tabela 15 e Figura 20) . Era esperado um aumento dos aportes de HPAs com o crescimento da cidade de Rio Grande e de seu porto, mas este aumento não foi refletido nos níveis do Molhe Leste em razão do menor contato com a água de drenagem da Lagoa dos Patos.

Por outro lado, o Molhe Oeste e Navio apresentaram valores levemente e sensivelmente maiores, respectivamente, aos encontrados pelo IMW 92 (Figura

20) (Sericano *et al.*, 1995). Como já mencionado anteriormente, isso pode ser explicado pela maior influência das águas drenadas pela Lagoa dos Patos que, em razão das condições oceanográficas dominantes na região, tomam uma direção sul ao deixar a desembocadura (Möller Jr. *et al.*, 2001).

O predomínio de compostos de baixo peso molecular de origem petrogênica (derivados de petróleo leves) nos mexilhões *Perna perna* coletados nos Molhes Leste, Oeste e Navio, que também foi confirmado nos sedimentos das estações Oceano 1, Oceano 2 e Navio (Item 6.1), já havia sido evidenciado nas amostras do IMW 92 (ver razão (4+5)/(2+3)anéis;Tabela 15) (Sericano *et al.*, 1995).

Tabela 15 – Concentrações médias (ng g⁻¹ peso seco) de HPAs em amostras de bivalves da costa brasileira coletadas pelo programa International Mussel Watch de 1992.

Local	Espécie	∑HPAs ^a	Razão (4+5)/(2+3) anéis
Bragança	<i>Mytella falcata</i>	-	-
São Luís	<i>Mytella guayanensis</i>	78,7	0,85
Fortaleza	<i>Mytella guayanensis</i>	86,0	0,98
Recife	<i>Mytella falcata</i>	681	0,95
Lagoa de Mundaú	<i>Mytella falcata</i>	-	-
Salvador	<i>Anomalocardia brasiliiana</i>	676	3,5
Vitória	<i>Perna perna</i>	-	-
Cabo Frio	<i>Perna perna</i>	56,5	0,39
Baía de Guanabara	<i>Perna perna</i>	795	0,77
Baía de Santos	<i>Perna perna</i>	456	0,73
Baía de Paranaguá	<i>Mytella falcata</i>	-	-
Lagoa dos Patos	<i>Perna perna</i>	44,6	0,62

^a Dados fornecidos pelo Dr. Jose Sericano do Geochemical and Environmental Research Group, College of Geosciences and Maritime Studies, Texas A & M University, Texas, EUA.

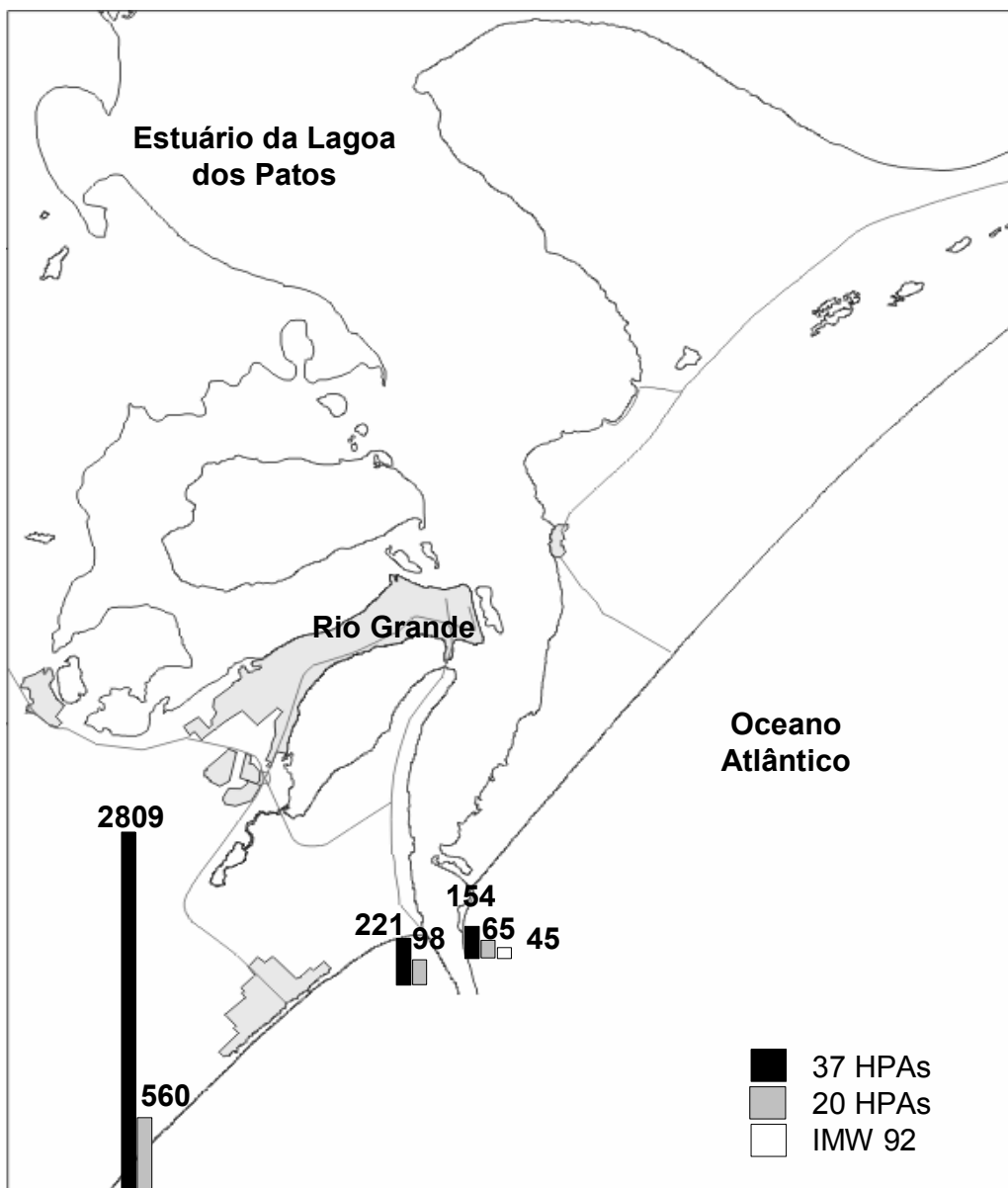


Figura 20 - Comparação das concentrações dos $\Sigma 37$ HPAs, $\Sigma 20$ HPAs (presente estudo) e $\Sigma 18$ HPAs (IMW 92) (ng g^{-1} peso seco) para os mexilhões *Perna Perna* da desembocadura da Lagoa dos Patos e costa adjacente.

A Tabela 16 sintetiza as informações obtidas pelos diversos parâmetros analisados, sendo concluído que: as estações localizadas associadas a atividades antropogênicas, especialmente no entorno da cidade de Rio Grande, apresentaram concentrações consideráveis de hidrocarbonetos de origem antropogênica, enquanto que as estações afastadas das fontes diretas de contaminação apresentaram predomínio de hidrocarbonetos de origem biogênica.

Tabela 16 – Tabela comparativa dos resultados dos 28 pontos de amostragem de sedimentos e mexilhões *Perna perna*.

#	Estação	Gran.	COT mg g ⁻¹	HC Totais µg g ⁻¹	Alif. Totais µg g ⁻¹	n-alcanos µg g ⁻¹	MCNR /CR	Impar /Par	Pr/Fit	C17/Pr C18/Fit	Terpanos ng g ⁻¹	Hopanos ng g ⁻¹	Esteranos Diesteranos ng g ⁻¹	LABs ng g ⁻¹	Σ24HPAs Sedimento ng g ⁻¹	Σ37 HPAs Mexilhões ng g ⁻¹	Evidências
1	Rio Jacuí	Silte	14,17	16,61	16,58	4,78 Terrígeno	3,16	5,56 Biog.	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte crônico e recente de óleo e biogênico terrestre.
2	Porto Alegre	Silte	19,97	51,58	51,56	14,92 Terrígeno, algal e óleo	2,73	5,92 Biog.	1,01 óleo	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte crônico e recente de óleo e biogênico terrestre.
3	Saída Rio Camaquã	Silte	5,42	4,98	4,98	1,67 Terrígeno	2,23	3,29 Biog.	1,06 óleo	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico e antrópico.
4	Sítia Curva	Silte	9,96	6,42	6,40	2,93 Terrígeno e óleo	1,27	3,68 Biog.	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico e antrópico.
5	Ilha das Pombas (Controle)	Areia	2,80	-	1,05	0,67 Terrígeno e algal	1,60	5,80 Biog.	3,85 Biog.	>1 Óleo recente	ND	17,82	ND	3,23	40,8 Baixo	NA	Aporte biogênico terrestre e algal.
6	Esgoto Rua Acre	Areia	4,58	8,40	8,40	5,27 Terrígeno e algal	0,88	3,92 Biog.	16,45 Biog.	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico terrestre, algal e antrópico.
7	late Clube de RG	Areia	5,20	-	3,52	0,94 Terrígeno, algal e óleo	3,75	1,74 óleo	0,75 óleo	>1 Óleo recente <1 Óleo degradado	46,20	558,59	ND	ND	1392,8 Médio	NA	Aporte crônico e recente e biogênico.
8	Saída late Clube de RG	Areia	2,56	7,59	7,58	0,89 Terrígeno, algal e óleo	6,09	3,10 Biog.	1,21 óleo	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico terrestre e algal e antrópico.
9	Mercado Municipal	Areia	12,10	-	8,68	1,88 Terrígeno, algal e óleo	4,62	1,77 óleo	0,74 óleo	>1 Óleo recente <1 Óleo degradado	NA	NA	NA	NA	1200,3 Médio	NA	Aporte crônico e recente e biogênico.
10	Posto Náutico	Areia	14,30	-	75,03	7,53 Óleo	9,96	1,09 óleo	0,87 óleo	<1 Óleo degradado	ND	869,58	30,88 18,56	ND	8922,2 Alto	NA	Aporte crônico e recente.
11	Defronte Posto Náutico	Areia	0,88	6,04	6,04	0,13 Terrígeno e algal	11,24	5,28 Biog.	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico terrestre e algal.
12	Junção Canais	Areia	4,13	11,98	11,98	1,37 Terrígeno e algal	8,06	3,14 Biog.	<LD	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Aporte biogênico e antrópico.
13	Indústria Fert.	Areia	6,10	-	32,23	4,09 Óleo	7,88	0,93 óleo	0,53	<1 Óleo degradado	NA	NA	NA	NA	1057,6 Médio	NA	Aporte crônico e recente.
14	Esgoto Municipal	Areia	7,90	-	129,58	2,46 Óleo	52,68	1,38 óleo	0,95 óleo	>1 Óleo recente <1 Óleo degradado	281,80	4307,4	203,19	1601,9	222,6 Baixo	NA	Aporte crônico e recente, e biogênico.

<LD - Menor que o Limite de Detecção.

NA - Não Analisado.

ND – Não Detectado

Gran. – Granulometria

Biog. - Biogênico

Tabela 16 (cont.) – Tabela comparativa dos resultados dos 28 pontos de amostragem de sedimentos e mexilhões *Perna perna*.

#	Estação	Gran.	COT mg g ⁻¹	HC Totais µg g ⁻¹	Alif. Totais µg g ⁻¹	n-alcenos µg g ⁻¹	MCNR /CR	Impar /Par	Pr/Fit	C17/Pr C18/Fit	Terpanos ng g ⁻¹	Hopanos ng g ⁻¹	Esteranos Diesteranos ng g ⁻¹	LABs ng g ⁻¹	Σ24HPAs Sedimento ng g ⁻¹	Σ37 HPAs Mexilhões ng g ⁻¹	Evidências
15	Distr. Comb.	Areia	7,10	-	21,71	2,03 Óleo e algal	10,70	1,86 óleo	0,53	>1 Óleo recente <1 Óleo degradado	ND	536,91	19,89 11,39	34,93	11792,47 Alto		Aporte crônico e recente.
16	Refinaria Petróleo	Argila	17,60	-	18,89	1,48 Óleo e algal	12,76	1,28 óleo	0,78 óleo	>1 Óleo recente <1 Óleo degradado	ND	2025,02	21,01 39,40	482,65	4440,04 Alto		Aporte crônico e recente.
17	Saco da Mangueira	Areia	1,30	-	1,30	0,22 Terrígeno	5,91	3,27 Biog.	5,78 Biog.	>1 Óleo recente	ND	31,61	ND	ND	193,58		Aporte biogênico terrestre.
18	Terminal Óleo 97	Areia	11,90	-	2,43	1,35 Terrígeno	1,80	4,92 Biog.	2,63 Biog.	<1 Óleo degradado	ND	249,25	ND	3,50	58,31		Aporte biogênico terrestre.
19	Terminal Óleo 98	Areia	2,47	10,24	10,23	0,84 Terrígeno	8,50	3,37 Biog.	0,64	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA		Aporte biogênico terrestre.
20	Barra Oeste	Areia	1,75	4,42	4,40	0,05 Terrígeno	16,91	14,87 Biog.	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA		Muito Baixo
21	Barra Leste	Areia	0,81	4,22	4,22	0,12	10,41	1,60 óleo	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA		Muito Baixo
22	Molhe Leste	Areia	1,21	1,44	1,44	0,05	3,18	0,96 óleo	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	28,73	Baixo nível de HPAs nos mexilhões.
23	Molhe Oeste	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	40,37	Baixo nível de HPAs nos mexilhões.
24	Oceano 1	Silte	13,68	31,25	31,21	6,46 Terrígeno, algal e óleo	4,36	3,88 Biog.	<LD	<1 Óleo degradado	NA	NA	NA	NA	NA		Aporte crônico e recente de óleo e biogênico terrestre.
25	Oceano 2	Silte	12,43	22,30	22,30	4,74 Terrígeno, algal e óleo	3,63	3,73 Biog.	3,88 Biog.	>1 Óleo recente	NA	NA	NA	NA	NA		Aporte crônico e recente de óleo e biogênico terrestre.
26	Oceano 3	Silte	12,64	0,75	0,75	0,71 Terrígeno e algal	<LD	4,75 Biog.	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA		Aporte biogênico terrestre e algal.
27	Navio	Areia	4,57	3,91	3,91	1,28 Óleo	2,93	1,02 óleo	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA	462,90	Aporte recente de óleo, nível médio de HPAs nos mexilhões.
28	Farol 98	Areia	0,4	7,36	7,35	0,01	39,13	1,22 óleo	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA		Muito Baixo
28	Farol 99	Areia	0,68	0,12	0,12	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	NA	NA	NA	NA	NA		Muito Baixo

<LD - Menor que o Limite de Detecção.

NA - Não Analisado.

ND – Não Detectado

Gran. – Granulometria

Biog. - Biogênico

7 CONCLUSÕES

- ◆ Os níveis de hidrocarbonetos totais encontrados nos sedimentos da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente são mais altos que aqueles de ambientes prístinos (sem a interferência humana) sendo, porém, geralmente mais baixos que as concentrações informadas para áreas altamente contaminadas ao redor do mundo.
- ◆ Na Lagoa dos Patos e região costeira adjacente houve a predominância de hidrocarbonetos alifáticos de origem biogênica terrestre, representados pelas cadeias de carbono ímpares $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{33}$ e, em alguns casos, de algas ($n\text{-C}_{17}$). Apesar disso, a contaminação por petróleo e seus produtos derivados ($n\text{-C}_{14-35}$) foi identificada nos sedimentos sob a influência de efluentes domésticos e industriais e a atividades náuticas do entorno da cidade do Rio Grande, a aportes da cidade de Porto Alegre e a drenagem da Lagoa dos Patos.
- ◆ A análise dos biomarcadores de petróleo (terpanos, hopanos e esteranos) nos sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande indicou contaminação por petróleo e seus produtos derivados (crônica e recente) nas estações Esgoto Municipal da cidade de Rio Grande, Refinaria de Petróleo e Posto Náutico.
- ◆ A análise dos LABs nos sedimentos do entorno da cidade de Rio Grande indicou contaminação por efluentes domésticos nas estações Esgoto Municipal da cidade de Rio Grande, Refinaria de Petróleo e Distribuidora de Combustíveis.

- ◆ As mais altas concentrações de HPAs ($\Sigma 24$ compostos), encontradas nas estações Distribuidora de Combustíveis, Posto Náutico e Refinaria de Petróleo, são comparáveis a locais moderados a altamente contaminados ao redor do mundo. Uma mistura de HPAs de origem petrogênica e pirolítica está presente na maioria das estações, ocasionalmente com uma predominância petrogênica e, usualmente, com ambas assinaturas petrogênica e pirolítica.
- ◆ As concentrações de HPAs presentes nos mexilhões *Perna perna* foram baixas a moderadas com o predomínio de compostos de origem petrogênica. A comparação com um estudo realizado em 1992 (International Mussel Watch) indica que não houve um incremento nos níveis de contaminação para a região nos últimos anos.
- ◆ Assim, conclui-se que as estações Posto Náutico, Esgoto Municipal, Refinaria de Petróleo e Distribuidora de Combustíveis localizadas no entorno da cidade do Rio Grande estão expostas a atividades antropogênicas impactantes e, portanto, encontram-se bastante contaminadas por hidrocarbonetos de diferentes fontes antropogênicas.

8 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

- Em razão da evidente diversidade de fontes de hidrocarbonetos para o sistema da Lagoa dos Patos e costa adjacente, é necessária a realização de uma avaliação mais ampla e detalhada visando uma melhor identificação das fontes. Para tornar isso possível, uma malha amostral mais abrangente e melhor distribuída ao longo da Lagoa dos Patos deve ser feita para a obtenção das amostras de sedimentos e também água. As análises devem ser estendidas para outros grupos de marcadores geoquímicos orgânicos.
- Realizar um estudo sedimentológico com a finalidade de conhecer as áreas de deposição de sedimentos, a fim de possibilitar estudos do histórico da contaminação através de testemunhos de sedimentos.
- Ampliar a avaliação realizada com os moluscos bivalves, tanto espacial, quanto temporalmente, a fim de confirmar os resultados obtidos na costa adjacente à Lagoa dos Patos, incluindo também outros pontos da costa sul do Brasil e grupos de contaminantes ainda não contemplados (ex. LABs).
- A aplicação dos biomarcadores moleculares de petróleo para a identificação dos diferentes tipo de óleos e derivados utilizados no entorno da cidade de Rio Grande visando a comparação com os biomarcadores encontrados nos sedimentos. Isto também pode ser aplicado em outra área altamente urbanizada, com atividades portuárias, pólo petroquímico, refinaria de petróleo e grande parque industrial como a região metropolitana de Porto Alegre.

9 APÊNDICE – RESUMOS APRESENTADOS E ARTIGO PUBLICADO

RESUMOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Del Rosso, C. B.; Bicego, M. & Fillmann, G. Aplicação de marcadores moleculares para a identificação de fontes de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS, Brasil). Livro de Resumos do VI Congresso SETAC América Latina, Buenos Aires, Argentina, 2003. Pôster.

Del Rosso, C. B.; Bicego, M. & Fillmann, G. Uso de marcadores moleculares na identificação de fontes de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos da Lagoa dos Patos. Livro de Resumos do XI Encontro de Química da Região Sul, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS, 2003. Pôster.

Del Rosso, C. B.; Bicego, M. & Fillmann, G. O uso de marcadores moleculares no estudo da origem dos hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos da Lagoa dos Patos. Livro de Resumos da II Mostra da Produção Universitária, FURG – RS, 2003. Comunicação Oral.

Del Rosso, C.B.; Francioni, E. & Fillmann, G Bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em mexilhões *Perna perna* da costa adjacente à desembocadura da Lagoa dos Patos (RS, BRASIL). Livro de Resumos do VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis – SC, 2004. Pôster.

ARTIGO PUBLICADO

Medeiros, P.M., Bicego, M.C., Castelao, R.M., Del Rosso, C., Fillmann, G. & Zamboni, A.J. (2005). Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International* **31**, 77-87.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aboul-Kassim, T.A.T. & Simoneit, B.R.T. (1995). Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical-analyses in the Eastern harbor of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin* **30**, 63-73.
- Aboul-Kassim, T.A.T. & Simoneit, B.R.T. (1996). Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt .1. Aliphatic hydrocarbons - Characterization and sources. *Marine Chemistry* **54**, 135-158.
- Albaigés, J. (1980). Fingerprinting petroleum pollutants in the Mediterranean Sea. In: J. Albaigés (eds.), Analytical techniques in environmental chemistry. *Pergamon Press*, Oxford. pp. 69-81.
- Aquino Neto, F.R.T.J.M., Restle, A., Connan, J. & Albrecht, P. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: M.W.C.pp.pp. Bjoroy (eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981. *Chichester*, Wiley. pp. 676-695.
- 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 de Mestrado, Universidade de São Paulo, 100 p.
- Baisch, P., Asmus, H., and Jouanneau, J. (1989). Chemical composition of sediments from the Patos Lagoon (Brazil). Proceedings of International Symposium on Geochemical Exploration, Brazil. pp. 11-20.
- Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P. (1998a). PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and Biomonitoring with Caged Organisms. *Marine Pollution Bulletin* **36**, 577-586.
- Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P. (1998b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* **17**, 765-776.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T. & Bellocq, J. (1998c). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **47**, 77-90.
- Baumgarten, M.G.Z., Niencheski, L.F. & Kuroshima, K. (1995). Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio Grande (RS): nutrientes e detergente dissolvidos. *Atlântica* **17**.
- Baumgarten, M.G.Z., Aznar, C.E., Rocha, J.M., Almeida, M.T. & Kinas, P.G. (1998). Contaminação química das águas receptoras do principal efluente doméstico da cidade do Rio Grande (RS). *Atlântica* **20**, 35-54.
- Baumgarten, M.G.Z., Niencheski, L.F.H. & Veeck, L. (2001). Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS-Brasil). *Atlântica* **23**, 101-116.
- Bayona, J.M., Albaigés, J.S.A.M. & Grifoll, M. (1986). Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures. *Chemosphere* **15**, 595-598.

- Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J. & Garrigues, P. (1997). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 298-305.
- Bieger, T., Hellou, J. & Abrajano Jr, T.A. (1996). Petroleum Biomarkers as Tracers of Lubricating Oil Contamination. *Marine Pollution Bulletin* **32**, 270-274.
- Bícego, M.C. (1988). Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 156 p.
- Bouloubassi, I. (1990). Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, 344 p.
- Bouloubassi, I., Fillaux, J. & Saliot, A. (2001). Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1335-1346.
- Bouloubassi, I. & Saliot, A. (1993a). Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry* **42**, 127-143.
- Bouloubassi, I. & Saliot, A. (1993b). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* **16**, 145-161.
- Broman, D., Colmsjo, A., Ganning, B., Naf, C., Zebuhr, Y. & Ostman, C. (1987). 'Fingerprinting' petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin* **18**, 380-388.
- Burt, J.S. & Ebell, G.F. (1995). Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin* **30**, 723-732.
- Chaloux, N., Takada, H. & Bayona, J.M. (1995). Molecular markers in Tokyo bay sediments: sources and distribution. *Marine Environmental Research* **40**, 77-92.
- Clark, R.B. (2001). Marine pollution. *Oxford University Press*, Oxford, UK. 237 p.
- Cocchieri, R.A., Arnese, A. & Minicucci, A.M. (1990). Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from Italian central Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin* **21**, 15-18.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M. & Catoggio, J.A. (1989). Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* **23**, 888-894.
- Commendatore, M.G. & Esteves, J.L. (2004). Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* **48**, 910-918.
- Cordeiro, L.H. (2003). Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos do Estuário da Laguna dos Patos - RS. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal de Rio Grande, 118 p.

- Creaney, S., Allan, J., Cole, K.S., Fowler, M.G., Brooks, P.W., Osadetz, K.G., Macqueen, R.W., Snowdon, L.R. & Riediger, C.L. (1994). Petroleum generation and migration in the western Canada sedimentary basin. In: G. Mossop and I. Shetson (eds.), *Geological Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin. Canadian Society of Petroleum Geologists and Alberta Research Council, Calgary*. pp. 455-468.
- de Boer, J. & Law, R.J. (2003). Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* **1000**, 223-251.
- Diamond, N. (2001). Mainstreaming Gender, Population and Leadership into Coastal Management Programs, Summary of Women in Integrated Coastal and Leadership Development Workshop Proceedings.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science* **156**, 1322-1335.
- Farrington, J.W., Goldberg, E.D., Risebrough, R.W., Martin, J.H. & Bowen, V.T. (1983). U.S. "Mussel Watch" 1976-1978: An overview of the trace-metal, DDE, PCB, hydrocarbon and artificial radionuclide data. *Environmental Science and Technology* **17**, 490-496.
- Farrington, J.W. & Tripp, B.W. (1977). Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **41**, 1627-1641.
- Fernandes, E.H.L., Dyer, K.R., Moller, O.O. & Niencheski, L.F.H. (2002). The Patos Lagoon hydrodynamics during an El Niño event (1998). *Continental Shelf Research* **22**, 1699-1713.
- Figueiredo, L.H.M. (1999). Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 149 p.
- Fillmann, G. (2005). Parte 3 - Determinação de Microcontaminantes Orgânicos. Protocolo de Análises 60 p.
- Fung, C.N., Lam, J.C.W., Zheng, G.J., Connell, D.W., Monirith, I., Tanabe, S., Richardson, B.J. & Lam, P.K.S. (2004). Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution* **127**, 203-216.
- 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 de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 100 p.
- Garrigues, P., Budzinski, H., Manitz, M.P. & Wise, S.A. (1995). Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments - a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution. *Polycyclic Aromatic Compounds* **7**, 275-284.
- Gassmann, G. (1981). Chromatographic separation of diastereomeric isoprenoids for the identification of fossil oil contamination. *Marine Pollution Bulletin* **12**, 78-84.
- Gilfillan, E.S. (1975). Decrease of net carbon flux in two species of mussels caused by extracts of crude oil. *Marine Biology* **29**, 53-28.

- Gogou, A., Bouloubassi, I. & 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.
- Gough, M.A. & Rowland, S.J. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* **344**, 648-650.
- Granby, K. & Spliid, N.H. (1995). Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the belts and their relation to condition indices. *Marine Pollution Bulletin* **30**, 74-82.
- Grimalt, J.O., Torras, E. & Albaiges, J. (1988). Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage. *Organic Geochemistry* **13**, 741-746.
- Hermanns, L. (2004). Diagnóstico da Contaminação por Organoclorados na Lagoa dos Patos e Costa Adjacente. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 87 p.
- Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J.C., Wong, Y.S. & Wan, T.S.M. (1995). Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 229-236.
- Jackson, T.J., Wade, T.L., McDonald, T.J., Wilkinson, D.L. & Brooks, J.M. (1994). Polynuclear aromatic hydrocarbon contaminants in oysters from the Gulf of Mexico (1986-1990). *Environmental Pollution* **83**, 291-298.
- Johnston, E.P. & Baumann, P.C. (1989). Analysis of fish bile with HPLC/fluorescence to determine environmental exposure to benzo(a)pyrene. *Hydrobiologia* **188**, 561-566.
- Kennish, M.J. (1992). Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. *CRC Press*, Boca Raton, Florida, USA. 494 p.
- Kennish, M.J. (1997). Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. *CRC Press*, Boca Raton, Florida, USA. 524 p.
- Kowalska, M., Guler, H. & Cocke, D.L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of The Total Environment* **141**, 223-240.
- Lanças, F.M. (1993). Cromatografia em Fase Gasosa. *Suprema Gráfica e Editora*, 254 p.
- Law, R. & Andrulowicz, E. (1983). Hydrocarbons in water, sediment and mussels from the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **14**, 289-293.
- Law, R.J. & 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., Kelly, C.A., Baker, K.L., Langford, K.H. & Bartlett, T. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, mussels and crustacea around a former gasworks site in Shoreham-by-Sea, UK. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 903-911.
- Le Dréau, Y., Gilbert, F., Doumenq, P., Asia, L., Bertrand, J.C. & Mille, G. (1997). The use of hopanes to track in situ variations in petroleum composition in surface sediments. *Chemosphere* **34**, 1663-1672.

- Lenihan, H.S., Oliver, J.S., Oakden, J.M. & Stephenson, M.D. (1990). Intense and localized benthic marine pollution around McMurdo station, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* **21**, 422-430.
- 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 de Doutorado, Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-RJ, 167 p.
- Lipiattou, E. & Saliot, A. (1991). Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and Western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* **22**, 297-304.
- Mann, T. (1991). Die Entwicklung der Abwassertechnik und die Wasserreinigung. *Chemie in unsere Zeit* **2**, 87-95.
- Mazurek, M.A. & Simoneit, B.R.T. (1984). Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote rural and urban areas. In: L.H. Keith (eds.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air. *Ann Arbor Science*, Butterworth, Boston. pp. 353-370.
- Medeiros, P.M. (2000). Avaliação da Origem de Hidrocarbonetos em Sedimentos Marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 102 p.
- Medeiros, P.M., Bicego, M.C., Castela, R.M., Del Rosso, C., Fillmann, G. & Zamboni, A.J. (2005). Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International* **31**, 77-87.
- Medeiros, P.M. & Bicego, M.C. (2004a). Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP--Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 761-769.
- Medeiros, P.M. & Bicego, M.C. (2004b). Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. Sao Sebastiao, SP--Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **49**, 892-899.
- Mello, M.R., Soldan, A.L. & Brüning, M.R. de A. Fundamentos da química orgânica essenciais para a geoquímica do petróleo. *Geoquímica do Petróleo - Cenes - Petrobrás*, 1-14. 1984.
Ref Type: Journal (Full)
- Meniconi, M.F., Gabardo, I.T., Carneiro, M.E.R., Barbanti, S.M., Cruz da Silva, G. & Massone, C.G. (2002). Brazilian Oil Spills Chemical Characterization - Case Studies. *Environmental Forensics* **3**, 303-321.
- Meyers, P.A. (1976). Sediments - sources or sinks of petroleum hydrocarbons? American Institute of Biological Sciences, Proceedings, symposium on sources, effects and sinks hydrocarbons in the marine environment. pp. 310-324.
- Meyers, P.A. & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* **20**, 867-900.
- Mirlean, N., Andrus, V.E. & Baisch, P. (2003a). Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 331-334.

- Mirlean, N., Andrus, V.E., Baisch, P., Griep, G. & Casartelli, M.R. (2003b). Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **46**, 1480-1484.
- Mirlean, N., Cavalcanti, R., and Baisch, P. (1999). Mercury concentrations in the sediments of the Patos Lagoon Estuary. In. Tropical Countries, Niterói, Proceedings of the 3rd International Symposium on Environmental Geochemistry. pp. 23-24.
- Mix, M.C. & Schaffer, R.L. (1983). Concentrations of unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in softshell clams from Coos Bay, Oregon, USA. *Marine Pollution Bulletin* **14**, 94-97.
- Möller Jr., O.O., Castaing, P., Salomon, J.C. & Lazure, P. (2001). The influence of local and non-local forcing effects on the subtidal circulation of Patos Lagoon. *Estuaries* **24**, 297-311.
- Munoz, D., Guiliano, M., Doumenq, P., Jacquot, F., Scherrer, P. & Mille, G. (1997). Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (Guadeloupe). *Marine Pollution Bulletin* **34**, 868-874.
- Myers, D. (1992). Surfactant Science and Technology. VCH, New York. N.Y. U.S.A.
- Neff, J.M. (1979). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Applied Science*, London, UK. 262 p.
- Niencheski, L.F., Windom, H.L. & Smith, R. (1994). Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin* **28**, 96-102.
- Nishigima, F.N. (1999). Aplicação da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho (HPLC) na Purificação e Separação de Hidrocarbonetos de Sedimentos das Regiões de Santos e Cananéia - São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 89 p.
- Nishigima, F.N., Weber, R.R. & Bicego, M.C. (2001). Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananeia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 1064-1072.
- NRC (1985). NRC (National Research Council) 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. 265 p.
- Odum, E.P. (1974). Fundamentals of Ecology. *W. B. Saunders*, Philadelphia. 927 p.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M. (1979). The hopanoids. Paleochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* **51**, 709-729.
- Pereira, C.D.S. (2003). Utilização de Biomarcadores como Indicadores de Efeito e Exposição a Contaminantes em Mexilhões da Espécie *Perna perna* (Linnaeus, 1758) Provenientes do Canal de São Sebastião, SP. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 76 p.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. (1993). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. *Prentice-Hall International*, New Jersey, USA. 363 p.

- Philips, D.J. (1978). Use of biological indicator organisms to quantitate organochlorine pollutants in aquatic environments - a review. *Environmental Pollution* **16**, 197-229.
- Philp, R.P. (1985). Fossil fuel biomarkers. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. New York. 292 p.
- Philp, R.P. (1993). Oil-oil and oil-source rock correlations: techniques. In: M.H. Engel and S.A. Macko (eds.), *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York. N.Y. pp. 445-460.
- Raymundo, C.C. & Preston, M.R. (1992). The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea. *Marine Pollution Bulletin* **24**, 138-146.
- Readman, J.W., Bartocci, J., Tolosa, I., Fowler, S.W., Oregioni, B. & Abdulraheem, M.Y. (1996). Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war related oil spills. *Marine Pollution Bulletin* **32**, 493-498.
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C. & 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. & Rhead, M.M. (1984). The physicochemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **319**, 126-131.
- Readman, J.W., Preston, M.R. & Mantoura, R.F.C. (1986). An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Marine Pollution Bulletin* **17**, 298-308.
- Rocha, J.C., Rosa, A.H. & Cardoso, A.A. (2004). *Introdução à Química Ambiental*. Bookman Companhia Editora é uma Divisão da Artmed Editora S.A., Porto Alegre. 154 p.
- Seeliger, U., Odebrech, C., and Castello, J.P. (1997). *Subtropical convergence environments - The coast and sea in the Southwestern Atlantic*. Springer Verlag, Berlin. p. -308.
- Sericano, J.L. (1988). Quantitative Determination of Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography/Electron Capture Detection. Geochemical and Environmental Research Group, Standard Operating Procedures 21 p.
- Sericano, J.L., Wade, T.L., Jackson, T.J., Brooks, J.M., Tripp, B.W., Farrington, J.W., Mee, L.D., Readmann, J.W., Villeneuve, J.-P. & Goldberg, E.D. (1995). Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 214-225.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J. & Albaiges, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea - occurrence and origin. *Atmospheric Environment* **21**, 2247-2259.
- Simoneit, B.R.T. (1978). Organic chemistry of marine sediments. In: R. Chester and J.P. Riley (eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, New York. pp. 233-311.

- Soclo, H. (1986). Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments marins récents, identification des sources. Ph.D. Thesis, University Bourdeaux I, Bourdeaux, France, 158 p.
- Steinhauer, M.S. & 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.
- Suguo, K. (1973). Introdução à Sedimentologia. *Blucher/Edusp*, São Paulo. 317 p.
- Takada, H., Ishiwatari, R. & Oruga, N. (1992). Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzene-sulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuarine Coastal Shelf Science* **35**, 141-156.
- Tanabe, S. & Tatsukawa, R. (1991). Persistent organochlorine in marine mammals. In: K.C. Jones (eds.), *Organic contaminants in the environment: environmental pathways & effects*. Elsevier Science Publishing LTD, London and New York. pp. 275-289.
- Taniguchi, S. (2001). Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 160 p.
- Tsutsumi, S., Yamaguchi, Y., Nishida, I., Akiyama, K.I., Zakaria, M.P. & Takada, H. (2002). Alkylbenzenes in mussels from South and South East Asian coasts as a molecular tool to assess sewage impact. *Marine Pollution Bulletin* **45**, 325-331.
- UNEP/IOC/IAEA (1992). Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies No 20 UNEP, Monaco, 75 p.
- Venkatesan, M.I. (1988). Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - A review. *Marine Chemistry* **25**, 1-27.
- Verardo, D.J., Froelich, P.N. & McIntyre, A. (1990). Determination of organic Carbon and Nitrogen in Marine sediments using The Carlo Erba NA 1500 Analyser. *Deep-Sea Research* **37**, 157-164.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr & H.J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of The Total Environment* **112**, 203-219.
- Wakeham, S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry* **53**, 187-205.
- Wang, Z., Fingas, M. & Page, D.S. (1999). Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* **843**, 369-411.
- Weber, R.R. (1992). Sistemas costeiros e oceânicos. *Química Nova* **15**, 137-143.
- Wetzel, D.L. & Van Vleet, E.S. (2004). Accumulation and distribution of petroleum hydrocarbons found in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in the canals of Venice, Italy. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 927-936.
- Witt, G. (1995). Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 237-248.

- Yim, U.H., Oh, J.R., Hong, S.H., Lee, S.H., Shim, W.J. & Shim, J.H. (2002). Identification of PAHs Sources in Bivalves and Sediments 5 Years After the Sea Prince Oil Spill in Korea. *Environmental Forensics* **3**, 357-366.
- Yunker, M.B., Backus, S.M., Graf Pannatier, E., Jeffries, D.S. & Macdonald, R.W. (2002a). Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, 1-31.
- Yunker, M.B. & Macdonald, R.W. (2003). Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* **34**, 1525-1541.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. & Sylvestre, S. (2002b). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* **33**, 489-515.
- Zamboni, A.J. (2000). Caracterização ecotoxicológica do estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio grande, RS: fundamentos e técnicas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 185 p.
- Zeng, E.Y., Khan, A.R. & Tran, K. (1997). Organic pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. 3. Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials. *Environmental Toxicology Chemistry* **16**, 196-201.