UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MANUELA ZEGLIN CAMARGO

EFEITOS DA POLUIÇÃO POR HIDROCARBONETOS NA ESTRUTURA DAS ASSOCIAÇÕES MACROBÊNTICAS DAS BAÍAS DA GUANABARA-RJ E LARANJEIRAS-PR

PONTAL DO PARANÁ

MANUELA ZEGLIN CAMARGO

EFEITOS DA POLUIÇÃO POR HIDROCARBONETOS NA ESTRUTURA DAS ASSOCIAÇÕES MACROBÊNTICAS DAS BAÍAS DA GUANABARA-RJ E LARANJEIRAS-PR

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Garcia de Camargo

PONTAL DO PARANÁ

CATALOGAÇÃO NA FONTE: UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar Liliam Maria Orquiza - CRB-9/712

Camargo, Manuela Zeglin

C172e Efeitos da poluição por hidrocarbonetos na estrutura das associações macrobênticas das baías da Guanabara-RJ e Laranjeiras-PR. / Manuela Zeglin Camargo. – Pontal do Paraná, 2014.

39 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Garcia de Camargo.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. HPAs. 2. Hidrocarbonetos alifáticos. 3. Análise multivariada. I. Título. II. Camargo, Maurício Garcia de. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 547.01



CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS COSTEIROS E OCEÂNICOS

Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR Avn. Beira-mar, s/nº - Pontal do Sul – Pontal do Paraná – Paraná - Brasil Tel. (41) 3511-8644 - Fax (41) 3511-8648 - www.cem.ufpr.br - E-mail: pgsisco@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

Manuela Zeglin Camargo

Efeitos da poluição por hidrocarbonetos na estrutura das associações macrobênticas das baias da Guanabara -RJ e Laranjeiras - PR

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre(a) em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Maure

Dr(a). Maurício Garcia de Camargo Orientador(a) e Presidente(a)

Dr(a). Paulo da Cunha Lana - UFPR Membro Examinador(a)

Dr(a). Paulo Cesar de Paiva - UFRJ Membro Examinador(a)

Pontal do Paraná, 21/03/2014.

1	AGRADECIMENTOS
2	
3	Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Garcia de Camargo, por ter me recebido de
4	braços abertos no seu laborátorio e sempre ter acreditado e feito de tudo para que este
5	trabalho desse certo.
6	Ao Leonardo Sandrini-Neto, que foi praticamente um co-orientador, parceiro nas
7	coletas e responsável pela idealização do trabalho. Foi peça fundamental nestes dois anos e
8	sem ele, provavelmente, o trabalho não teria se concretizado. Sem contar a grande amizade
9	de todos os momentos que vou levar pra sempre. Muito obrigada mesmo, Léo. Sem você
10	eu não teria conseguido.
11	Aos membros da banca, Prof. Dr. Paulo César de Paiva e Prof. Dr. Paulo da Cunha
12	Lana, pela disponibilidade em avaliar o trabalho. Especialmente ao professor Paulo Lana,
13	que esteve presente desde o ínicio da jornada, auxiliando nos momentos mais difíceis dessa
14	pós-graduação.
15	Ao Prof. Dr. Renato da Silva Carreira, que disponibilizou o seu laboratório para as
16	análises químicas e auxiliou na interpretação dos resultados, além de ajudar na coleta no
17	Rio de Janeiro.
18	Ao meu pai, Nestor Tomaz de Camargo, que mesmo não estando fisicamente por
19	aqui, sempre permanece ao meu lado.
20	À minha mãe, Maria Helena Zeglin, que me passou tantos ensinamentos e lições de
21	vida, fazendo eu me tornar a pessoa que sou hoje.
22	Á minha família, que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas, inclusive na
23	idéia louca de sair de casa e morar na praia. Que sempre se esforçou ao máximo para estar
24	por perto e poder ajudar em tudo que era preciso. Amo muito todos vocês.

25	À Ana Claudia, que sempre merece um agradecimento especial, por tudo que faz por
26	mim e representa na minha vida. Te amo muito.
27	Aos meus amigos queridos que estão distantes, Juliana, Thiago, Joelma, Je, Gui, Tay,
28	Yuri e Marília.
29	À turma 2012 do PGSISCO, que ajudaram a deixar esses dois anos muito mais
30	agradáveis.
31	À Manu Santana e a Thais, grandes amigas que me aguentaram muito desde a
32	graduação e que vou levar pra sempre com muito carinho.
33	Aos colegas de laboratório, em especial a querida Fernanda Souza, que estava disposta
34	a ajudar a qualquer momento e me ajudou muito, desde me ensinar a triar, na identificação
35	e nos momentos de finalização da dissertação.
36	À Kalina, que me mostrou a direção a seguir na hora de discutir um assunto em que
37	você não tem muita familiaridade.
38	E, por fim, ao CNPq pelos dois anos de bolsa concedidos e à UFPR pela oportunidade
39	de formação.
40	
41	
42	
43	
44	
45	
46	
47	
49	
50	

RESUMO

53	Concentrações de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos (HPAs)) foram comparadas entre
54	as Baías da Guanabara – RJ (GUA) e Laranjeiras – PR (LAR), através de um delineamento
55	amostral hierárquico com diferentes escalas espaciais, e relacionadas com a estrutura das
56	associações macrobênticas locais. LAR não apresentou contaminação orgânica e GUA
57	evidenciou contaminação para ambos compostos, principalmente no setor intermediário.
58	Número de táxons e diversidade de Shannon-Weaver foram significativamente maiores em
59	LAR, enquanto número total de indivíduos foi maior em GUA, especialmente pela alta
60	abundância do gastrópode Heleobia australis que representou 91% do total. Uma análise
61	canônica de coordenadas principais (CAP) foi utilizada para modelar a relação entre a
62	estrutura das associações macrofaunais com as concentrações de HPAs, obtendo um índice de
63	correlação canônica de 95% e mostrando que esses compostos agem como fatores
64	estruturadores da distribuição da macrofauna bêntica.
65	
66	
67	
68	
69	
70	
71	
72	
73	
74	
75	
76	

7	7

ABSTRACT

/8	
79	Hydrocarbon concentrations (aliphatic and aromatic (PAHs)) were compared between
80	Guanabara – RJ (GUA) and Laranjeiras – PR (LAR) Bays, using a hierarchical desing nested
81	with different special scales, and related to the structure of local macrobenthic association.
82	LAR showed no organic contamination and GUA showed for both compounds, mainly in the
83	intermediary sector. Number of taxa and Shannon-Weaver diversity were significantly higher
84	in LAR, while total number of individual was higher in GUA, specially for the high
85	abundance of the gastropod Heleobia australis wich represented 91% of the total. A canonical
86	analysis of principal coordinates (CAP) was used to model the relation between the structure
87	of macrofaunal associations with the concentrations of PAHs, obtaining an index of canonical
88	correlation of 95% and showing that this compounds act as structuring factor in the
89	distribution of benthic macrofauna.
90	
91	
92	
93	
94	
95	
96	
97	
98	
99	
101	
102	

103	SUMÁRIO
104	
105	
106	1. Introdução
107	2. Material e Métodos
108	2.1. Área de Estudo
109	2.1.1. Baía da Guanabara
110	2.1.2. Baía das Laranjeiras14
111	2.2. Delineamento amostral e procedimento de campo14
112	2.3. Análise laboratorial
113	2.4. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos19
114	2.5. Análises estatísticas
115	3. Resultados
116	3.1. Análises Granulométricas
117	3.2. Hidrocarbonetos alifáticos
118	3.3. Hidrocarbonetos aromáticos
119	3.4. Padrões de variabilidade da macrofauna bêntica
120	3.5. Relação entre a estrutura das associações macrofaunais e o gradiente de contaminação por
121	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
122	4. Discussão

5.

6.

7.

130	Efeitos da poluição por hidrocarbonetos na estrutura das associações macrobênticas das
131	baías da Guanabara-RJ e Laranjeiras-PR
132	
133	Effects of hydrocarbon pollution in the structure of macrobenthic assemblages of the
134	bays of Guanabara-RJ and Laranjeiras-PR
135	
136	Revista pretendida: Marine Pollution Bulletin (Mar. Pollut. Bull.) ISSN (0025326X), Fator
137	de Impacto (JCR, 2013) = 2,531, Qualis CAPES= A1
138	
139	Manuela Z. Camargo ^{1,*} , Leonardo Sandrini-Neto ¹ , Renato S. Carreira ² , Maurício Garcia de
140	Camargo ¹ .
141	
142	¹ Centro de Estudos do Mar da Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 61, 83255-976
143	Pontal do Sul, Pontal do Paraná, PR, Brasil
144	² LABMAM, Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de
145	Janeiro, 22453-900, Rio de Janeiro, Brasil
146	
147	Palavras-chave: HPAs, hidrocarbonetos alifáticos, análise multivariada
148	Keywords: PAHs, aliphatic hydrocarbons, multivariate analysis
149	
150	* e-mail: manuelazeglin@gmail.com, fone: +55 (41) 9683-0602
151	
152	
153	
154	

155 **1. Introdução**

156

157 A poluição orgânica tem sido uma grande preocupação nos ambientes aquáticos, 158 especialmente quando se trata de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, 159 considerados contaminantes ubíquos em estuários com forte desenvolvimento urbano e 160 industrial (Colombo et al., 2005; Wang et al., 2011).

Os hidrocarbonetos alifáticos podem ser sintetizados por organismos marinhos, plantas superiores, bactéria, fitoplâncton e zooplâncton, além de fazerem parte da composição do petróleo (Wang et al., 2009). Por outro lado, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são predominantemente de fontes antrópicas, formados da combustão incompleta de combustíveis fósseis, carvão, biomassa vegetal e do petróleo bruto e derivados (Liu et al., 2009).

167 Devido ao seu caráter hidrofóbico, assim que esses compostos atingem os corpos de água, tendem a adsorver no material particulado em suspensão e depositar no sedimento 168 169 superficial, podendo afetar a disponibilidade de recursos em um ambiente, modificando 170 importantes funções dos ecossistemas, como taxas de decomposição, dinâmica de oxigênio e reciclagem de nutrientes (Law & Biscaya, 1994; Venturini et al., 2008, Cibic et al., 2012). 171 Entre os principais problemas relatados para o compartimento bêntico estão a perda de 172 173 abundância, riqueza e diversidade das espécies e redução nas taxas de crescimento e reprodução (Olsen et al., 2007; Venturini & Tommasi, 2004; Venturini et al., 2008; Cibic et 174 175 al., 2012).

A Baía da Guanabara (localizado no Rio de Janeiro) é um estuário amplamente conhecido pelo seu alto grau de poluição (Carreira et al., 2002; Wagener et al., 2012) e é um exemplo de um sistema tropical sob ação de longa e severa pressão ambiental, com praticamente toda a sua extensão evidenciando concentrações relativamente elevadas de hidrocarbonetos (Wagener et al., 2012). Entretanto, apesar dos níveis de contaminação por
hidrocarbonetos serem bastante conhecidos (Trovão e Carreira, 2009; Wagener et al., 2012), a
utilização de organismos bênticos como indicadores de qualidade ambiental ainda é
incipiente, principalmente se relacionada a esse tipo de contaminação.

Por outro lado, a Baía das Laranjeiras situa-se em uma extensa Área de Proteção Ambiental no litoral do Paraná e apresenta concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos sempre abaixo dos níveis indicativos de contaminação ambiental (Volkman et al., 1992; Notar et al., 2001; Martins et al., 2012) sendo, também, classificada pela UNESCO como reserva da biosfera (Choueri et al., 2009).

Este trabalho avaliou a estrutura das associações macrofaunais e a sua relação com as concentrações de hidrocarbonetos em sedimentos sublitorais em diferentes escalas nas das baías de Guanabara – RJ e Laranjeiras – PR através da utilização de um delineamento hierárquico.

A incorporação de múltiplas fontes de variação espacial no desenho amostral é muito importante para um melhor entendimento dos impactos antrópicos em um determinado local, principalmente em estuários, que caracterizam-se por apresentar uma alta variabilidade ambiental (Rosenberg et al., 2006; Dauvin & Ruellet, 2009). Este delineamento amostral é bastante utilizado em estudos sobre a distribuição das associações macrobênticas (Barboza et al., 2013), porém, ainda não foi utilizdo em estudos de contaminação ambiental.

Dessa forma, espera-se que em uma baía menos contaminada (Laranjeiras) os padrões
de distribuição sejam mais complexos e variáveis, uma vez que não sofrem tanto os impactos
simplificadores que ocorrem em uma baía mais contaminada (Guanabara).

202

203

205 **2. Material e Métodos**

206

207 2.1. Área de Estudo

208

209 2.1.1. Baía da Guanabara

A Baía da Guanabara (GUA; Fig. 2b), localizada no Rio de Janeiro (22°40'-23°00'S, 210 43°00'-23°20'W), possui uma área superficial de aproximadamente 384 km² e é margeada por 211 mais de 9 milhões de habitantes com influência direta sobre a baía (IBGE, 2010; Silva et al., 212 213 2012). Possui clima tropical-úmido chuvoso, com períodos de chuva no verão e seca no 214 inverno, com salinidade entre 25 e 32, com menores valores na região mais interna, onde há 215 maior influência dos rios e efluentes continentais (Neves et al., 2012). Devido ao aumento dos 216 níveis de poluição e a menor circulação na região mais interna da baía, os sedimentos desse 217 local apresentam condições redutoras, praticamente anóxicas (Soares-Gomes et al., 2012). Embora haja uma grande expansão urbana nos arredores da baía, a margem interna ainda 218 possui um sistema de manguezal de 90 km², sendo que 43 km² fazem parte de uma área de 219 proteção ambiental (Guapimirim) (Kjerfve et al., 1997). 220

A Baía da Guanabara é influenciada por diversas fontes de poluição, com destaque 221 222 para um complexo industrial com cerca de 6.000 indústrias, uma refinaria de petróleo, portos e esgoto doméstico, onde menos de 15% do total lançado na água recebe tratamento (Wagener 223 et al., 2012). Todas essas fontes fazem com que a qualidade da água dentro da baía sofra 224 225 expressiva piora, com aumento dos níveis de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, e redução dos níveis de oxigênio dissolvido, causando riscos de eutrofização principalmente na área 226 mais interna da baía, que possui os maiores descartes de matéria orgânica e a circulação mais 227 restrita (Julio et al., 2013). 228

Com relação às concentrações de hidrocarbonetos, áreas fortemente poluídas situam-se
na porção noroeste da baía, nas imediações da refinaria de petróleo, das regiões portuárias e
da Marina da Glória na Enseada do Flamengo (Trovão e Carreira, 2009; Wagener et al.,
2012). A porção nordeste, por envolver uma grande área de proteção ambiental, possui
concentrações significativamente menores, sendo um dos poucos locais onde não é verificada
contaminação severa por hidrocarbonetos (Wagener et al., 2012).

235

236 2.1.2. Baía das Laranjeiras

A Baía das Laranjeiras (LAR;Fig. 2a) localiza-se no eixo norte-sul do Complexo Estuarino de Paranaguá –PR (25°24'S, 48°23'W) e possui área de 240 km² (Martins et al., 2012). Possui uma área de drenagem de aproximadamente 1462,1 km², compreendida com mais 3 sub-estuários: Itaqui, Benito e Guaraqueçaba (Noernberg et al., 2006).

Existem poucos estudos realizados nesta baía, porém, sabe-se que nas suas bordas encontra-se a cobertura vegetal mais bem preservada da Mata Atlântica Brasileira, cobrindo de 75 a 97,6% da área vegetada total, com destaque para as florestas de manguezal e marismas, que totalizam uma área de mais de 160 km² (Noernberg et al., 2006). Além dos manguezais, ainda é possível encontrar diversos bancos de areia, ilhas e marismas, o que fizeram com que a região se tornasse Unidade de Conservação, protegida por leis, como a APA de Guaraqueçaba.

248

249 2.2. Delineamento amostral e procedimento de campo

250

O delineamento amostral incluiu quatro escalas de variação espacial: Baías (100s km), Setores (km), Áreas (100s m) e Pontos (10s m) (Fig. 1, 2). Em cada baía, os setores interno (S1), intermediário (S2) e externo (S3) foram definidos ao longo do gradiente de salinidade-energia (Fig. 2). Em cada setor foram aleatoriamente determinadas 3 áreas,
onde por sua vez foram aleatorizados 2 pontos (Fig. 1). Em cada ponto, quatro amostras para
a identificação e contagem da macrofauna bêntica e uma amostra para hidrocarbonetos e
granulometria foram coletadas com o auxílio de um amostrador do tipo Van Veen.

258

259	BAÍAS (BA)									
260		GUA		LAR						
261	(S1)	A1 A2 A3	A1	A2	A3					
262	INT	P1 P2 P1 P2 P1 P2 * * * * * * * * * * * * * * * * * *	P1 P2 * * * * * *	P1 P2 * * * * * *	P1 P2 * * * * * *					
263 (H)	52)	* * * * * * A1 A2 A3	* * A1	* * A2	* * A3					
264 D	MED (9	P1 P2 P1 P2 P1 P2	P1 P2	∧ P1 P2	Л Р1 Р2					
265	2	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	* * * * * *	* * * * * * * *	* * * * * * * *					
266	(S3)	A1 A2 A3	A1	A2	A3					
267	ЕХТ	P1 P2 P1 P2 P1 P2 * * * * * * *	P1 P2	P1 P2 * *	P1 P2 * *					
268		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	* * * * * *	* * * * * *	* * * * * *					

Fig. 1. Diagrama do delineamento amostral. INT = setor interno, MED = setor intermediário, EXT = setor
externo.



272

Fig. 2. Localização da Baía das Laranjeiras – PR (a) e Baía da Guanabara – RJ (b), com indicação dos setores
interno (S1), intermediário (S2) e externo (S3).

276 2.3. Análise laboratorial

277

16

As amostras da macrofauna foram fixadas em formalina 8%, lavadas através de malha 0,5 mm e conservadas em álcool 70%. Em seguida, os organismos foram separados, contados e identificados até o menor nível taxonômico possível através de microscópio estereoscópico.

A metodologia para hidrocarbonetos foi baseada nos métodos EPA-8015B e EPA8270D, para hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, respectivamente. Foram

extraídos entre 5 e 10 g de sedimento liofilizado em aparelho ASE (accelerated solvent 283 284 extraction) seguindo os seguintes estágios: pré-aquecimento de 1 min; aquecimento de 5 min; 3 ciclos de extração estática do solvente com tempo de 5 minutos cada; purga de 1 min com 285 60% de fluxo; pressão de 1500 psi a 40°C e diclorometano como solvente. Em cada amostra 286 foram adicionados padrões subrogados para avaliação do método analítico, os quais foram 287 2500 ng de n-C₁₆D₃₄ e n-C₃₀D₆₂ cada e 100 ng de p-terfenil-D₁₄. Os dois primeiros são 288 289 utilizados na quantificação e validação do método para os hidrocarbonetos alifáticos (AHs) e os demais para os HPAs. 290

Após a extração, as frações alifáticas e aromáticas foram separadas do extrato bruto através de cromatografia líquida em coluna aberta contendo 10 g de sílica (desativada a 5%); 7 g de alumina (desativada a 2%) e 1 g de sulfato de sódio. Na coluna cromatográfica, são adicionados 50 mL de hexano para obtenção da fração F1 (hidrocarbonetos alifáticos) e 100 mL de solução hexano:diclorometano (1:1).

Os extratos resultantes de cada fração foram concentrados em Turbovap®, sob fluxo de N₂, até 1 mL e receberam a adição dos padrões internos de quantificação (F1: 2500 ng.mL⁻ 1 de n-C₂₄ deuterado; F2: 100 ng.mL⁻¹ de naftaleno-D₈, 100 ng.mL⁻¹ acenafteno-D₁₀, 100 ng.mL⁻¹ fenantreno-D₁₀, 100 ng.mL⁻¹ criseno-D₁₂ e 100 ng.mL⁻¹ perileno-D₁₂).

300 Os hidrocarbonetos alifáticos são analisados em cromatógrafo a gás equipado com
301 detector de ionização de chama (GC-DIC- HP6890) e os HPAs através de cromatógrafo a gás
302 acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

303 Os limites de detecção e de quantificação (massa de sedimento médio extraídos) foram 304 de 2 a 9 ng.g⁻¹, respectivamente, para hidrocarbonetos alifáticos individuais e de 0,02 a 0,07 305 ng.g⁻¹, respectivamente, para HPAs individuais, sendo considerados como 0,00 para 306 realização das análises estatísticas. O controle de qualidade analítico baseou-se na determinação de brancos através de
todo o procedimento e o cálculo do percentual de recuperação dos padrões subrogados.
Alguns compostos, particularmente entre os n-alcanos, apresentaram valores muito próximos
aos respectivos limites de detecção para os brancos e os valores médios encontrados nesses
brancos foram descontados das leituras das amostras. As recuperações dos padrões
subrogados entre 40 e 120% foram consideradas aceitáveis.

Dentre os hidrocarbonetos alifáticos foram quantificados os n-alcanos individuais (n- C_{12} ao n- C_{40}), os isoprenóides (pristano e fitano) e a mistura complexa não resolvida. Foram quantificados 37 HPAs, dentre eles os 16 prioritários para estudos de qualidade ambiental selecionados pela agência de proteção dos Estados Unidos (EPA) (Buchman, 2008), além de alguns compostos alquilados como 1metil- e 2metil-naftaleno, C2 a C4-naftalenos, C1 a C3fluorenos, C1 a C4-fenantrenos, C1 a C3-dibenzotiofenos, C1 e C2-pirenos e C1 e C2grisenos.

Porcentagens de matéria orgânica e carbonato biodetrítico foram obtidas através do método descrito por Gross (1971). A matéria orgânica sofreu oxidação através da introdução de peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) por tempo indeterminado, até que todo o conteúdo estivesse oxidado e o resultado foi obtido através da diferença do peso inicial e final. O carbonato de cálcio sofreu digestão ácida com HCl 10% e o resultado também foi a partir dos pesos inicial e final.

Após a queima da matéria orgânica, o sedimento resultante foi analisado em um
granulômetro a laser Bluewave S5400, da marca Microtac, para a definição do tamanho
médio de grão, desvio padrão (i.e. grau de seleção), assimetria e curtose.

329

331 332	2.4. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos
333	A origem dos hidrocarbonetos alifáticos foi analisada através dos seguintes índices:
334	• Índice Preferencial de Carbono – IPC (Wang et al., 1999);
335	• Terrestrial Aquatic Ratio – TAR (Bourboniere & Meyers, 1996);
336	• Average Chain Length – ACL (Belligotti et al., 2007).
337	
338	A origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi analisada através de razões
339	que envolvem compostos de mesma massa molecular, porém com estabilidades
340	termodinâmicas diferentes (Yunker et al., 2002):
341	• Fluoranteno/Fluoranteno + Pireno [Fl/(Fl+Pi)];
342	• Indeno[1,2,3-c,d]Pireno/Indeno[1,2,3-c,d]Pireno + Benzo(g,h,i)Perileno [I-Pi/(I-
343	Pi+BghiPe)];
344	• Benzo(a)Antraceno/Benzo(a)Antraceno + Criseno [BaA/(BaA+Cr)];
345	• Antraceno/Antraceno + Fenantreno [An/(An + Fe)].
346	
347	2.5. Análises estatísticas
a 40	

O tamanho médio do grão, os teores de matéria orgânica e carbonato de cálcio e as 349 concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos foram separadamente 350 analisados por uma análise de variância de três fatores com o seguinte modelo: Baías (fixo, 2 351 níveis: GUA, LAR), Setor (fixo, 3 níveis ortogonais às Baías: S1, interno; S2, intermediário; 352 S3, externo) e Área (aleatório, 3 níveis aninhados na interação de Baía e Setor). Comparações 353 a posteriori nos termos significativos de interesse ($\alpha = 0.05$) foram realizadas pelo 354

procedimento Student-Newman-Keuls (SNK). A homogeneidade das variâncias foi verificada
pelo teste de Cochran e os dados transformados quando necessário (Underwood, 1997).

Diferenças no número total de indivíduos, número total de táxons, diversidade de 357 Shannon-Weaver e densidade de seis espécies numericamente dominantes foram 358 individualmente testadas por uma análise de variância (ANOVA) com o seguinte modelo 359 linear: Baía (fixo, 2 níveis: GUA e LAR), Setor (fixo, 3 níveis ortogonais às Baías: S1, 360 interno. S2, médio; S3, externo), Área (aleatório, 3 níveis aninhados na interação entre Baía e 361 Setor) e Pontos (aleatório, 2 níveis aninhados em Área). Componentes de variação (i.e. 362 magnitude dos efeitos) foram calculados para todas os termos do modelo. A homegeneidade 363 364 das variâncias foi verificada pelo teste de Cochran e os dados transformados quando necessário (Underwood, 1997). 365

O mesmo modelo linear descrito nas análises univariadas foi utilizado em uma análise 366 367 de variância multivariada permutacional não-paramétrica (PERMANOVA, Anderson, 2001) para testar diferenças na estrutura das associações macrofaunais. Uma análise de 368 369 escalonamento multidimensional não-métrico (nMDS) foi utilizada para visualização dos padrões de variabilidade das associações macrofaunais entre Baías e Setores. A análise de 370 percentuais de similaridade (SIMPER) foi empregada para identificar os táxons que mais 371 372 contribuíram para a dissimilaridade total das associações entre as baías de Laranjeiras e Guanabara. Todas as análises multivariadas foram conduzidas com o índice de similaridade 373 de Bray-Curtis com dados transformados para ln(x+1). Táxons com ocorrência inferior a 3 374 foram retirados. 375

Uma análise canônica de coordenadas principais (CAP, Anderson, 2008a) foi utilizada para modelar as variações na estrutura das associações macrofaunais ao longo do gradiente de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Para isso, as concentrações individuais dos 16 HPAs nas amostras de sedimento foram combinadas em um único

gradiente de contaminação pela análise de componentes principais (PCA). Os scores do 380 381 primeiro componente principal (PC1) foram utilizados como uma variável proxy da contaminação por hidrocarbonetos aromáticos na CAP. A análise foi baseada nos coeficientes 382 383 de similaridade de Bray-Curtis com dados transformados para ln(x+1). A CAP é especificamente formulada para identificar um eixo (i.e. gradiente) na nuvem multivariada de 384 dados bióticos que tem a relação mais forte com a variável abiótica de interesse (Anderson, 385 386 2008), mesmo na presenca de outras potenciais fontes de variabilidade responsáveis por diferenças na estrutura das associações. A parametrização excessiva do modelo foi controlada 387 pela escolha de 10 eixos de coordenadas principais (PCO, m = 10). 388

389 PERMANOVA e CAP foram realizadas pelo software PRIMER (Clarke & Gorley,
390 2006; Anderson et al, 2008). Todas as demais análises e gráficos foram produzidos na
391 linguagem R (R Core Team, 2013), com auxílio dos pacotes GAD (Sandrini-Neto e Camargo,
392 2010), vegan (Oksanen et al., 2012) e sciplot (Morales, 2012).

393

394 **3. Resultados**

395

396 *3.1. Análises Granulométricas*

397

O tamanho médio do grão e os teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico no
 sedimento encontram-se na Tabela 2.

Em GUA, o tamanho médio do grão variou de silte grosso (aproximadamente 60 μm)
a areia média (até 500 μm), enquanto em LAR os sedimentos variaram de areia muito fina a
areia média. Apesar disso, não foram detectadas diferenças significativas no diâmetro médio
do grão (Tab. 1), sendo os sedimentos compostos predominantemente por areia fina (125-250
μm) em ambos estuários (Fig. 3).

Variações nos teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico foram causadas pela 405 combinação entre baías e setores (interação Ba×Se significativa; Tab. 1). Os teores de matéria 406 407 orgânica e carbonatos foram significativamente maiores em GUA, com exceção do setor externo, onde não houve diferença entre baías (testes SNK; Tab. 1). Em GUA, as 408 porcentagens de matéria orgânica e carbonatos foram significativamente maiores nos setores 409 410 interno e intermediário, que não diferiram entre si (testes SNK; Tab. 1). Em LAR, teores de 411 matéria orgânica foram significativamente maiores no setor interno, não diferindo entre os 412 setores intermediário e externo. Não houve diferença na porcentagem de carbonato 413 biodetrítico entre os setores de LAR (testes SNK; Tab. 1).

414

415 *3.2. Hidrocarbonetos alifáticos*

416

417 Os valores de alifáticos totais, mistura complexa não resolvida (MCNR) e dos índices
418 para avaliação da origem dos compostos estão discriminados na Tabela 2.

O somatório dos alifáticos totais (Σ HA) variou de 18,66 a 516,78 µg.g⁻¹ de sedimento 419 seco (média = 147,49, \pm 127,74 desvio padrão (DP)) em GUA e de 0,54 a 16.52 µg.g⁻¹ (média 420 $=4,5 \pm 4,8$ (DP)) em LAR (Fig. 3). Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais foram 421 significativamente maiores em GUA, independentemente do setor amostrado (testes SNK; 422 Tab. 1; Fig. 3). Concentrações de alifáticos variaram entre todos os setores de GUA, sendo 423 significativamente maiores no setor intermediário e menores no setor externo (testes SNK; 424 Tabela 2), Em LAR, o ΣHA foi significativamente maior no setor interno, não diferindo entre 425 os setores intermediário e externo (testes SNK; Tab. 1; Fig. 3). 426

427

428



Fig. 3. Tamanho médio de grão (μm), teor de matéria orgânica (%), teor de carbonato de cálcio 449 (%),hidrocarbonetos alifáticos totais (ΣHA - μ g.g⁻¹) e somatório dos 16 HPAs prioritários (Σ16HPA – ng.g⁻¹) 450 entre baías e setores. As barras indicam a média dos pontos de cada área, cada qual com o respectivo erro 451 padrão.

		Tamanho méd	lio do grão	Matéria orgân	$\operatorname{hica}(\sin^{-1})$	$CaCO_3 (sin^{-1})$			
Fontes	GL	MS	F	MS	F	MS	F		
Baía = Ba	1	75,17	0,022	0,209	34,147***	0,296	34,242***		
Setor = Se	2	2864,07	0,849	0,170	27,674***	0,096	11,099**		
Ba × Se	2	3019,52	0,895	0,048	7,905**	0,049	5,626*		
Área(Ba × Se)	12	3373,22	0,699	0,006	2,297	0,009	0,961		
Resíduo	18	4828,88		0,003		0,009			
SNK teste		_		Entre os nívei	s de Se	Entre os níveis de Se			
				GUA: S3 < S	1 = S2	GUA: S3 < S1 = S2			
				LAR: S3 = S2	2 < S1	LAR: $S3 = S2 = S1$			
				Entre os nívei	s de Ba	Entre os níveis de Ba			
				S1: LAR < G	UA	S1: LAR < GUA			
				S2: LAR < GUA		S2: LAR < GUA			
				S3: LAR = G	UA	S3: LAR = GUA			
		ΣAH (ln) MS F		Σ16 PAH ($$)					
Fontes	GL			MS	MS F				
Baía = Ba	1	94,000	417,871***	5383,935	68,672***				
Setor = Se	2	3,359	14,931***	549,001	7,003***				
$Ba \times Se$	2	5,566	24,745***	612,489	7,812**				
Área(Ba × Se)	12	0,225	0,759	78,400	2,174				
Resíduo	18	0,296		36,062					
SNK teste		Entre os nívei	s de Se	Entre os nívei	s de Se				
GUA: S3 < S1 < S2 LAR: S3 = S2 < S1 Entre os níveis de Ba		GUA: S1 = S3	3 < S2						
		2 < S1	LAR: $S1 = S2$	2 = S3					
		Entre os nívei	s de Ba						
S1: LAR < GUA				S1: LAR < G	UA				
		S2: LAR < GU	JA	S2: LAR < G	UA				
		S3: LAR < G	JA	S3: LAR < GUA					

463 Códigos de significância: **P* < 0.05; ***P* < 0.01; ****P* < 0.001

A mistura complexa não resolvida atingiu valores superiores a 90% em todos os
pontos dos setores intermediário e externo de GUA, sendo detectada em apenas 10 amostras
(apenas do setor interno) de LAR, com média de 23,4%.

A razão entre MCNR e os alifáticos resolvidos (AR, compostos que puderam ser identificados através de cromatografia) variou de 0,4 a 14,4, indicando presença de hidrocarbonetos petrogênicos em todos os pontos dos setores intermediário e externo de GUA. A razão MCNR:AR variou de 0,0 a 1,7 em LAR, evidenciando a presença de hidrocarbonetos de origem natural.

O IPC variou de 1,6 a 4,0 em GUA e de 2 a 8,5 em LAR, indicando hidrocarbonetos alifáticos de origem petrogênica nos pontos do setor externo da primeira baía e hidrocarbonetos de origem natural, predominantemente terrestre, em praticamente todos os pontos da segunda.

477 O índice, utilizado para distinguir a origem marinha ou terrígena dos hidrocarbonetos
478 de fontes naturais, indicou que todos os pontos, nas duas baías, têm predominância de
479 compostos de fontes terrígenas, principalmente plantas superiores, como as encontradas nas
480 florestas de mangue.

481 O índice ACL (comprimento médio da cadeia) teve média de 30 ± 0.2 (DP) e 29.5 ± 0.2 (DP) em GUA e LAR, respectivamente. Esses valores são os mesmos encontrados em 483 folhas de manguezais de regiões quentes (Belligotti et al., 2007), indicando a presença de 484 matéria orgânica de origem terrestre, proveniente dos manguezais encontrados nas duas 485 regiões.

486

487

491 Os valores de HPAs totais, 16 HPAs prioritários, maior e menor peso molecular,
492 porcentagem de perileno e razões que investigam a origem dos compostos estão apresentados
493 na Tabela 2.

O somatório dos HPAs analisados variou de 101,26 a 4148,38 ng.g⁻¹ de sedimento seco (média = 910,4 \pm 1029,8 (DP)) em GUA e de 0,52 a 8,27 ng.g⁻¹ (média = 4,02 \pm 2,58(DP)) em LAR. A análise de variância identificou concentrações significativamente maiores do Σ 16 HPA em GUA, independentemente do setor amostrado (testes SNK; Tab. 1; Fig. 3). Concentrações do Σ 16 HPA foram significativamente maiores no setor intermediário de GUA, não diferindo entre os setores interno e externo (testes SNK; Tab. 1). Não houve diferenças significativas entre setores de LAR (testes SNK; Tab. 1).

501 Praticamente todas as amostras de GUA apresentaram predominância de HPAs de
502 maior peso molecular, indicadores da presença de HPAs provenientes de combustão. Em
503 LAR a predominância foi oposta, sugerindo a presença de HPAs provenientes de petróleo.

Para os limites TEL (Threshold Effect Level), ERL (Effect range-low) e PEL 504 505 (Probable Effect Level) - definidos pela agência de proteção ambiental do Estados Unidos (EPA) para os 16 HPAs prioritários para estudos de qualidade ambiental (Buchman, 2008) -, 506 507 GUA apresentou todos os pontos no setor intermediário com valores superiores ao nível TEL para o somatório total dos HPAs e para alguns compostos individuais como o acenafteno, 508 benzo(a)antraceno e criseno. Além disso, em todos os pontos desse setor os valores foram 509 510 superiores ao nível ERL para o acenafteno. Em LAR nenhum composto atingiu nenhum dos 511 níveis de efeito adverso.

512 A porcentagem de perileno em relação aos seus isômeros foi menor que 10% na 513 maioria dos pontos de GUA e superior a esse valor em todos os pontos de LAR, indicando aporte de perileno antrópico na baía do Rio de Janeiro e de perileno de origem natural na baíado Paraná.

As razões entre isômeros de mesma massa molecular mostraram que GUA está sobre influência de HPAs de origem pirolítica, tanto da combustão de combustíveis fósseis, biomassa vegetal, carvão e petróleo (Fig. 4a,b). Por outro lado, LAR evidenciou uma influência de múltiplas fontes, tanto pirolítica quanto petrogênica (Fig. 4c,d).







534 BaA/(BaA+Cr) versus An/(An+Fe) e Fl/(Fl+Pi) versus I-Pi/(I-Pi+BghiPe) para a Baía das Laranjeiras.

Tab. 2. Tamanho médio de grão (Mz, μ m), porcentagem de matéria orgânica (%MO), porcentagem de carbonato biodetrítico (%C_aCO₃), somatório total dos hidrocarbonetos alifáticos (Σ AHs - μ g.g⁻¹), MCNR (μ g.g⁻¹), razão entre MCNR e alifáticos resolvidos (MCNR/AR), Índice Preferencial de Carbono (IPC), *Terrestrial Aquatic Ratio* (TAR), *Average Chain Lenght* (ACL), somatório total dos HPAs (Σ HPAs – ng.g⁻¹), somatório dos 16 HPAs prioritários (Σ 16HPAs), HPAs com menor peso molecular (LMW), HPAs com maior peso molecular (HMW), porcentagem de perileno, fluoranteno/fluoranteno+pireno [Fl/(Fl+Pi)], indeno[1,2,3-c,d]pireno/indeno[1,2,3c,d]pireno+benzo(g,h,i)perileno [I-Pi/(I-Pi+BghiPe)], benzo(a)antraceno/benzo(a)antraceno+criseno [BaA/(BaA+Cr)], antraceno/antraceno+fenantreno [An/(An+Fe)].

Pontos	Mz	%MO	%CaCO3	ΣAHs	MCNR	MCNR/AR	IPC	TAR	ACL	ΣHPAs	Σ16HPAs	LMW	HMW	%per	Fl/ (Fl+Pi)	I-Pi/ (I- Pi+BghiPe)	BaA/ (BaA+Cr)	An/ (An+Fe)
Guanabara																		
S1A1P1	124,40	11,24	12,53	97,22	74,49	4	3,4	0,009	29,8	468,72	281,12	10,29	270,83	21.7	0,49	0,55	0,51	0,28
S1A1P2	212,40	25,25	15,96	101,40	81,28	3	3,5	0,009	29,8	492,73	297,73	9,61	288,11	17.0	0,45	0,51	0,57	0,25
S1A2P1	75,33	14,00	17,17	102,53	81,11	3,8	3,9	0,010	29,8	774,34	397,85	44,11	353,74	18.1	0,52	0,54	0,53	0,23
S1A2P2	89,94	14,04	15,91	516,78	483,23	14,4	3	0,015	29,8	431,62	237,79	12,61	225,18	15.0	0,5	0,5	0,52	0,35
S1A3P1	311,70	20,08	11,90	342,62	319,41	11,4	3,2	0,011	29,7	170,35	101,26	3,24	98,02	7.7	0,49	0,63	0,52	0,24
S1A3P2	89,94	18,18	16,11	248,41	229,38	13,8	3	0,008	29,8	437,74	246,49	9,08	237,41	6.2	0,48	0,52	0,56	0,23
S2A1P1	234,80	27,45	1,65	238,70	219,45	14,4	3,3	0,016	30,1	4013,61	2394,73	101,92	2292,81	4.1	0,37	0,51	0,57	0,46
S2A1P2	49,51	21,71	21,48	198,88	185,93	12,1	3	0,032	30,1	1781,30	1004,90	51,32	953,57	5.5	0,4	0,51	0,61	0,46
S2A2P1	89,25	29,95	42,62	236,06	216,21	10,9	3,1	0,025	30,2	3067,71	1801,49	73,72	1727,77	5.7	0,42	0,52	0,58	0,43
S2A2P2	58,86	20,89	16,31	39,53	36,67	12,8	1,8	0,032	30,2	7076,39	4148,38	158,25	3990,14	6.2	0,45	0,52	0,58	0,36
S2A3P1	71,49	10,15	13,83	18,66	16,90	13,8	2	0,031	30,2	2385,95	1351,91	65,02	1286,89	3.4	0,44	0,52	0,56	0,41
S2A3P2	179,20	12,89	33,05	178,57	165,89	9,6	2,1	0,025	30,1	1440,31	806,37	45,29	761,08	5.5	0,47	0,52	0,58	0,36
S3A1P1	108,40	1,73	4,37	24,37	22,72	10,6	2,1	0,068	29,8	265,56	191,25	5,63	185,62	-	0,51	0,52	0,57	0,23
S3A1P2	196,40	3,24	1,64	22,78	20,82	13,1	2,4	0,107	30,1	148,98	101,50	2,49	99,01	1.1	0,54	0,55	0,57	0,19
S3A2P1	185,10	1,47	0,84	50,20	45,34	9,3	1,6	0,065	30	473,45	327,07	21,98	305,09	2.4	0,5	0,61	0,56	0,23
S3A2P2	144,80	1,21	1,6	97,22	74,49	4	3,4	0,065	30	453,66	334,84	19,48	315,36	-	0,54	0,54	0,44	0,00
S3A3P1	262,80	7,95	10,85	101,40	81,28	3	3,5	0,000	30,1	2771,99	1822,07	86,55	1735,52	0.3	0,58	0,56	0,56	0,15
S3A3P2	141,50	2,22	3,28	102,53	81,11	3,8	3,9	0,081	30,2	888,63	540,30	29,56	510,73	0.6	0,54	0,54	0,59	0,22

541

542

543

Tab. 2. Continuação.

Pontos	Mz	%MO	%CaCO3	ΣAHs	MCNR	MCNR/AR	IPC	TAR	ACL	ΣHPAs	Σ16HPAs	LMW	HMW	%per	Fl/ (Fl+Pi)	I-Pi/ (I- Pi+BghiPe)	BaA/ (BaA+Cr)	An/ (An+Fe)
Laranjeiras																		
S1A1P1	121,40	13,25	5,71	12,22	6,38	1,1	5,8	0,042	29,5	15,97	6,81	2,37	4,44	83.2	0,43	0,41	-	-
S1A1P2	301,00	10,61	6,06	10,57	3,76	0,6	5,8	0,034	29,5	31,46	7,13	1,74	5,39	75.4	0,54	0,45	-	-
S1A2P1	205,80	12,82	5,43	16,52	5,03	0,4	4,3	0,045	29,6	42,27	8,27	2,03	6,24	81.1	0,55	0,6	0,48	-
S1A2P2	125,20	8,62	6,68	3,79	2,40	1,7	4,4	0,216	29,4	35,06	7,02	1,73	5,29	72.8	0,63	0,57	0,23	-
S1A3P1	94,79	4,77	3,89	2,72	1,63	1,5	4,9	0,000	29	6,76	2,51	0,51	2,00	89.6	0,44	0,3	-	-
S1A3P2	72,23	6,41	2,53	11,58	5,06	0,8	5,1	0,038	29,5	27,40	5,55	1,22	4,33	83.8	0,51	0,47	-	-
S2A1P1	118,90	3,13	0,66	1,72	0,73	0,7	6,1	0,078	29,5	9,63	2,14	0,77	1,37	80.2	-	0,53	-	-
S2A1P2	147,20	3,60	3,53	1,68	0,00	0	4,4	0,100	29,4	18,65	4,14	1,33	2,81	79.3	0,55	0,59	-	-
S2A2P1	143,40	2,32	1,69	1,53	0,00	0	6	0,092	29,5	14,33	2,76	1,40	1,35	85.1	1	0,57	-	-
S2A2P2	123,80	2,66	1,85	0,54	0,00	0	7,1	0,073	29,4	3,39	1,27	0,39	0,88	90.0	-	0,41	-	-
S2A3P1	172,80	1,34	1,64	0,74	0,00	0	6,7	0,065	29,5	12,50	1,90	1,11	0,78	91.1	-	0,56	-	-
S2A3P2	130,70	4,64	3,40	2,33	0,64	0,4	5,9	0,041	29,5	5,56	2,06	0,64	1,42	85.2	-	0,39	-	-
S3A1P1	96,08	2,64	0,56	1,38	0,00	0	6,4	0,080	29,4	1,56	0,52	0,32	0,20	100.0	-	-	-	-
S3A1P2	148,10	0,96	1,68	2,14	0,64	0,4	6,4	0,106	29,5	11,10	1,44	0,23	1,20	83.9	-	-	-	-
S3A2P1	160,70	1,05	1,75	0,90	0,00	0	8,5	0,089	29,5	1,56	0,34	0,34	0,00	100.0	-	-	-	-
S3A2P2	133,60	1,21	1,39	0,96	0,00	0	5,2	0,089	29,4	6,26	4,71	0,53	4,17	70.5	0,44	0,52	0,44	-
S3A3P1	133,90	0,94	1,51	1,65	0,00	0	3,4	0,059	29,9	15,28	6,29	1,22	5,07	74.7	0,53	-	0,52	-
S3A3P2	144,20	1,51	1,99	7,86	2,87	0,6	2	0,058	29,8	13,63	7,49	3,14	4,35	60.2	0,68	-	-	0,14

No total, 75.538 indivíduos pertencentes a 27 táxons foram coletados em GUA. O
gastrópode *Heleobia australis* foi o organismo mais abundante, compreendendo pouco mais
de 91% da abundância total neste estuário.

Em LAR foram encontrados 7.558 indivíduos distribuídos em 55 táxons. Poliqueta foi o grupo dominante e mais diversificado, com 28 táxons. Os poliquetas *Aricidea* sp.A e *Lumbricalus januarii* contribuíram com 18% e 6% da abundância total, respectivamente. Além desse grupo, oligoquetas da subfamília Tubificidae também apresentaram alta abundância, compreendendo pouco mais de 21% do total.

O número total de indivíduos foi maior em GUA, contudo, descritores como o número 561 562 de táxons e a diversidade de Shannon-Weaver revelaram associações macrofaunais menos diversificadas e com elevada dominância quando comparadas a LAR (Fig. 6). O número total 563 564 de indivíduos, número de táxons, diversidade de Shannon-Weaver e densidade dos seis táxons 565 numericamente dominantes mostraram diferenças significativas nas menores escalas espaciais adotadas (e.g. Pontos e Áreas) (Tab. 3). Contudo, as estimativas dos componentes de variação 566 (i.e. magnitude dos efeitos) calculados para cada termo da análise de variância indicaram uma 567 568 grande contribuição das maiores escalas de variabilidade, particularmente na comparação entre baías (Tab. 3). 569

570 Diferenças entre as baías GUA e LAR explicaram 42% da variação total no número 571 total de indivíduos (Tab. 3; Fig. 6). Variações no número de táxons e na diversidade, apesar 572 de significativas entre áreas, foram mais relevantes na comparação entre baías, e explicaram 573 37 e 52% da variabilidade total, respectivamente (Tab. 3; Fig. 6).

574 Parte dos padrões descritos para o número total de indivíduos deve-se à contribuição
575 do gastrópode *Heleobia australis*, que apresentou densidades significativamente maiores em
576 GUA (Fig. 6). A análise dos componentes de variação revelou que a diferença entre baías foi

577 responsável por aproximadamente 66% da variabilidade total na densidade de *H. australis*578 (Tab. 3; Fig. 6).

A ocorrência dos poliquetas *L. januarii* e *M. papillicornis* esteve restrita aos setores intermediário e externo de LAR (Fig. 6). Componentes de variação calculados para as duas espécies (Tab. 3) revelaram uma elevada contribuição de baías, contudo também mostram que a interação Ba×Se é igualmente importante na definição dos padrões de distribuição destas espécies.

584 O poliqueta espionídeo *Streblospio benedicti* foi a única espécie, dentre as seis 585 analisadas por ANOVA, cuja diferença significativa entre setores (30,2%) foi mais importante 586 que a quantificada para as demais fontes de variação (Tab. 3). Este padrão esteve 587 primariamente relacionado aos picos nas áreas 2 e 3 do setor externo de GUA (Fig. 6).

Padrões de variabilidade de oligoqueta e do poliqueta *Aricidea* sp foram menos consistentes entre baías e setores (Tab. 3, Fig. 6). Componentes de variação apresentaram uma contribuição bastante similar na maioria dos termos envolvidos na análise de variância (Tab. 3).

592

593

- 594
- 595
- 596
- 597
- 598 599

600

Tab. 3. Sumário da análise de variância e porcentagem dos componentes de variação (n = 4 réplicas) para
 densidade total da macrofauna, número total de táxons, índice de diversidade Shannon-Weaver e densidade dos táxons numericamente dominantes. Transformações dos dados estão indicados em parênteses.

60	15
n	רו

		Total de	indivíduos (ln)		Total táx	ons $()$		Shannon	Weaver (ln)	
Fontes	GL	MS	F	%CV	MS	F	%CV	MS	F	%CV
Baía = Ba	1	209,77	138,10***	42,0	162,09	143,24***	37,3	28,60	220,92***	52,7
Setor = Se	2	11,99	7,89**	11,5	70,61	62,40***	30,0	3,24	25,04***	21,3
$Ba \times Se$	2	14,71	9,69**	18,3	7,63	6,74*	13,0	0,28	2,15	6,6
Área(Ba × Se)	12	1,52	1,63	6,7	1,13	7,44***	8,7	0,13	15,78***	10,3
Ponto(Ar(Ba ×Se))	18	0,93	4,77***	10,6	0,15	1,21	2,0	0,01	0,70	-
Resíduo	108	0,20		10,9	0,13		8,9	0,01		9,1
		Heleobia	<i>australis</i> (ln)		Streblosp	io benedicti (√	V)	Lumbrica	ulus januarii (V)
Fontes	GL	MS	F	%CV	MS	F	%CV	MS	F	%CV
Baía = Ba	1	1304,6 4	307,84***	65,7	16,92	16,77**	15,4	141,44	45,25***	28,9
Setor = Se	2	12,18	2,87	6,3	41,81	41,42***	30,2	40,16	12,85**	18,3
$Ba \times Se$	2	6,02	1,42	4,2	12,99	12,87**	23,2	40,16	12,85**	25,9
Área(Ba × Se)	12	4,24	5,24***	10,1	1,01	2,61*	9,1	3,13	5,77***	11,8
$Ponto(Ar(Ba \times Se))$	18	0,81	3,08***	5,7	0,39	1,75*	6,7	0,54	3,04***	6,3
Resíduo	108	0,26		7,9	0,22		15,4	0,18		8,8
		Aricidea	sp. (√)		Magelon	a papillicornis	(ln)	Oligocha	eta (ln)	
Fontes	GL	MS	F	%CV	MS	F	%CV	MS	F	%CV
Baía = Ba	1	201,15	12,86**	20,5	16,49	14,80**	23,2	70,27	77,87***	21,2
Setor = Se	2	135,21	8,65**	20,2	4,66	4,18*	13,6	67,48	74,77***	25,5
$Ba \times Se$	2	94,96	6,07*	23,3	4,66	4,18*	19,3	39,93	44,25***	27,6
Área(Ba × Se)	12	15,64	4,25**	15,6	1,11	3,63**	15,9	0,90	0,62	-
$Ponto(Ar(Ba \times Se))$	18	3,68	7,50***	11,4	0,31	2,67***	11,0	1,45	2,96***	10,6
Resíduos	108	0,49		9,0	0,12		17,0	0,49		15,1

606 Códigos de significância: **P* < 0.05; ***P* < 0.01; ****P* < 0.001

607

Diferenças significativas na estrutura das associações macrofaunais foram encontradas em todas as fontes de variabilidade contempladas no modelo (Tab. 4). Apesar das diferenças significativas serem detectadas nas menores escalas de investigação pela PERMANOVA, a análise dos componentes de variação (Tab. 4) revelou uma importante diferença entre baías, que contribuiu com 47% da dissimilaridade das associações macrofaunais. A combinação entre Baías e Setores, representada pela interação Ba×Se, foi o segundo componente mais

importante, explicando aproximadamente 18% da dissimilaridade das associações macrofaunais (Tab. 4). Esses padrões são claramente ilustrados pelo nMDS, que revelou uma clara distinção entre as baías GUA e LAR quanto a semelhança entre seus setores (Fig. 5). Diferenças entre setores para cada nível do fator Baía também são evidentes no diagrama. A estrutura das associações macrofaunais do setor interno é diferente daquela formada pelo agrupamento dos demais setores em GUA. Por outro lado, a estrutura da macrofauna do setor externo difere do agrupamento formado pelos setores intermediário e interno em LAR (Fig. 5).

Tab. 4. Sumário da PERMANOVA e porcentagem do componente de variação (9999 permutações, n = 4
réplicas) baseado na dissimilaridade de Bray-Curtis, com densidades da macrofauna transformadas para ln(x+1).625

Fontes	GL	MS	Pseudo-F	%CV			
Baía = Ba	1	150094,97	50,50***	47,2			
Setor = Se	2	34057,89	11,46***	15,0			
Ba × Se	2	22101,06	7,44***	18,4			
Área(Ba × Se)	12	2972,19	3,49***	6,1			
$Ponto(Ar(Ba \times Se))$	18	851,81	1,77***	2,1			
Resíduos	108	482,46		11,1			
Códigos de significânica: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$; *** $P < 0.001$							

A análise de percentuais de similaridade (SIMPER) mostrou que apenas as espécies *H. australis* e *S. benedicti* contribuíram com aproximadamente 94% da similaridade média de
Bray-Curtis para a formação do agrupamento GUA. *Aricidea* sp., oligoqueta, *S. benedicti* e *L. januarii* contribuiram com pouco mais de 47% da similaridade média de Bray-Curtis para a
formação do agrupamento LAR.



Fig. 5. Escalonamento multidimentional não-métrico (nMDS) baseado na matrix de similaridade de Bray-Curtis com dados transformados para $\ln(x+1)$, comparando as associações macrofaunais entre LAR (Setor $1 = \bigcirc$; Setor $2 = \Box$; Setor $3 = \triangle$) e GUA (Setor $1 = \bigcirc$; Setor $2 = \blacksquare$; Setor $3 = \blacktriangle$).



670 Fig. 6. Distribuição do número de indivíduos, número de táxons, diversidade de Shannon-Weaver e das seis espécies numericamente dominantes para cada baía estudada.

671 3.5. Relação entre a estrutura das associações macrofaunais e o gradiente de contaminação
 672 por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

673

O primeiro componente (PC1) da PCA explicou 90% da variabilidade conjunta dos 16 674 675 HPAs nos sedimentos amostrados, claramente servindo como um proxy do gradiente de contaminação por estes compostos. Uma forte relação entre a estrutura das associações 676 macrofaunais e o gradiente de contaminação por HPAs foi observada, com um coeficiente de 677 678 correlação canônica de $\delta = 0.95$ (com m = 10 eixos de coordenadas principais) (Fig. 7). As mais contaminadas por hidrocarbonetos estiveram situadas 679 amostras em GUA, particularmente no setor intermediário. 680

681



Fig. 7. Análise canônica de coordenadas principais (CAP), baseada na matriz de similaridade de Bray-Curtis com dados transformados para ln(x+1), relacionando a estrutura das associações macrofaunais ao longo do gradiente de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em LAR (Setor 1 = \bigcirc ; Setor 2 = \square ; Setor 3 = \triangle) e GUA (Setor 1 = \bigcirc ; Setor 2 = \blacksquare ; Setor 3 = \blacktriangle).

696

Como era esperado, GUA apresentou valores de alifáticos totais e hidrocarbonetos
alifáticos consistentes com níveis de contaminação por hidrocarbonetos (Volkman et al.,
1992; Notar et al., 2001) na maioria dos pontos analisados, especialmente no setor
intermediário da baía. Por outro lado, LAR não evidenciou contaminação em nenhum dos
pontos amostrados.

Tanto GUA quanto LAR apresentaram hidrocarbonetos alifáticos de fontes
predominantemente terrígenas, provenientes principalmente das florestas de mangue
encontradas no entorno das duas baías.

Com relação aos HPAs, GUA apresentou predominância de fontes pirolíticas, 708 provenientes da combustão de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal, como já foi 709 710 verificado por outros autores que estudaram a mesma área de estudo (Meniconi et al., 2002; 711 Wagener et al., 2012). Entretanto, Massone et al., (2013) sugerem que esse resultado, na 712 realidade, está associado ao alto grau de degradação do material orgânico dessa baía, ao invés 713 de refletir realmente predominância das fontes de combustão. O padrão das séries de alquilados das amostras (Anexo I) confirma essa afirmação, com a distribuição mostrando que 714 715 os hidrocarbonetos que contêm menor número de alquilações (mais leves) estão em menores 716 concentrações do que os que contêm maiores grupos de alquilados (Page et al., 1993).

A utilização de um delineamento hierárquico, dividido em diferentes escalas de variação, mostrou-se muito importante para estudos de avaliação ambiental de hidrocarbonetos, principalmente no caso de LAR, onde foram encontrados valores do somatório total de alifáticos 50 vezes maior aos encontrados por Martins et al., (2012) no setor interno da baía. Diferentemente do delineamento hierarquizado, onde a variabilidade dentro de cada setor foi apropriadamente estimada através das áreas (100s m) e pontos (10s m) replicados, a concentração encontrada por Martins et al., (2012) foi baseada em uma única amostra e extrapolada para toda a região intena de LAR. Tal prática pode levar a resultados espúrios decorrentes da elevada variabilidade na distribuição de contaminantes em escalas menores às adotadas no estudo.

728 A distribuição da macrofauna bêntica realmente foi mais complexa em LAR, onde não existe contaminação orgânica por hidrocarbonetos. A clara distinção na estrutura das 729 associações macobênticas entre as duas baías analisadas ficous evidente no agrupamento 730 731 nMDS, juntamente com os componentes de variação calculados pela PERMANOVA. Em geral, as diferenças estão possivelmente associadas a processos estruturadores distintos 732 733 operantes em cada baía, podendo ser condicionados por fatores abióticos, como salinidade, 734 características sedimentares e profundidade; bióticos, como disponibilidade de alimento e competição; e por influências antrópicas, como descarga de efluentes, derrames de óleo, 735 736 atividades industriais, entre outros (Barros et al., 2008; Venturini et al., 2008).

Em GUA, o número total de indivíduos decresce do setor interno para o externo, enquanto os descritores de riqueza e diversidade aumentam, assim como os padrões encontrados por Santi et al., (2009) e Neves et al., (2012), mesmo sendo padrões bastante variáveis entre os setores. Vale ressaltar que os trabalhos realizados na Baía da Guanabara abrangem praticamente toda a extensão da baía, enquanto este trabalho tem enfoque apenas na porção leste.

O gastrópode *Heleobia australis* foi bastante significativo para o número total de indivíduos em GUA, com dominância de 91% e encontrado principalmente no setor interno da baía. Este setor já foi descrito como um local com condições de hipóxia e anoxia, que resultam em um grande empobrecimento da fauna bêntica, porém, elevada dominância de respécies oportunistas, capazes de se adaptar e sobreviver a condições inóspitas (Dauer et al.,
1993; Mendes et al., 2006), como é o caso da *H. australis*, frequentemente encontrada em
locais bastante degradados (Echeverria et al., 2010; Carcedo & Fiori, 2012).

Streblospio benedicti foi o poliqueta dominante em GUA, estando presente no setor intermediário (o mais contaminado por hidrocarbonetos alifáticos e HPAs) e praticamente ausente no setor interno, onde apesar de não haver contaminação por hidrocarbonetos, apresenta teores de matéria orgânica muito elevados, tornando-se um local quase anóxico e prejudicando a sobrevivência neste local.

S. benedicti é um poliqueta oportunista e ocorre com frequência em ambientes que estão sofrendo algum estresse (Dauer et al., 2003). Entretanto, são organismos que não se mostram muito tolerantes a drásticas reduções de oxigênio dissolvido, como ocorre no setor interno, da maneira como toleram altos níveis de contaminação orgânica, como ocorre no setor intermediário (Reish, 1979; Llansó, 1991; Mendes & Soares-Gomes, 2013).

Em LAR a diversidade das espécies foi significativamente maior que em GUA, com dominância dos poliquetas *Aricidea* sp e de um morfotipo de oligoquetas da família Tubificinae, que juntos somaram mais de 35% da similaridade média deste estuário, além dos poliquetas *Magelona papillicornis* e *Lumbicalus januarii*.

764 Os oligoquetas estiveram praticamente ausentes nos setores interno e intermediário de GUA, apesar de serem organismos considerados tolerantes a poluição e a condições de 765 oxigênio reduzido, uma vez que são capazes de diminuir consideravelmente sua taxa de 766 respiração para poder sobreviver nestes locais (Chapman, 2001; Giere, 2006). Entretanto, 767 768 apesar da sobrevivência, nessas condições de enriquecimento de matéria orgânica e contaminação, suas taxas de desenvolvimento e reprodução são bastante afetadas, sendo 769 encontrado em menor número do que em LAR, que apresenta maior abundância e um 770 771 ambiente mais favorável (Giere e Pfannjuche, 1982).

A distribuição dos poliquetas *Aricidea* sp, *M. papillicornis* e *L. januarii* sugere que estas três espécies são bastantes sensíveis à contaminação, principalmente as duas últimas espécies que ficaram restritas aos setores intermediário e externo de LAR. *Aricidea* sp teve um distribuição um pouco mais ampla, encontrada no setor externo de GUA e no setor interno de LAR, sugerindo uma tolerância um pouco maior a teores mais elevados de matéria orgânica.

A definição de um gradiente de contaminação pelos 16 HPAs a partir do primeiro componente da PCA se mostrou particularmente útil, principalmente se comparada a descritores comumente utilizados como o somatório total de HPAs. O primeiro eixo da PCA explicou 90% da variabilidade total destes 16 compostos de forma integrada, apontando um claro gradiente com maiores concentrações no setor intermediário de GUA e menores concentrações em sedimentos de LAR.

Como padrões multivariados das associações bênticas são mais sensíveis às mudanças ambientais que respostas isoladas de táxons indicadores ou índices bióticos (Anderson, 2008), a relação da macrofauna com o gradiente de contaminação por hidrocarbonetos foi verificada pela análise canônica de coordenadas principais (CAP). A CAP é uma técnica estatística muito útil para análise centrada em um único gradiente frente a múltiplos fatores potencialmente relevantes para estruturação das associações macrofaunais (Anderson et al., 2008).

O modelo gerado para caracterizar a relação entre a estrutura das associações macrofaunais e o gradiente de contaminação por hidrocarbonetos pode ser considerado robusto (dado a elevada correlação canônica $\delta = 0.95$), mas de certa maneira limitado quando considerada a amostragem temporalmente restrita. Uma das principais qualidades da CAP é sua característica preditiva, dada como a capacidade de alocar corretamente novas amostras ao longo do gradiente de contaminação inicialmente descrito. Neste sentido, amostragens da macrofauna bêntica e hidrocarbonetos ao longo de escalas temporais mais amplas (e.g. anos)
são importantes para integrar as respostas no tempo e consequentemente melhorar a
capacidade preditiva do modelo.

Apesar do modelo proposto não estabelecer relações de causalidade entre o gradiente de contaminação e a estrutura das associações, ele representa um avanço considerável na avaliação da poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos estuarinos, sobretudo se considerado o seu potencial preditivo com a ampliação das escalas temporais e espaciais adotadas.

805

806 **5. Conclusão**

807

A utilização de um delineamento hierárquico para avaliação dos hidrocarbonetos se mostrou essencialpara a verificação da variabilidade em escalas espaciais menores, sendo encontrados valores bastante superiores aos encontrados em estudos com amostragem simplificada.

A Baía da Guanabara e a Baía das Laranjeiras realmente diferem entre si quando comparados níveis de contaminação e distribuição da macrofauna bêntica, com maior diversidade e número de táxons nos locais onde não foi evidenciada contaminação.

A análise de integração da macrofauna bêntica com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos obteve uma alta correlação canônica, indicando que essa classe de hidrocarbonetos exerce influência sobre a distribuição desses organismos. Entretanto, é provável que existam diversas outras fontes de variação que, em conjunto, expliquem totalmente os padrões de distribuição, como salinidade e temperatura, por exemplo, além do fator temporal, que também não foi incorporado neste estudo.

824 ANDERSON, M. J. (2001). A new method for non-parametric multivariate analysis of 825 variance. Austral Ecol., v. 26, p. 32-46. 826 827 ANDERSON, M. J. (2008). Animal-sediment relationships re-visited: characterizing species' 828 distributions along an environmental gradient using canonical analysis and quantile regression 829 splines. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., v. 366, p. 16-27. 830 ANDERSON, M. J., GORLEY, R. N., CLARKE, K. R. (2008). PERMANOVA+ for 831 832 PRIMER: Guide to Software and Statistical Methods. PRIMER-E, Plymouth, UK. 833 BARBOZA, C. A. M., HADLICH, H. L., SANDRINI-NETO, L., MARTINS, C. C., LANA, 834 835 P. C. (2013). Is the distribution of the lancelet Branchiostoma caribaeum affected by sewage discharges? An analysis at multiple scales of variability. Mar. Pollut. Bull., v. 69, p. 178-836 837 188. 838 BARROS, F., HATJE, V., FIGUEIREDO, M. B., MAGALHÃES, W. F., DÓREA, H. S., 839 EMÍDIO, E. S. (2008). The structure of the benthic marofaunal assemblages and sediments 840 841 characteristics of the Paraguaçu estuarine system. Estuar. Coast Shelf S., v. 78, p. 753-762. 842 843 BELLIGOTTI F.M.; CARREIRA, R.S.; SOARES, M.L.G. (2007). Contribuição ao estudo do 844 aporte de matéria orgânica em sistemas costeiros: Hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue. Geochimica Brasiliensis, v. 21(1), p. 71 – 85. 845 846 847 BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. 848 (2006). Assessment contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic 849 hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. 850 851 Mar. Pollut Bull., v. 52, p. 1784-1832. 852 BORJA, A., FRANCO, J., PÉREZ, V. (2000). A marine biotic index to establish the 853 ecological quality of soft-bottom benthos within european estuarine and coastal environments. 854 Mar. Pollut. Bull., v. 40, p. 1100-1114. 855 856 857 BOURBONNIERE, R. A., MEYERS, P. A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. Limnol. 858 859 Oceanogr., v. 41, p. 352-359. 860 BUCHMAN, M. F. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R 861 Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoriation Division, National Oceanic 862 863 and Atmospheric Administration, 34 p 864 CARCEDO, M. C.; FIORI, S. M. (2012). Long-term study of the life cycle and growth of 865 Heleobia australis (Caenogastropoda, Cochliopidae) in the Bahía Blanca estuary, Argentina. 866 867 Cienc. Mar., v. 38(4), p. 589-597. 868

CARRERA-PARRA, L. F. (2005). Phylogenetic relationship of Lumbricalus FRAME, 1992 869 (Polychaeta: Lumbrineridae), with ecological and distribution data. Mar Ecol., v. 26, p. 166-870 871 170. 872 CARREIRA, R. S., WAGENER, A. L. R., READMAN, J. W., FILEMAN, T. W., MACKO, 873 874 S. A., VEIGA, A. (2002). Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized 875 tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker 876 approach. Mar. Chem., v. 79, p. 207-227. 877 878 CHAPMAN, P. M. (2001). Utility and relevance of aquatic oligochaetes in ecological risk 879 assessment. Dev Hydrobiol, v. 158, p. 149-169. 880 881 CHEN, C-W.; CHEN, C-F. (2011). Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, 882 Taiwan. Mar. Pollut. Bull., v. 63, p. 417-423. 883 884 CHOUERI, R. B.; CESAR, A.; TORRES, R. J.; ABESSA, D. M. S.; MORAIS, R. D.; 885 PEREIRA, C. D. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A.; RIBA, I.; DELVALLS, T. 886 887 A. (2009). Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, southern 888 Brazil. Ecotox. Environ. Safe., v. 72, p. 1824-1831. 889 890 CIBIC, T.; FRANZO, A.; CELUSSI, M.; FABBRO, C.; DEL NEGRO, P. (2012). Benthic ecossystem functioning in hydrocarbon and heavy-metal contaminated sediments of an 891 Adriatic lagoon. Mar. Ecol. - Prog Ser, v. 458, p. 69-87. 892 893 894 CLARKE, K. R., GORLEY, R. N. (2006). PRIMER v6: User manual/Tutorial. PRIMER-E 895 Ltd, Plymouth, UK. 896 897 DAUER, D. M. (1993). Biological criteria, environmental health and estuarine macrobenthic community structure. Mar. Pollut. Bull., v. 26, p. 249-257. 898 899 DAUER, D. M., MAHON, H. K., SARDÁ, R. (2003). Functional morphology and feeding 900 behavior of Streblospio benedicti and S. shrubsolli (Polychaeta: Spionidae). Hydrobiology, v. 901 496, p. 207-213. 902 903 904 DAUVIN, J.-C., RUELLET, T. (2009). The estuarine quality paradox: is it possible to define 905 an ecological quality status for specific modified and naturally stressed estuarine ecosystems? Mar. Pollut. Bull., v. 59, p. 38–47. 906 907 908 DEAN, H. K. (2008). The use of polychaetes (Annelida) as indicator species of marine pollution: a review. Rev. Biol. Trop., v. 56, p. 11-38. 909 910 911 ECHEVERRÍA, C. A.; NEVES, R. A. F.; PESSOA, L. A.; PAIVA, P. C. (2010). Spatial and 912 temporal distribution of the gastropod *Heleobia australis* in na eutrophic estuarine system suggests a metapopulation dynamics. Natural Science, v. 2, p. 860-867. 913 914 915 FAUCHALD, K. & JUMARS, P. A. (1979). The diet of worms: a study of polychaete feeding 916 guilds. Oceanogr. Mar. Biol., v. 17, p. 193-284. 917

918 GROHMANN, P. A. (2009). Hydroids (Cnidaria, Hydrozoa) of the intertidal zone of Governador and Paquetá islands, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Iheringia, Série 919 920 Zoologia, v. 99, n. 3, p. 291-294. 921 922 GROSS, M. G. (1971). Carbon determination. In: CARVER, R. E. (Ed), Procedures in 923 Sedimentary Petrology. Wiley-Interscience, New York, pp. 573-596. 924 925 GIERE, O. & PFANNKUCHE, O. (1982). Biology and ecology of marine oligochaeta, a rewiew. Oceanogr. Mar. Biol., v. 20, p. 173-308. 926 927 GIERE, O. (2006). Ecology and biology of marine oligochaeta – an inventory rather than 928 929 another review. Hydrobiologia, v. 564, p. 103-116. 930 931 IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), contagem da população. (2009). 932 http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/resultados dou/RJ2009.pdf. 933 Acesso: 14 de outubro de 2013. 934 LAMOUR, M. R., SOARES, C. R., CARRILHO, J. C. (2004). Mapas de parâmetros texturais 935 936 de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR. Boletim Paranaense de 937 Geociências, v. 55, p. 77-82. 938 939 LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Mar. Pollut. Bull., v. 29, p. 235-241. 940 941 942 LIU, L-Y.; WANG, J-Z.; GUAN, Y-F.; ZENG, E. Y. (2012). Use of aliphatic hydrocarbons to infer terrestrial organic matter in coastal marine sediments off China. Mar. Pollut. Bull., v. 943 944 64, p. 1940-1946. 945 946 LIU, Y., CHEN, L.; HUANG, Q-H.; LI, W-Y.; TANG, Y-J.; ZHAO, J-F. (2009). Source 947 apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the 948 Huangpu River, Shanghai, China. Sci Total Environ., v. 407, p. 2931-2938. 949 JULIO, L. M., FERREIRA-SILVA, M. A., JUNQUEIRA, A. O. R., LAVRADO, H. P., 950 951 SILVA, S. H. G. (2013). Espécies exóticas do zoobentos de substrato consolidado da Baía de Guanabara. In: MENICONI, M. F. G., SILVA, T. A., FONSECA, M. L., LIMA, S. O. F., 952 953 LIMA, E. F. A., LAVRADO, H. P., FIGUEIREDO-JR, A. G. (Org). Baía da Guanabara -954 Sintese do Conhecimento Ambiental. Ambiente e Influência Antrópica. 1ed. Rio de Janeiro. P 955 248-269. 956 957 KJERFVE, B.; RIBEIRO, C. H. A.; DIAS, G. T. M.; FILIPPO, A. M.; QUARESMA, V. S. 958 (1997). Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía da Guanabara, Rio de 959 Janeiro, Brazil. Cont Shelf Res, v. 17, n. 13, p. 1609-1643. 960 961 LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. (2001). The subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Coastal Marine Ecosystem of Latin 962 America. Berlin, Germany, 135-145. 963 964 LLANSÓ, R. J. (1991). Tolerance of low dissolved oxygen and hydrogen sulfide by the 965 polychaete Streblospio benedicti (Webster). J Exp Mar Biol Ecol, v. 153, p. 165-178. 966 967

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C. L.; ANGELLI, J. L. F.; COMBI, T.; 968 GALLICE, W. C.; MANSUR, A. V.; NARDES, E.; ROCHA, M. L.; WISNIESKI, E.; 969 970 CESCHIM, L. M. M.; RIBEIRO, A. P. (2012). Multi-molecular markers and metals as 971 tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection 972 Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). Sci Total Environ, v. 417-418, p. 158-973 168. 974 MASSONE, C. G.; WAGENER, A. L. R.; GIODA, A. (2013). Revisiting hydrocarbons 975 source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. Mar Pollut Bull, v. 73, p. 345-354. 976 977 978 MEN, B.; HE, M.; TAN, L.; LIN, C.; QUAN, X. (2009). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea, China. Mar Pollut 979 980 Bull, v. 58, p. 818-826. 981 982 MENDES, C. L. T., SOARES-GOMES, A., TAVARES, M. (2006). Seasonal and spatial 983 distribution of sublittoral soft-bottom mollusks assemblages at Guanabara Bay, Rio de 984 Janeiro, Brazil. J Coastal Res, v. 39, p. 136-140. 985 986 MENDES, C. L. T. & SOARES-GOMES, A. (2013). First signs of changes to a tropical 987 lagoon system in the southeastern Brazilian coastline. J Coastal Conser, v. 17, p. 11-23. 988 989 MENICONI, M. F. G., GABARDO, I. T., CARNEIRO, M. E. R., BARBANTI, S. M., 990 SILVA, G. C., MASSONE, C. G. (2002) Brazilian Oil Spills Chemical Characterization-Case 991 Studies. EnvironForensics, v. 3, p. 303-321. 992 993 MORALES, M. (2012). sciplot: Scientific Graphing Functions for Factorial Designs. R 994 package version 1.1-0. http://CRAN.R-project.org/package=sciplot 995 996 MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; BÍCEGO, M. 997 C.(2006). Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical 998 embayment (Ubatuba Bay, Brazil). Mar Pollut Bull, v. 52, p. 1090-1117. 999 1000 NEVES, R. A. F.; ECHEVERRÍA, C. A.; PESSOA, L. A.; PAIVA, P. C.; PARANHOS, R.; 1001 VALENTIN, J. L. (2012). Factors influencing spatial patterns of molluscs in a eutrophic 1002 tropical bay. J Mar Bio Assoc U.K., p. 1-13. 1003 1004 NOERNBERG, M. A., LAUTERT, L. F. C., ARAÚJO, A. D., MARONE, E., ANGELOTTI, 1005 R., NETTO Jr, J. P. B., KRUG, L. A. (2006). Remote sensing and GIS integration for 1006 modeling the Paranaguá Estuarine Complex - Brazil. J Coastal Res, v. 39, p. 1627-1631. 1007 NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. (2001). Composition, distribution and 1008 1009 sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, northern 1010 Adriatic Sea. Mar Pollut Bull, v. 42, p. 36-44. 1011 1012 OLSEN, G. H.; CARROLL, M. L., RENAUD, P. E., AMBROSE Jr, W. G., OLSSON, R., CARROLL, J. (2007). Benthic community response to petroleum-associated components in 1013 1014 Artic versus temperate marine sediments. Mar Biol, v. 151, p. 2167-276. 1015 OKSANEN, J., BLANCHET, F. G., KINDT, R., LEGENDRE, P., MINCHIN, P. R., 1016 1017 O'HARA, R. B., SIMPSON, G. L., SOLYMOS, P., HENRY, M., STEVENS, H., WAGNER,

1018 H. (2012). vegan: Community Ecology Package. R package version 2.0-4. http://CRAN.R 1019 project.org/package=vegan. 1020 1021 PAGE, D. S., BOEHM, P. D., DOUGLAS, G. S. BENCE, A. E. (1995). Identification of 1022 hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of 1023 Alaska Following the Exxon Valdez oil spill. In: WELLS, P. G., BUTLER, J. N., HUGHES, 1024 J. S. (Eds), Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters. American Society for 1025 Testing and Materials, Philadelphia, pp. 41-83. 1026 1027 PIEPER, W. W. (2007). Distribuição espacial da macrofauna bêntica na região sub-litoral do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), eixo norte-sul – Baía das Laranjeiras. Monografia 1028 1029 (Graduação em Oceanografia) - Setor de Ciências da Terra - Universidade Federal do Paraná. 1030 1031 R Development Core Team (2012). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. http://www.R- project.org. 1032 1033 1034 REISH, D. J. (1979). Bristle worms (Annelida: Polychaeta). In: HART, C. W. & FULLER, S. 1035 L. H. (Eds). Pollution Ecology of Estuarine Invertebrates. Academic Press, New York. 1036 READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., 1037 CATINNI, C., MEE, L. D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Mar 1038 1039 Pollut Bull, v. 44, p. 48-62. 1040 ROSENBERG, R., MAGNUSSON, M., NILSSON, H.C. (2009). Temporal and spatial 1041 1042 changes in marine benthic habitats in relation to the EU Water Framework Directive: the use of sediment profile imagery. Mar. Pollut. Bull., v. 58, p. 565–572. 1043 1044 1045 SANDRINI-NETO, L.; CAMARGO, M.G. (2010). GAD: an R package for ANOVA designs 1046 from general principles. R package version 1.0. http://www.R-project.org. 1047 1048 SANTI, L. & TAVARES, M. (2009). Polychaeta assemblage of na impact esuary, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Braz J Oceanogr, v. 57(4), p. 287-303. 1049 1050 1051 SILVA, F. S.; MENDONÇA FILHO, J. G.; OLIVEIRA, A. D.; MENDONÇA, J. O.; 1052 GOMES, S. B. V. C.; SANTOS, E. S.; INNECCO, B. R.; CRAPEZ, M. A. C. (2012). Matéria 1053 orgânica particulada e atividade bacteriana nos sedimentos superficiais da Baía da Guanabara, 1054 no Rio de Janeiro, Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 42, n. 2, p. 411-422. 1055 1056 SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, 1057 Brazil. J Braz Chem Soc, v. 18, p. 628-637. 1058 1059 SOARES-GOMES, A.; MENDES, C. L. T.; TAVARES, M.; SANTI, L. (2012). Taxonomic 1060 1061 sufficiency of polychaete taxocenes for estuary monitoring. Ecol Indic, v. 15, p. 149-156. 1062 1063 TROVÃO, R. H. & CARREIRA, R. S. (2009). Hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais da Enseada do Flamengo, Baía de Guanabara - RJ. Geochimica Brasiliensis, v. 1064 1065 23, n. 2, p. 193-202. 1066

1067	UNDERWOOD, A. J. (1997). Experiments in ecology: their logical design and interpretation
1068	using analysis of variance. New York: Cambridge University Press, 504 pp.
1069	
1070	VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes
1071	in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay,
1072	Northeastern, Brazil. Mar Pollut Bull, v. 48, p. 97-107.
1073	
1074	VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R.
1075	(2008). Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of
1076	an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. Estuar Coast Shelf S.
1077	v. 78, p. 457-467.
1078	
1079	VOLKMAN, J. K.; HOLDWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BAVOR, J. H. (1992).
1080	Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. Sci
1081	Total Environ , v. 112, p. 203-219.
1082	
1083	WAGENER, A. L. R.; MENICONI, M. F. G.; HAMACHER, C.; FARIAS, C. O.; SILVA, G.
1084	C.; GABARDO, I. T.; SCOFIELD, A. L. (2012). Hydrocarbons in sediments of a chronically
1085	contaminated bay: The challenge of source assignment. Mar Pollut Bull, v. 64, p. 284-294.
1086	
1087	WANG, C., WANG, W.; HE, S.; DU, J.; SUN, Z. (2011). Sources and distribution of
1088	aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China.
1089	Appl Geochem, v. 26, p. 1330-1336.
1090	
1091	WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. (1999). Oil spill identification. J Chromatogr A, v.
1092	843, p. 369-411.
1093	
1094	WANG, Z.; YANG, C.; KELLY-HOOPER, F.; HOLLEBONE, B. P.; PENG, X.; BROWN,
1095	C. E.; LANDRIAULT, M.; SUN, J.; YANG, Z. (2009). Forensic differentiation of biogenic
1096	organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds
1097	cross-contaminated soils and sediments. J Chromatogr A, v. 1216, p. 1174-1191.
1098	
1099	YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H.,
1100	GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal
1101	of PAHs ratios as indicators of PAHs sources and composition. Org Geochem, v. 33, p. 489-
1102	515.
1103	
1104	
1105	
1106	
1107	
1108	
1109	
1110	
1111	
1112	
1115	
1114	
1113	
1110	

7. Anexos

1119 Anexo I: Concentração de hidrocarbonetos alquilados para cada ponto amostrado.

	Guanabara	HPAs alquilados (ng.g ⁻¹)	Laranjeiras	HPAs alquilados (ng.h ⁻¹)
-	S1A1P1	138,75	S1A1P1	0,0
	S1A1P2	159,58	S1A1P2	11,9
	S1A2P1	321,90	S1A2P1	18,2
	S1A2P2	164,95	S1A2P2	14,8
	S1A3P1	55,32	S1A3P1	0,0
	S1A3P2	167,03	S1A3P2	9,0
	S2A1P1	1493,51	S2A1P1	3,6
	S2A1P2	694,68	S2A1P2	7,0
	S2A2P1	1142,59	S2A2P1	5,6
	S2A2P2	2712,68	S2A2P2	0,0
	S2A3P1	930,13	S2A3P1	4,1
	S2A3P2	569,11	S2A3P2	0,0
	S3A1P1	62,18	S3A1P1	0,0
	S3A1P2	41,29	S3A1P2	6,4
	S3A2P1	128,11	S3A2P1	0,0
	S3A2P2	102,77	S3A2P2	0,0
	S3A3P1	855,03	S3A3P1	2,7