

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MANUELA ZEGLIN CAMARGO

MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO AMBIENTE ESTUARINO NO ENTORNO DA
CIDADE DE PARANAGUÁ – PR.

PONTAL DO PARANÁ

2011

MANUELA ZEGLIN CAMARGO

MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO AMBIENTE ESTUARINO NO ENTORNO DA
CIDADE DE PARANAGUÁ – PR.

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I, como requisito parcial à conclusão do curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

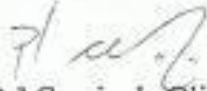
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

Manuela Zeglin Camargo

“Marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos superficiais do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá-Pr”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Prof.^o.Dr.^o.Cassia de Oliveira Farias-UERJ


Prof.^o.Dr.^o.Carlos Roberto Soares-CEM/UFPR


Msc.Michelle Alves de Abreu-CEM


Prof.^o. Dr.^o.César de Castro Martins -CEM/UFPR
Presidente

Pontal do Paraná, 07 de dezembro de 2011 .

Dedico este trabalho a minha família, em especial meu pai, Nestor Tomaz de Camargo (in memoriun), que sempre me deu força nas minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof^o. Dr. César de Castro Martins, por ter me dado a oportunidade de fazer parte do LaGPoM, ter me oferecido dois ótimos trabalhos e pela ótima orientação.

Aos membros da banca, Prof^o. Dr. Carlos Roberto Soares, Prof^a. Dra Cássia de Oliveira Farias e Msc. Michelle Alves de Abreu, pela disponibilidade em avaliar este trabalho.

À minha família, que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas, que sempre esteve por perto, mesmo longe, sempre segurando para eu não cair. Em especial à Vó Lulu, à Tia Andréa e ao Tio Ricardo, sem vocês não teria conseguido chegar até aqui.

À minha amada Ana Cláudia. Nem tenho palavras para descrever o quão importante você é pra mim, titia. Muito obrigada por tudo.

Aos meus pequenos, Júlia, Leonardo, Valéria e João. Sei que não sou uma irmã tão presente quanto deveria, mas vocês são os melhores. Amo muito vocês!!

Ao meu pai, Nestor Tomaz de Camargo, que mesmo não estando fisicamente mais ao meu lado, exerce enorme influência sobre minhas opiniões e decisões. As saudades são enormes, mas sei que sempre estará comigo.

À minha mãe, Maria Helena Zeglin, que apesar de todos os tropeços, me fez crescer, me fez aprender a ter uma percepção diferente da vida e me tornar quem eu sou.

Aos meus amigos queridos, Ju, Thiagão e Jo, que também mesmo longe sempre se fizeram presentes.

À todos do “GRR 2007”, por todos os momentos ótimos que tivemos durante os 5 anos de faculdade.

À Manu, Van, Renas, Naths, Léo, Deysi e Thaís pelas séries, jogos, conversas, “badalações”, discussões, enfim, por fazerem mais fácil e prazerosa essa jornada.

Aos colegas de laboratório, Tati, Dininha, Mari, Bet, Ana e Fabi, que sempre me auxiliaram em tudo. Em especial a Lizi, mãezona do LaGPoM, por todas as dúvidas tiradas e conselhos nos trabalhos.

À todos os professores, que me passaram todo seu conhecimento e me ajudaram na finalização deste objetivo.

Ao CNPq pelos dois anos de bolsa de Iniciação Científica e à UFPR pela oportunidade de formação.

Por último agradeço ao Bruno Guides Libardoni, por todo carinho, todos os momentos de compreensão, de puxões de orelha quando eram necessários, todos os conselhos e todos os momentos em que você me levantou dos meus “tombos”. Sem você, com certeza, o caminho teria sido muito mais árduo. Nem sei como agradecer por todos esses momentos, por todo o nosso crescimento e por todos os seus ensinamentos.

*“Gente não nasce pronta e vai se gastando,
gente nasce não-pronta e vai se fazendo.”*

Mário Sérgio Cortella

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** ESTRUTURA DOS 16 HPAs SELECIONADOS COMO PRIORITÁRIOS EM AVALIAÇÕES DE QUALIDADE AMBIENTAL PELA AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS. FONTE: MARTINS (2005). 4
- FIGURA 2:** A) ESTRUTURA DO PERHIDROCICLOPENTAFENANTRENO FONTE: CORDEIRO (2006); B) ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS. FONTE: MARTINS (2001). 5
- FIGURA 3:** DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERÓIS (EXPRESSO EM QUANTIDADES RELATIVAS DOS COMPONENTES C_{27} , C_{28} e C_{29}) EM RELAÇÃO ÀS FONTES DE ORGANISMOS E AMBIENTES. 1: FITOPLÂNCTON; 2: ZOOPLÂNCTON; 3: PLANTAS SUPERIORES. FONTE: KILLOPS & KILLOPS, 2005. 5
- FIGURA 4:** ESTRUTURA DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO. FONTE: CESCHIM, 2010. 6
- FIGURA 5:** ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIDES FECALIS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA. FONTE: CESCHIM, 2010. 7
- FIGURA 6:** MAPA DA REGIÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, DESTACANDO AS BAÍAS, AS PRINCIPAIS LOCALIDADES E A ÁREA DE ESTUDO. FONTE: ADAPTADO DE NOERNBERG *et al.*, 2006. 11
- FIGURA 7:** MAPA DA ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS. FONTE: ADAPTADO DE NOERNBERG *et al.*, 2006. 11
- FIGURA 8:** FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO (EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E FRACIONAMENTO) UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS. * P1 e P2 extraídos com 5 g de sedimento por apresentarem características visíveis de contaminação. 13
- FIGURA 9:** FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS ESTERÓIS. 14
- FIGURA 10:** RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE ALIFÁTICOS TOTAIS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS. 17

FIGURA 11: CROMATOGRAMA DO PONTO P1, ILUSTRANDO A PRESENÇA DE MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR).....	21
FIGURA 12: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS (em ng.g ⁻¹) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS.....	26
FIGURA 13: RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS TOTAIS (em µg.g ⁻¹) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS.....	29
FIGURA 14: CONCENTRAÇÃO DE COPROSTANOL EM µg.g ⁻¹ PARA CADA PONTO AMOSTRADO.....	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: FONTES DOS ESTERÓIS DE ORIGEM BIOGÊNICA ANALISADOS NESTE TRABALHO.....	6
TABELA 2: CONCENTRAÇÕES DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; ND: NÃO DETECTADO; NC ¹ : PRISTANO<LD; NC ² : MCNR<LD; IPC (ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO): $\frac{1}{2} * ((\sum C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (\sum C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (\sum C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (\sum C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}))$	18
TABELA 3: CONCENTRAÇÕES DE ALIFÁTICOS TOTAIS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.	20
TABELA 4: CONCENTRAÇÕES DOS HPAS EM ng.g^{-1} E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES.....	24
TABELA 5: CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (em ng.g^{-1}) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.	27
TABELA 6: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. FONTE: MANSUR, 2009, ADAPTADO DE COLOMBO <i>et al.</i> , 1989 E YUNKER <i>et al.</i> , 2002.	28
TABELA 7: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ANALISADOS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM E TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.	30
TABELA 8: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS FECAIS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E RAZÕES DE AVALIAÇÃO DA INTRODUÇÃO DE ESGOTO. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC ¹ : COPROSTANOL ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC ² : EPICOPROSTANOL ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO.	33
TABELA 9: CONCENTRAÇÕES DE COPROSTANOL (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.....	34

TABELA 10: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO EM AMBIENTES MARINHOS.....	35
---	-----------

RESUMO

A cidade de Paranaguá apresenta o maior índice demográfico do litoral do Paraná, diversas indústrias e o maior porto graneleiro da América Latina. O sistema de coleta e tratamento de esgoto é deficiente, fazendo com que a maior parte dos resíduos da cidade seja despejada diretamente nos rios que a circundam, alcançando o sub-estuário da Cotinga, localizado entre 25°30'-25°32'S e 48°28'-48°44'W e podendo ser transportados para mar aberto. Esse dejetos é composto por material fecal, metais, resíduos sólidos e uma grande variedade de poluentes orgânicos, como, por exemplo, hidrocarbonetos que, além de estarem presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, fazem parte da composição do petróleo e seus derivados, podendo causar sérios danos para o ecossistema. O objetivo deste trabalho foi avaliar um possível quadro de contaminação ambiental na região estuarina de entorno da cidade de Paranaguá, PR. Para tal, 11 amostras coletadas em pontos distintos desse local foram extraídas em Soxhlet por 8 horas, purificadas em coluna de adsorção e analisadas em cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de chama (GC-FID) e com espectrômetro de massa (GC-MS). A concentração dos hidrocarbonetos alifáticos totais variou entre 0,187 e 2220,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, com a maior concentração próxima ao Porto de Paranaguá com matéria orgânica de origem predominantemente petrogênica associada ao aporte recente de óleo, exceto os pontos de referência, localizados na porção mais interior do sub-estuário, onde predominou a matéria orgânica biogênica. O ponto mais próximo ao Porto de Paranaguá apresentou concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais típicas de contaminação por hidrocarbonetos ($> 500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), bem como todos os índices de avaliação que foram calculados sugerem a presença de óleo já degradado, o que pode ser explicado por sofrer influência direta dos rejeitos das atividades realizadas neste local. O somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) variou entre 5,56 e 3785,9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (maior valor encontrado também próximo ao Porto de Paranaguá) e, em apenas dois pontos, houve indícios de contaminação. A maior parte dos HPAs não apresentou predomínio entre fontes pirolíticas e petrogênicas, mas uma mistura das duas fontes. A concentração dos esteróis totais variou de 0,23 a 75,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, com matéria orgânica essencialmente marinha, porém com grande influência terrígena. Os esteróis fecais (juntamente com a cetona coprostanona) estiveram presentes em todas as amostras, indicando a introdução de esgotos não tratados na região, o que já era esperado pela ineficiência no tratamento de efluentes no município de Paranaguá.

Palavras-chave: Canal da Cotinga, hidrocarbonetos, esteróis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Hidrocarbonetos	2
1.2. Esteróis	4
1.3. Caracterização ambiental do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá	7
2. OBJETIVOS	9
2.1. Objetivo Geral	9
2.2. Objetivos específicos	9
3. MATERIAL E MÉTODOS	10
3.1. Área de Estudo	10
3.2. Amostragem	12
3.3. Análise Laboratorial.....	12
3.3.1. Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos.....	12
3.3.2. Esteróis	14
3.3.3. Avaliação do método analítico.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1. Hidrocarbonetos alifáticos.....	17
4.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	23
4.3. Esteróis	29
4.3.1. Esteróis de origem biogênica	29
4.3.2. Esteróis fecais.....	31
5. CONCLUSÃO	36
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são caracterizados por receberem grandes quantidades de matéria orgânica e nutrientes, proveniente de sua bacia de drenagem. Esse aporte, juntamente com a transferência de matéria e energia com o oceano aberto, torna esse ecossistema uma das áreas mais biologicamente ativas da biosfera (GATTUSO *et al.*, 1998).

Devido à riqueza dessas regiões, o interesse na sua exploração é muito elevado, fazendo com que ocorra uma ocupação desenfreada nas zonas costeiras, acarretando problemas para o ambiente estuarino, como a entrada de contaminantes, através das atividades de agricultura, turismo, introdução de efluentes domésticos e drenagem urbana (RAO *et al.*, 2008; MINH *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

Para o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), localizado no estado do Paraná, não é diferente, pois seus limites abrigam diversos municípios como Guaraqueçaba, Paranaguá, Antonina e Pontal do Paraná, abrangendo aproximadamente 184.000 habitantes, sendo que 75% desta população se encontra no município de Paranaguá (IBGE, 2010). Neste local ocorre uma maior influência sobre o ecossistema, tanto pelo número de habitantes quanto pela presença de um porto de grande porte.

O Porto de Paranaguá, uma das principais fontes de introdução de contaminantes para o ambiente de entorno da cidade de Paranaguá, é considerado o maior terminal graneleiro da América Latina, tendo suas atividades iniciadas em 1872 no antigo atracadouro de Paranaguá e sendo responsável pela entrada dos primeiros povoadores do Estado do Paraná (APPA, 2011). Na região existe ainda o Porto de Antonina, responsável por movimentar cargas de congelados, fertilizantes e minérios de ferro, além de ter um histórico de movimentação de carvão (APPA, 2011).

De acordo com o Centro de Abastecimento (CAB) – Águas de Paranaguá, apenas 50% da população, aproximadamente, apresentam coleta e tratamento de esgoto. O restante do esgoto que não é tratado é despejado diretamente nos rios que circundam o município ou diretamente no estuário, deixando em risco a “saúde” do ambiente marinho em seu entorno (KOLM *et al.*, 2002).

Nesse esgoto descartado, além de material fecal, metais e resíduos sólidos, uma grande variedade de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, compostos organoclorados e esteróis, alcança os estuários e, por apresentarem caráter hidrofóbico, tendem a adsorver no material particulado e a depositar no sedimento subsuperficial, o qual atua como sumidouro desses compostos (LAW & BISCAYA, 1994).

Esses compostos orgânicos podem ser denominados como marcadores orgânicos geoquímicos e caracterizam-se por apresentarem alta estabilidade química a processos de degradação, estrutura molecular estável e associação com matéria orgânica biogênica (marinha ou terrígena) e antrópica (material fecal, petróleo e derivados, entre outras fontes). Devido a essas características específicas, esses compostos têm sido amplamente utilizados como indicadores de eventos e de processos naturais e antrópicos no ambiente (COLOMBO *et al.*, 2005; WOODHEAD *et al.*, 1999; CARREIRA *et al.*, 2010).

Os marcadores orgânicos geoquímicos têm sido amplamente utilizados em estudo de avaliação de contaminação em regiões costeiras do Brasil e do mundo, atuando como uma ferramenta para gerenciamento, monitoramento e preservação do meio ambiente (COLOMBO *et al.*, 1989; FATTORE *et al.*, 1996; BÍCEGO *et al.*, 2006; VENTURINI *et al.*, 2008; CARREIRA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011). Os compostos analisados neste trabalho foram os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos e os esteróis.

1.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos podem ser divididos em dois grupos principais: os hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos e alcenos isoprenóides) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Dentre os hidrocarbonetos alifáticos saturados, destacam-se os n-alcenos, que são hidrocarbonetos de cadeia aberta e não apresentam ramificações, podendo ser sintetizados por organismos terrestres, plantas superiores, bactérias e organismos marinhos (fito e zooplâncton) (CRIPPS, 1989; WANG *et al.*, 2009).

As fontes naturais de n-alcenos contribuem com compostos de cadeias carbônicas ímpares (NRC, 1985; CRIPPS, 1989; WANG *et al.*, 1999; 2009), sendo que os n-alcenos associados a fontes marinhas apresentam cadeias com menor número de carbonos e aqueles provenientes de material terrígeno, possuem cadeias mais longas (MEDEIROS *et al.*, 2005; MUNIZ *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011). As fontes petrogênicas contribuem com n-alcenos de cadeias carbônicas pares e ímpares, sem predominância (NRC, 1985; WANG *et al.*, 1999; VENTURINI *et al.*, 2008).

Os alcenos isoprenóides são hidrocarbonetos derivados do isopreno, também de cadeia aberta, porém, com ramificações. Os mais utilizados para estudos envolvendo origem de hidrocarbonetos no ambiente marinho são o pristano e o fitano, sendo que o primeiro ocorre, normalmente, em maiores concentrações no ambiente marinho (CRIPPS, 1989; HUGUES *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2009).

O pristano é encontrado no óleo bruto e em algumas espécies que compõem o zooplâncton e animais marinhos maiores. O fitano, frequentemente encontrado no petróleo, também pode ser associado a bactérias e sedimentos anaeróbicos (CARLBERG, 1980; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; COLOMBO *et al.*, 2005). A predominância de pristano sobre fitano pode indicar que esses compostos são provenientes de fontes biogênicas (BÍCEGO *et al.*, 2006; MUNIZ *et al.*, 2006).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são contaminantes ambientais oriundos, principalmente, de fontes antrópicas, formados pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal, além de fazerem parte da composição do petróleo bruto e seus produtos refinados (WOODHEAD *et al.*, 1999; PEREIRA *et al.*, 1999; GUITART *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2009). Apresentam um ou mais anéis aromáticos em sua estrutura química, os quais podem ou não estar substituídos por cadeias alifáticas ou ainda conter heteroátomos como enxofre e oxigênio. De acordo com sua origem antrópica podem ser divididos em dois grupos:

- (i) HPAs petrogênicos: apresentam 2 ou 3 anéis aromáticos, sendo comum a presença de homólogos alquilados ou contendo heteroátomos. Quando ocorrem no ambiente marinho em maiores concentrações, comparados aos que apresentam mais de 3 anéis, são associados à introdução direta de petróleo e combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 1999; MEN *et al.*, 2009);

- (ii) HPAs pirolíticos: apresentam mais de 3 anéis aromáticos e dominância de compostos não-alquilados. São provenientes da queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal (WANG *et al.*, 1999; MEN *et al.*, 2009; CHEN & CHEN, 2011). Há grande preocupação a respeito desses hidrocarbonetos, pois, são tóxicos e quando absorvidos por animais marinhos, podem formar metabólitos ativos que são carcinogênicos (WOODHEAD *et al.*, 1999; ZHOU *et al.*, 1999)

Grande parte dos HPAs, principalmente aqueles com mais de 3 anéis aromáticos, prejudicam os ecossistemas e bioacumulam nos organismos marinhos, podendo afetar até os seres humanos. Por esse motivo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) selecionou 16 HPAs (Figura 1) para constar em sua lista de poluentes prioritários para serem analisados em estudos de qualidade ambiental, dentre os quais se encontram o benzo(a)antraceno e o benzo(b)fluoranteno, compostos já relatados como causadores de câncer em mamíferos e outros organismo marinhos (BENLAHCEN *et al.*, 1997; ZHOU *et al.*, 1998; SAMANTA *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2008)

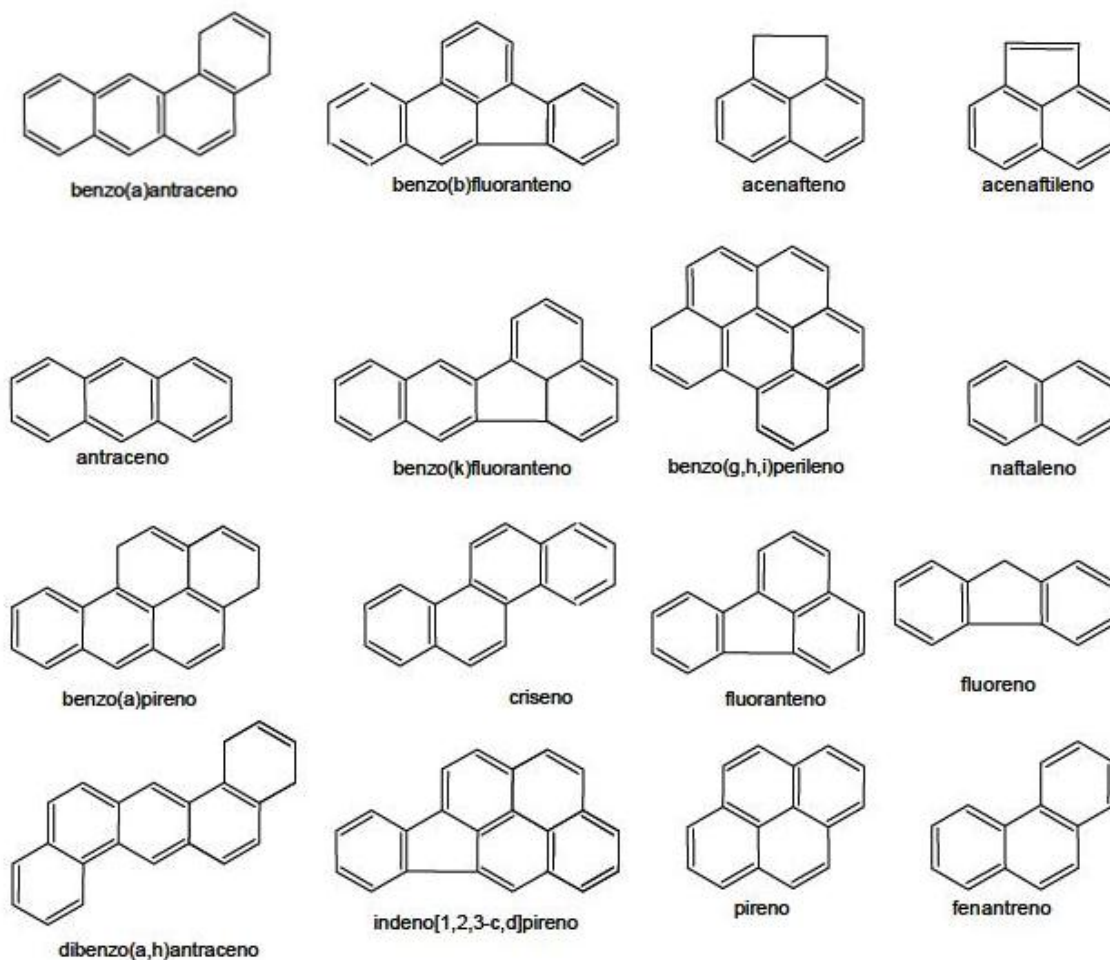


FIGURA 1: ESTRUTURA DOS 16 HPAs SELECIONADOS COMO PRIORITÁRIOS EM AVALIAÇÕES DE QUALIDADE AMBIENTAL PELA AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS. FONTE: MARTINS (2005).

1.2. Esteróis

Os esteróis são compostos químicos pertencentes ao grupo dos alcoóis, derivados do perhidrociclopentafenantreno e apresentam de 17 a 30 átomos de carbono, com a presença de um grupo hidroxila (-OH) em sua estrutura carbônica cíclica (Figura 2). Podem apresentar grupos metílicos, principalmente, nos carbonos 10 e 13 e sua classificação baseia-se na presença de diferentes grupos funcionais e insaturações em sua estrutura (VOLKMAN, 1986; LOURENÇO, 2003; CESCHIM, 2010). São essenciais a alguns organismos marinhos, fazendo parte da composição de membranas celulares, como armazenador de energia e na regulação de processos metabólicos específicos (LAUREILLARD *et al.*, 1997).

Os esteróis insaturados, ou seja, com dupla ligação na posição 5 ou 7, são denominados estenóis ou “parentais”, como, por exemplo, o colesterol, enquanto os esteróis saturados são denominados estanóis e são produtos da redução bacteriana dos estenóis, estando presentes em pequenas quantidades em organismos (VOLKMAN, 2006; RIBEIRO, 2008) Os esteróis têm sido utilizados para detalhar as fontes autóctones e alóctones de matéria orgânica, além de serem bons indicadores do aporte de esgoto doméstico para o ambiente marinho (VOLKMAN *et al.*, 1998; CARREIRA *et al.*, 2009).

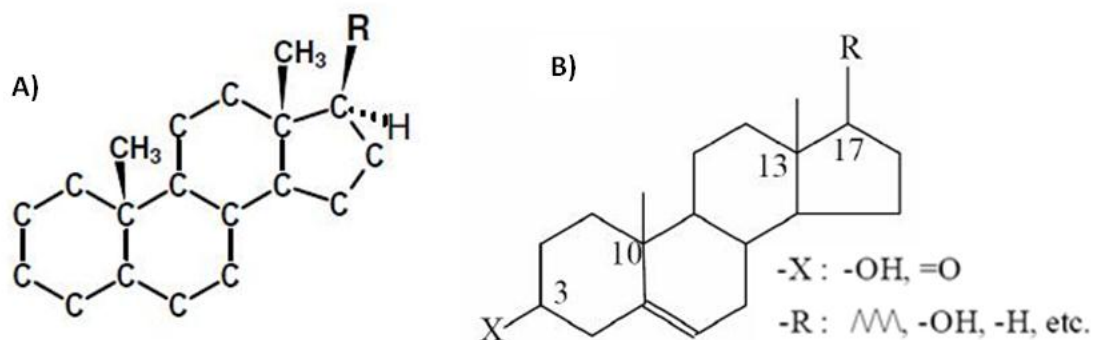


FIGURA 2: A) ESTRUTURA DO PERHIDROCICLOPENTAFENANTRENO FONTE: CORDEIRO (2006); B) ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS. FONTE: MARTINS (2001).

A distribuição do número de carbonos dos esteróis permite um grau de distinção entre as contribuições de alguns grupos de organismos (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Como mostra a figura 3, os esteróis presentes no ambiente marinho apresentam de 27 a 29 (C₂₇ a C₂₉) átomos de carbono em sua cadeia. O fitoplâncton apresenta predominância de esteróis C₂₈ (embora diatomáceas contem quantidades equivalentes de C₂₇, C₂₈ e C₂₉) (KILLOPS & KILLOPS, 2005; SICRE *et al.*, 1994).

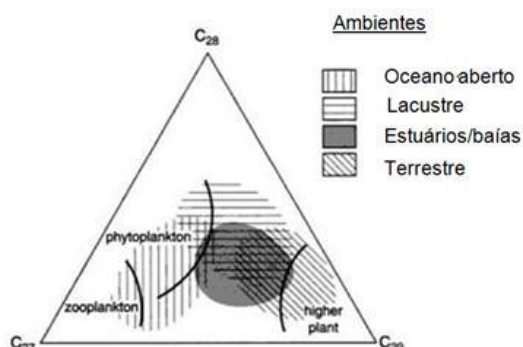


FIGURA 3: DISTRIBUIÇÃO DOS ESTERÓIS (EXPRESSO EM QUANTIDADES RELATIVAS DOS COMPONENTES C₂₇, C₂₈ e C₂₉) EM RELAÇÃO ÀS FONTES DE ORGANISMOS E AMBIENTES. 1: FITOPLÂNCTON; 2: ZOOPLÂNCTON; 3: PLANTAS SUPERIORES. FONTE: KILLOPS & KILLOPS, 2005.

Os esteróis presentes no zooplâncton apresentam predomínio de 27 átomos de carbonos em sua estrutura (C₂₇), com destaque para o colesterol, o qual é o esteroide mais abundante no ambiente marinho. O colesterol também pode ser encontrado no fitoplâncton, mas em quantidades não tão significativas quanto no zooplâncton, já que os consumidores convertem muitos dos esteróis produzidos pelo fitoplâncton em colesterol. Destacam-se os copépodos, que excretam grandes quantidades deste esteroide (VOLKMAN, 1986; COSTA *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2011).

Em plantas superiores encontram-se, principalmente, esteróis C₂₉, como sitosterol e estigmasterol, e o campesterol (esteroide C₂₈), além de estarem presentes em alguns óleos vegetais, chegando aos esgotos domésticos (MUDGE & DUCE, 2005; CARREIRA *et al.*, 2009; KALAS *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2011).

A tabela 1 resume as principais fontes dos esteróis de origem biogênica analisados neste estudo. As estruturas químicas destes compostos são mostradas na figura 4.

TABELA 1: FONTES DOS ESTERÓIS DE ORIGEM BIOGÊNICA ANALISADOS NESTE TRABALHO

Nome Usual	Fonte	Referência
Colesterol	Fito e zooplâncton	VOLKMAN, 1986
Campesterol	Plantas superiores, algas verdes, diatomáceas e dinoflagelados	VOLKMAN, 1986
Estigmasterol	Plantas superiores, diatomáceas e algas verdes	VOLKMAN, 1986
Sitosterol	Plantas superiores, algas verdes, cianobactérias e primnesiófitas	VOLKMAN, 1986

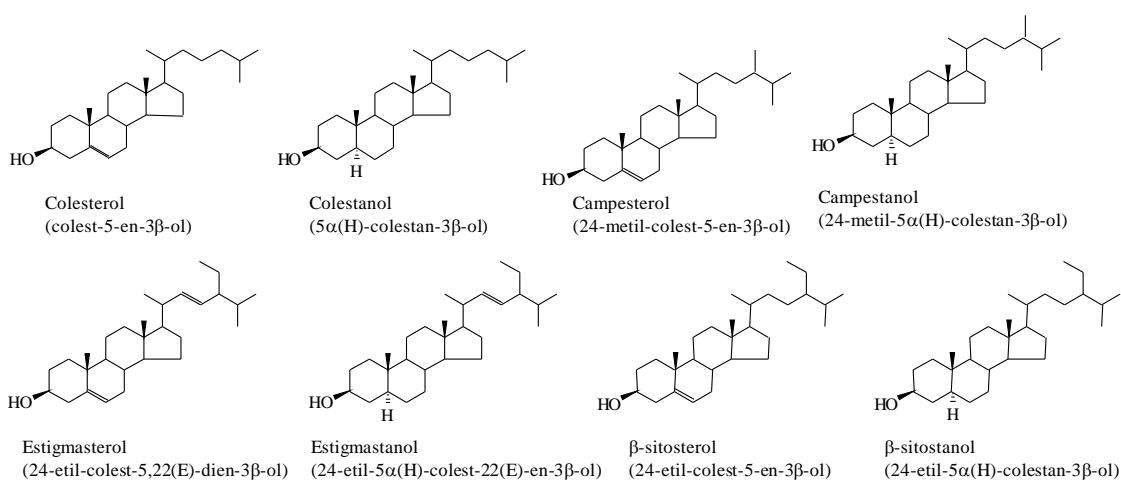


FIGURA 4: ESTRUTURA DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO. FONTE: CESCHIM, 2010.

Os esteróis também podem ser indicadores da introdução de esgoto no ambiente marinho, através dos esteróis denominados fecais – coprostanol e epicoprostanol (figura 5). O coprostanol é produzido pela redução microbiana do colesterol no trato digestivo de humanos e vertebrados maiores e compreende de 40-60% do total de esteróis excretados em dejetos humanos (FATTORE *et al.*, 1996; GONZÁLEZ-OREJA & SAIZ-SALINA, 1998; CARREIRA *et al.*, 2004).

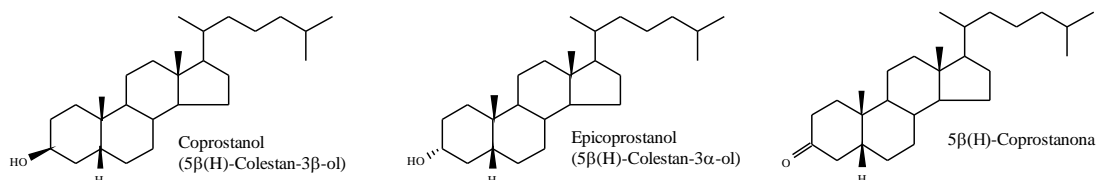


FIGURA 5: ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ESTERÓIDES FECALIS EM ESTUDOS DE GEOQUÍMICA ORGÂNICA. FONTE: CESCHIM, 2010.

O epicoprostanol, epímero do coprostanol, também é formado pela redução microbiana do colesterol e ocorre em abundância nas fezes de mamíferos marinhos, não sendo tão significativo em fezes humanas. Podem ser formados a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de efluentes, sendo utilizado, em conjunto com coprostanol, como indicador do nível de tratamento dos efluentes domésticos (FATTORE *et al.*, 1996; VOLKMAN, 2006; MUDGE & DUCE, 2005; MONTONE *et al.*, 2010).

A coprostanona (figura 5) é uma cetona que também está presente em fezes humanas e é um produto intermediário da biohidrogenação do colesterol no intestino de mamíferos e em sedimentos de ambientes anóxicos, por isso tende a ocorrer em menores quantidades que o coprostanol e o epicoprostanol (FATTORE *et al.*, 1996; MARTINS *et al.*, 2010)

1.3. Caracterização ambiental do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá

Como dito anteriormente, a rápida ocupação das zonas costeiras acarretou diversos problemas para o ambiente estuarino próximo ao município de Paranaguá, principalmente após a instalação do Porto de Paranaguá. A introdução de efluentes domésticos e industriais, assim como a ocorrência de pequenos vazamentos de óleo, colisões e limpezas de tanques de petróleo aumentam o teor de matéria orgânica e os níveis de contaminação da região (SÁ, 2003; ABREU, 2011).

Apesar da intensa atividade portuária da região, o Complexo Estuarino de Paranaguá tem sido considerado relativamente preservado, quando comparado, por exemplo, a estuários como o da Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, Estuário de Santos, em São Paulo, e até em relação a Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul (FROEHNER *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2010).

De acordo com o CAB – Águas de Paranaguá, cerca de 50% da população do município já recebe coleta e tratamento de esgoto. Entretanto, no período de amostragem (2008) deste trabalho, esse número era inferior a 30%.

A região também apresenta diversos manguezais, os quais servem de berços para o crescimento, alimentação e desova de diversas espécies de peixes. Esses peixes são a base da economia da população local, existindo mais de 50 comunidades pesqueiras nessa área (ANDRIGUETO-FILHO, 1998; ABREU, 2011).

Poucos trabalhos envolvendo a aplicação de marcadores orgânicos geoquímicos na avaliação da qualidade ambiental foram realizados na região, sendo de extrema importância para o monitoramento da “saúde” do ecossistema desse local (ABREU, 2011; MARTINS *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2011)

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar um quadro de contaminação ambiental na região estuarina do entorno da cidade de Paranaguá, PR, através da análise de hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos aromáticos e esteróis em amostras de sedimentos superficiais.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar a origem da matéria orgânica (natural ou antrópica) presente no sedimento superficial na região de estudo, através das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos;
- Determinar as concentrações de HPAs presentes no sedimento superficial e suas possíveis fontes (pirolíticas ou petrogênicas);
- Determinar as concentrações de diferentes esteróis, a fim de elucidar as fontes (autóctone ou alóctone) de matéria orgânica presentes no ambiente marinho;
- Verificar os níveis de introdução de esgoto doméstico através da concentração dos esteróis fecais e suas razões específicas;
- Comparar as concentrações dos compostos analisados com estudos realizados em outras regiões do mundo que apresentem influência antrópica, a fim de avaliar a contaminação ou não da área de estudo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de Estudo

O Complexo Estuarino de Paranaguá – CEP (Figura 6) – (25°30'S, 48°25'W) possui uma área de aproximadamente 612 km² (LANA *et al.*, 2001) e é dividido em dois eixos principais: (i) eixo leste-oeste, denominado Baía de Paranaguá, com extensão de 56 km, e; (ii) eixo norte-sul, denominado Baía de Laranjeiras, com extensão de 30 km. Segmentos menores como as baías de Guaraqueçaba, Antonina e Pinheiros e o Canal da Cotinga, interligam-se a esses dois corpos aquosos de maior porte.

A geografia e geomorfologia do CEP favorecem a execução de atividades turísticas, pesqueiras, industriais e portuárias. Em relação às atividades portuárias, há a necessidade de dragagem dos canais de acesso aos portos, para que possa comportar o tamanho dos navios. As dragagens fazem com que os sedimentos sejam ressuspensos e voltem a fazer parte do material particulado (SÁ *et al.*, 2006).

O clima da região é classificado como temperado, úmido com verão quente, com uma precipitação média anual de 2500 mm e cerca de 85% de umidade relativa do ar. O regime de marés é semi-diurno, com variações diurnas, e a temperatura da água, observada até o ano de 2001, é de 23-30°C no verão e 18-25°C no inverno (LANA *et al.*, 2001). No eixo L-O, até a região de Paranaguá, o fluxo de maré enchente é de intensidade fraca e, no trecho entre Paranaguá e Antonina, o fluxo de maré vazante é mais intenso, caracterizando a virada de maré de enchente para vazante (NOERNBERG, 2001).

O Complexo Estuarino de Paranaguá é classificado como estuário parcialmente misturado, por não apresentar homogeneidades laterais e, essencialmente, homogeneidade vertical (MARONE *et al.*, 2007).

Possui grande diversidade de ambientes, incluindo baixios, planícies de maré, costões rochosos, ilhas, manguezais, marismas e canais de maré (MACHADO, 2007), além de abrigar unidades de conservação (UC's), como o Parque Nacional do Superaguí e a Área de Proteção Ambiental (APA) de Guaraqueçaba.

Próximo a desembocadura da Baía de Paranaguá encontra-se o sub-estuário da Cotinga – Canal da Cotinga – (Figura 7), com aproximadamente 20 km de extensão. Recebe aporte dos rios Maciel, Correias, Almeidas, Guaraguaçu e Itiberê (LANA *et al.*, 2001).

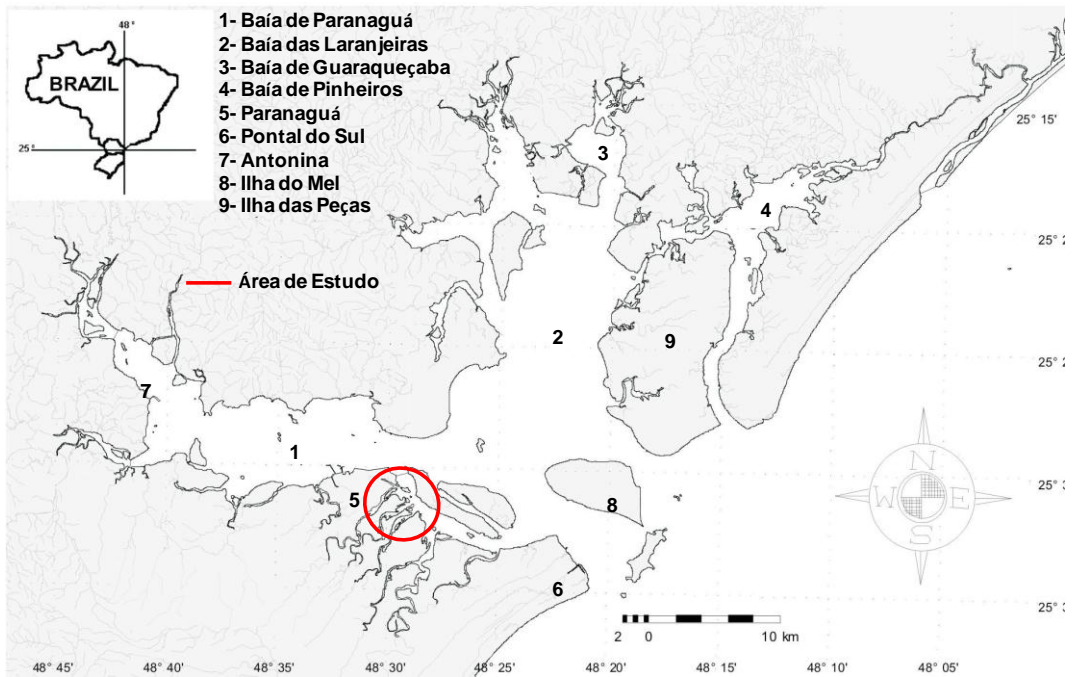


FIGURA 6: MAPA DA REGIÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, DESTACANDO AS BAÍAS, AS PRINCIPAIS LOCALIDADES E A ÁREA DE ESTUDO. FONTE: ADAPTADO DE NOERNBERG *et al.*, 2006.

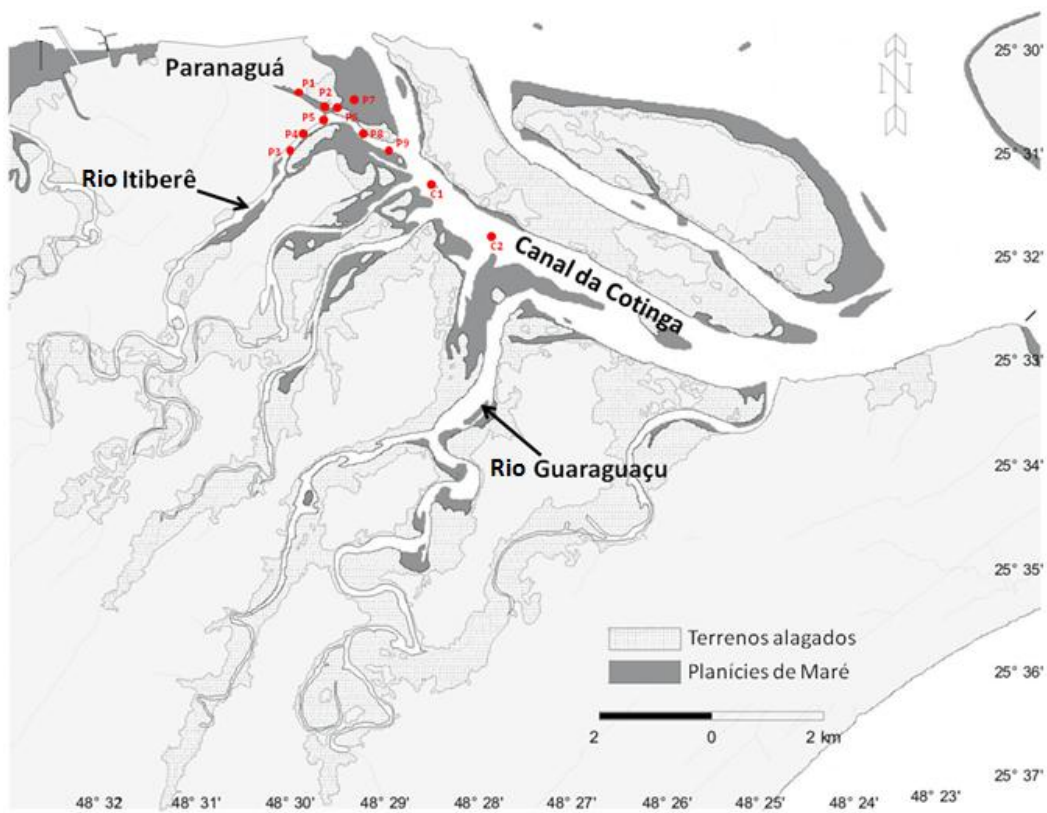


FIGURA 7: MAPA DA ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS. FONTE: ADAPTADO DE NOERNBERG *et al.*, 2006.

Segundo KOLM *et al.* (2002), o sistema de esgoto da cidade de Paranaguá é precário, sendo que a maior parte do despejo é diretamente no rio Itiberê. Toda a orla do estuário, bem como os rios que deságuam nele, são margeados por manguezais, os quais podem liberar detritos que aumentam a quantidade de matéria orgânica no ambiente (KOLM *et al.*, 2002; BERNINI & REZENDE, 2004).

A salinidade no Canal da Cotinga apresenta um gradiente ambiental, com menores valores na região mais interna e maiores valores na região próxima a desembocadura da baía, variando entre 24-29‰ no inverno e 22-28‰ no verão. Além disso, a granulometria do local apresenta predominância de areias finas a muito finas (HADLICH, 2010).

3.2. Amostragem

Em outubro de 2008 foram coletados 9 pontos ao longo do rio Itiberê e do canal artificial atrás do Porto de Paranaguá (Canal do Sabiá), juntamente com 2 pontos de referência, localizados no Canal da Cotinga (Figura 7). A coleta foi realizada com auxílio de um amostrador do tipo *Petit Ponar* e as amostras, armazenadas em bandejas de alumínio previamente calcinadas a 450 °C por 4 horas, foram congeladas até o momento da análise.

3.3. Análise Laboratorial

3.3.1. Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos

O método analítico utilizado foi baseado em UNEP (1992) (Figura 8).

Foram extraídos 20 g de sedimento seco de cada amostra (exceto nos pontos P1 e P2, que foram extraídos com 5 g por apresentarem visualmente evidências de contaminação – odor e coloração escura) em extrator Soxhlet por 8 horas, com 80 mL de uma mistura contendo 50% em volume de n-hexano e 50% de diclorometano (DCM) e fios de cobre (a fim de eliminar o enxofre inorgânico). Em cada frasco de extração foi adicionado 100 µL de padrões subrogados para avaliação do método analítico, os quais foram uma mistura de hidrocarbonetos contendo hexadeceno, eicoseno (50 ng.µL⁻¹), naftaleno-d₈, acenafeno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂ (5 ng.µL⁻¹). Os dois primeiros foram utilizados na quantificação e validação do método para os hidrocarbonetos alifáticos (AHs) e os demais para os HPAs.

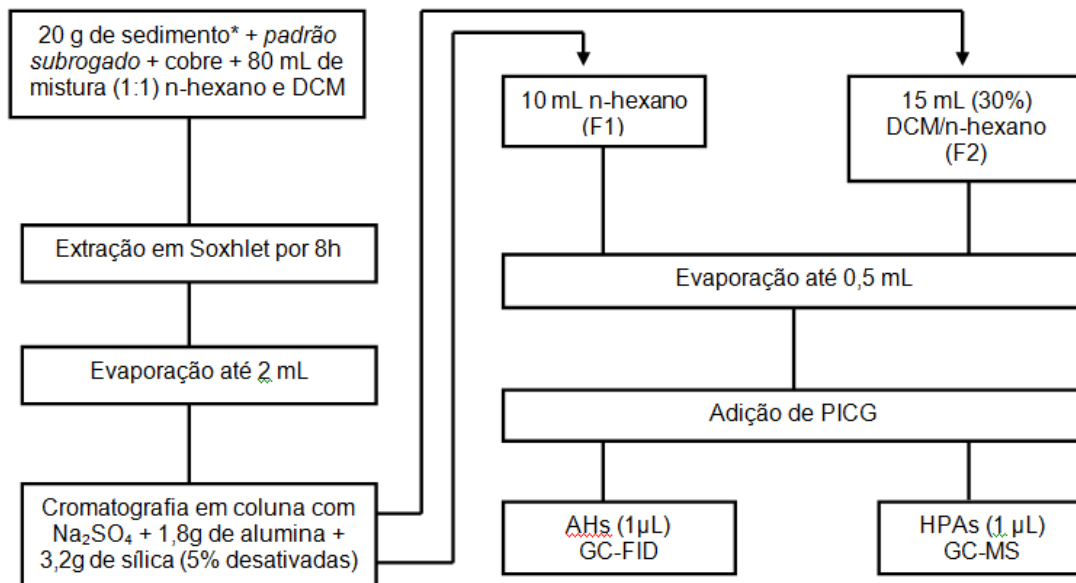


FIGURA 8: FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO (EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E FRACIONAMENTO) UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS. * P1 e P2 extraídos com 5 g de sedimento por apresentarem características visíveis de contaminação.

O extrato resultante de cada amostra foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo, sendo submetido, em seguida, à cromatografia de adsorção em coluna (*clean-up* ou purificação) contendo sulfato de sódio, 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina, os dois últimos desativados em 5% com água destilada cinco vezes extraída com n-hexano. Na coluna cromatográfica, foram adicionados 10 mL de n-hexano para obtenção da fração F1 (hidrocarbonetos alifáticos) e 15 mL de solução 30% DCM em n-hexano para obtenção da fração F2 (HPAs).

Essas frações foram concentradas, novamente, em evaporador rotativo e transferidas para ampolas contendo os padrões internos cromatográficos (50 µL de tetradeceno (50 ng.µL⁻¹) para F1 e; 50 µL de benzo(b)fluoranteno-d12 (5 ng.µL⁻¹) para F2, até um volume final de 0,5 mL.

Os hidrocarbonetos alifáticos foram analisados através da injeção de 1 µL de amostra em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (GC-FID) e os HPAs foram analisados através da injeção de 1 µL de amostra em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

As análises de laboratório até a injeção em GC-FID da fração F1 foram realizadas no Laboratório de Geoquímica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar, enquanto a injeção em GC-MS da fração F2 foi realizada no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

A calibração e quantificação das amostras injetadas seguiram o mesmo protocolo descrito detalhadamente em ABREU (2011).

3.3.2. Esteróis

O método analítico utilizado foi baseado em KAWAKAMI & MONTONE (2002) (Figura 9).

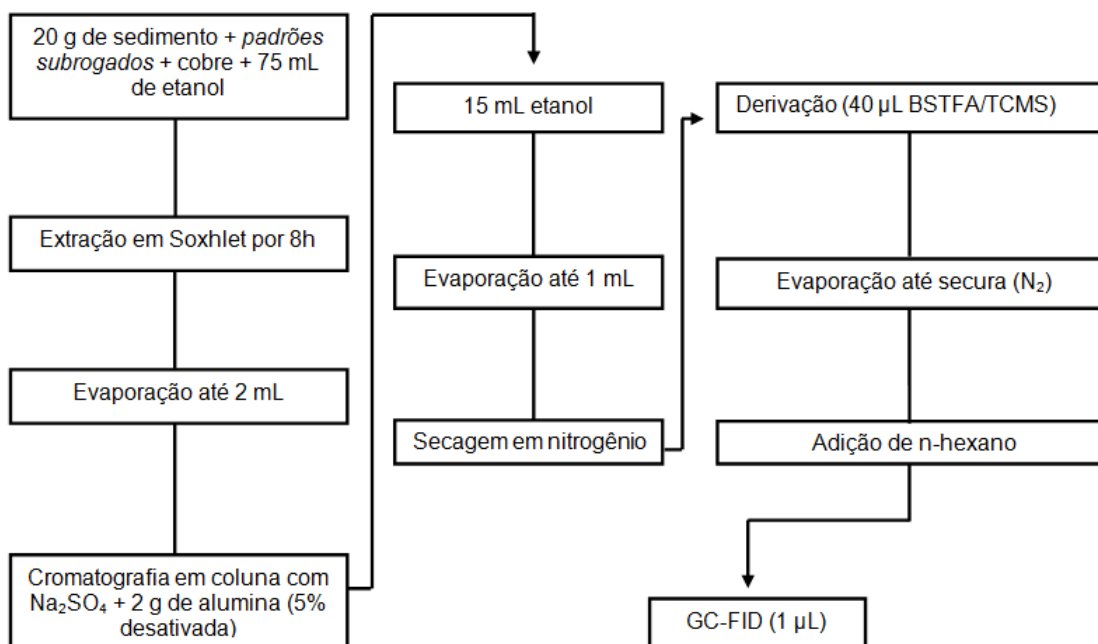


FIGURA 9: FLUXOGRAMA COM O PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS ESTERÓIS.

Foram extraídos 20 g de sedimento seco de cada amostra em Soxhlet por 8 horas, com 75 mL de etanol e fios de cobre. Cada frasco de extração recebeu 100 µL de padrão subrogado 5 α -colestano (10 ng. μ L⁻¹), para quantificação e validação do método analítico.

Após a extração, o extrato resultante de cada amostra foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo, seguido pela cromatografia de adsorção em coluna (*clean-up*) contendo sulfato de sódio e 2 g de alumina desativada a 5% com água destilada cinco vezes extraída com n-hexano. Na coluna cromatográfica, foram adicionados 15 mL de etanol, retirando uma única fração.

Esse extrato foi novamente concentrado no evaporador rotativo á vácuo até aproximadamente 1 mL e transferido para frascos afunilhados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado no nitrogênio até a secura.

Em seguida, adicionou-se 40 μL do reagente N,O-bis(trimetil-silil-trifluoracetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) para a reação de derivação. Essa reação ocorreu durante 90 minutos, a uma temperatura de aproximadamente 70°C em banho maria. Após a reação, as amostras foram novamente evaporadas em nitrogênio até secar e dissolvidas em n-hexano para serem transferidas para ampolas e ter o volume final ajustado até 0,5 mL.

Os esteróis foram analisados através da injeção de 1 μL de amostra em cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de chama (GC-FID). A calibração e quantificação das amostras injetadas seguiram o mesmo protocolo descrito detalhadamente em CESCHIM (2010).

3.3.3. Avaliação do método analítico

Para o grupo de amostras analisadas, foi extraído um branco de extração, tratado da mesma forma que as amostras. Essa análise serve para mostrar a ausência de interferentes relacionados aos solventes orgânicos (n-hexano, DCM e etanol) e aos reagentes inorgânicos. Esta etapa permite avaliar a presença de compostos que sejam introduzidos nas amostras durante o trabalho de laboratório (CITAC/EURACHEM, 2002).

No branco de extração das análises dos esteróis, não se detectou interferentes. Para o branco utilizado nas extrações dos hidrocarbonetos alifáticos (F1), a concentração de n-alcenos variou de < LD (abaixo do limite de detecção do método) a 0,009 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (n-C₂₉). Nas análises de HPAs (F2), foram detectados os seguintes compostos: naftaleno (0,93 ng.g^{-1}), dibenzo(a,h)antraceno (2,91 ng.g^{-1}), benzo(b)criseno (2,22 ng.g^{-1}). Em todas as amostras, os valores do branco de extração foram subtraídos das concentrações dos compostos analisados.

A recuperação do método foi avaliada pela análise dos padrões subrogados, através da relação entre a quantidade adicionada no início do procedimento e a aquela encontrada ao término do processo de extração. Essa etapa possibilita estimar perdas ou ganhos de massa dos compostos analisados durante a análise (BURNS, 2001).

A recuperação dos padrões foi obtida através de cálculos percentuais referentes à adição dos padrões internos cromatográficos (PICG) ao final do processo, sendo que a relação entre a quantidade de PICG e de padrões subrogados permite calcular a taxa de recuperação do método analítico.

Para os esteróis, a porcentagem de recuperação variou de 49,8 a 77,8% (média: 61,0 \pm 8,1) (5 α -colestano), com todas as amostras dentro da faixa aceitável de análise (40 – 130 %).

Para os hidrocarbonetos alifáticos, a porcentagem de recuperação variou de 56,8 a 72,9% (média: $63,3 \pm 5,3$) (hexadeceno) e 64,3 a 82,8% (média: $72,1 \pm 5,7$) (eicoseno), com todas as amostras dentro da faixa aceitável de análise (40 – 130 %).

Para os HPAs, a porcentagem de recuperação variou de 32,6 a 66,3% (média: $55,8 \pm 11,6$) (naftaleno- d_8); 69,6 a 117,9% (média: $101,3 \pm 14,6$) (acenafteno- d_{10}); 79,9 a 134,4% (média: $109,1 \pm 16,5$) (fenantreno- d_{10}); 48,9 a 81,0% (média: $69,5 \pm 9,6$) (criseno- d_{12}); e 70,5 a 124,4% (média: $107,2 \pm 15,0$) (perileno- d_{12}). Para o padrão naftaleno- d_8 , duas amostras ficaram abaixo da porcentagem estabelecida como aceitável (P2: 34,9% e P9: 32,6%) e para o padrão fenantreno- d_{10} uma amostra ficou acima do valor recomendado (P8: 134,3%).

Apesar dos valores dessas três amostras apresentarem-se fora da faixa aceitável de análise, a maioria dos pontos estudados apresentou-se entre os valores de referência, validando a utilização do método.

Os limites de detecção para os HPAs variaram entre 0,50 e 1,00 ng.g^{-1} , de modo que valores de concentração inferior a 0,50 ng.g^{-1} não foram considerados. Para os n-alcanos e alcanos isoprenóides, os limites de detecção variaram entre 0,005 e 0,009 $\mu\text{g.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferiores a 0,001 $\mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados. Para os esteróis, os limites de detecção variaram entre 0,009 e 0,017 $\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo que os valores inferiores a 0,010 $\mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Hidrocarbonetos alifáticos

A Tabela 2 apresenta as concentrações encontradas para os compostos e as razões utilizadas para a distinção da origem da matéria orgânica.

O somatório dos alifáticos totais variou de 0,187 a 2220,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (média: 215,3 \pm 634,5) (Figura 10). De acordo com VOLKMAN *et al.*, (1992), valores inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ indicam regiões não impactadas por hidrocarbonetos, enquanto valores superiores a 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$, juntamente com a presença de Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), indicam contaminação por petróleo.

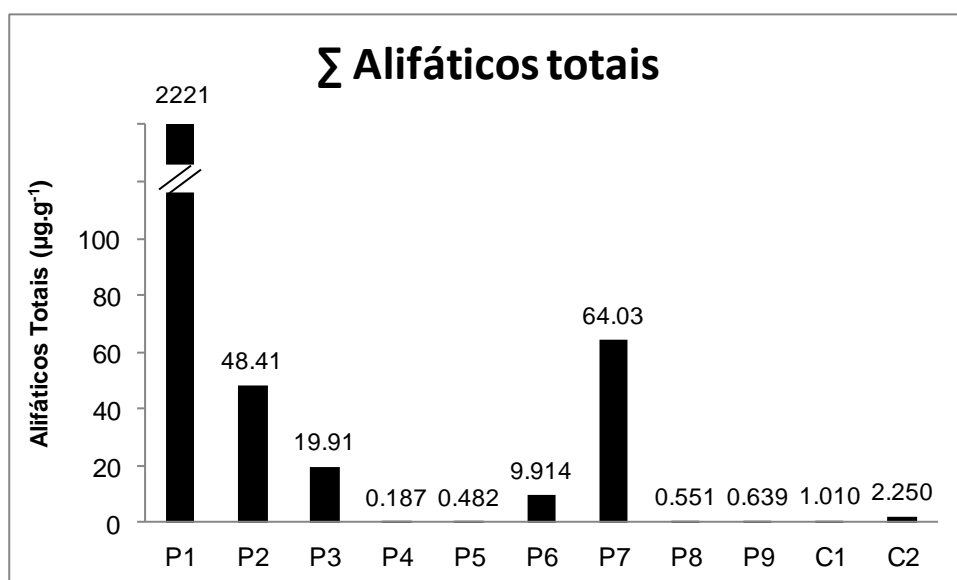


FIGURA 10: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE ALIFÁTICOS TOTAIS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS.

De todas as amostras analisadas, 64% apresentaram resultados inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$, mostrando que esses pontos não se encontram contaminados por hidrocarbonetos do petróleo. O ponto P1 foi o único que, de acordo com esse somatório, recebe aportes crônicos de hidrocarbonetos de origem petrogênica, apresentando concentração de alifáticos totais igual a 2220,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, na qual 2155,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ corresponde à MCNR.

TABELA 2: CONCENTRAÇÕES DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; ND: NÃO DETECTADO; NC¹: PRISTANO<LD; NC²: MCNR<LD; IPC (ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO): $\frac{1}{2} * ((\sum C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (\sum C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (\sum C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (\sum C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}))$.

n-Alcanos ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
n-C ₁₂	0,014	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₃	0,024	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,004	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₄	0,087	0,003	0,003	< LD	< LD	0,003	0,013	0,001	0,002	0,001	0,002
n-C ₁₅	0,377	0,003	0,003	0,002	< LD	0,004	0,026	0,002	0,002	0,002	0,004
n-C ₁₆	0,173	0,010	0,003	< LD	0,003	0,008	0,034	0,006	0,005	0,005	0,005
n-C ₁₇	1,931	0,022	0,014	0,001	0,009	0,017	0,114	0,007	0,009	0,012	0,022
n-C ₁₈	0,300	0,011	0,007	0,004	0,005	0,014	0,048	0,005	0,010	0,006	0,008
n-C ₁₉	1,597	0,014	0,011	0,003	0,005	0,012	0,054	0,004	0,005	0,005	0,009
n-C ₂₀	0,335	0,007	0,007	< LD	< LD	0,004	0,019	0,001	0,002	0,001	0,003
n-C ₂₁	0,315	0,011	0,014	0,031	0,001	0,006	0,038	0,004	0,005	0,011	0,012
n-C ₂₂	0,606	0,023	0,016	0,005	0,004	0,011	0,044	0,013	0,009	0,005	0,015
n-C ₂₃	0,514	0,050	0,042	0,005	0,010	0,020	0,114	0,015	0,017	0,021	0,042
n-C ₂₄	1,029	0,029	0,022	0,007	0,006	0,013	0,075	0,009	0,016	0,011	0,023
n-C ₂₅	2,012	0,190	0,115	0,007	0,032	< LD	0,371	0,058	0,055	0,080	0,167
n-C ₂₆	1,311	0,089	0,041	0,007	0,013	0,026	0,136	0,017	0,022	0,024	0,051
n-C ₂₇	2,513	0,345	0,219	0,007	0,058	0,116	0,681	0,070	0,077	0,148	0,324
n-C ₂₈	2,174	0,197	0,102	0,005	0,029	0,059	0,294	0,031	0,038	0,052	0,121
n-C ₂₉	7,540	0,677	0,459	0,007	0,110	0,240	1,389	0,111	0,140	0,291	0,701
n-C ₃₀	5,058	0,137	0,056	0,003	0,022	0,039	0,200	0,023	0,026	0,045	0,084
n-C ₃₁	5,907	0,317	0,197	0,007	0,051	0,093	0,489	0,058	0,068	0,116	0,292
n-C ₃₂	0,960	0,082	0,031	0,008	0,013	0,022	0,070	0,014	0,017	0,022	0,051
n-C ₃₃	3,342	0,183	0,120	0,005	0,031	0,054	0,334	0,031	0,039	0,061	0,153
n-C ₃₄	2,640	0,038	0,030	0,001	0,007	0,016	0,078	0,007	0,008	0,010	0,021
n-C ₃₅	2,675	0,045	0,039	0,002	0,010	0,020	0,116	0,011	0,012	0,015	0,041
n-C ₃₆	0,503	0,013	0,003	< LD	0,001	0,003	< LD	0,003	0,001	0,003	0,007

TABELA 2: CONTINUAÇÃO

n-Alcanos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
n-C ₃₇	0,529	0,005	0,005	< LD	< LD	0,004	0,020	< LD	0,001	0,002	0,010
n-C ₃₈	0,903	< LD	0,008	< LD	< LD	0,004	0,005	< LD	< LD	0,002	0,004

Isoprenóides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
pristano	5,583	0,010	0,007	< LD	0,005	0,007	0,056	0,003	0,002	0,003	0,002
fitano	4,514	0,013	0,007	0,001	0,004	0,008	0,058	0,004	0,004	0,003	0,004

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
Alcanos totais	45,37	2,501	1,567	0,117	0,420	0,808	4,771	0,501	0,586	0,951	2,172
Alifáticos resolvidos	65,41	2,638	1,643	0,187	0,482	0,882	4,965	0,551	0,639	1,010	2,250
MCNR	2155,1	45,77	18,27	n.d	n.d	9,032	59,06	n.d	n.d	n.d	n.d
Alifáticos totais	2220,5	48,41	19,91	0,187	0,482	9,914	64,03	0,551	0,639	1,010	2,250
Pristano/fitano	1,24	0,77	1,00	n.c ¹	1,25	0,88	0,97	0,75	0,50	1,00	0,50
Pristano/C ₁₇	2,89	0,45	0,50	n.c ¹	0,56	0,41	0,49	0,43	0,22	0,25	0,09
Fitano/C ₁₈	15,0	1,18	1,00	0,25	0,80	0,57	1,21	0,80	0,40	0,50	0,50
MCNR/Alifáticos resolvidos	32,9	17,35	11,12	n.c	n.c	10,24	11,90	n.c	n.c	n.c	n.c
IPC	1,89	3,18	4,34	1,24	3,38	3,13	4,20	3,53	3,30	4,53	4,98

Os valores dos hidrocarbonetos alifáticos totais nos 7 pontos onde as concentrações foram inferiores a $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ são próximos aos encontrados para as regiões de Macaé e Arraial do Cabo, no Rio de Janeiro ($0,07$ a $3,17 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $2,68$ a $5,74 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). Entretanto a região de Arraial, mesmo com concentrações baixas de alifáticos totais é considerada como sob influência antrópica com relação à introdução de hidrocarbonetos do petróleo (TANIGUCHI, 2002).

Esses valores podem ainda ser comparados com os encontrados na Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, região considerada de moderada a altamente contaminada por petróleo. Na desembocadura dos principais efluentes no entorno da cidade de Rio Grande, e que deságuam na Lagoa dos Patos, a concentração dos alifáticos totais variou de $1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $129,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ (MEDEIROS *et al.*, 2005). Através dessas comparações fica claro que, de acordo com o somatório dos alifáticos totais, esses 7 pontos do entorno de Paranaguá, realmente não sofrem contaminação por óleo.

A concentração verificada no ponto P1 pode ser comparada com os valores encontrados na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, e na Baía de Hong Kong, locais considerados seriamente contaminados, com concentrações variando de $1,81$ a $1990 \mu\text{g.g}^{-1}$ (TROVÃO e CARREIRA, 2009) e $4,5$ a $1996 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ZHENG & RICHARDSON, 1999), respectivamente. O alto valor de alifáticos totais do ponto P1 pode ser ocasionado pela proximidade com o porto de Paranaguá, sofrendo influência direta da descarga dos efluentes.

TABELA 3: CONCENTRAÇÕES DE ALIFÁTICOS TOTAIS (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.

Local	Σ -alifáticos totais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Referência
Entorno de Paranaguá	0,19 – 2220,5	Este estudo
Macaé	0,07 – 3,17	TANIGUCHI, 2002
Arraial do Cabo	2,68 – 5,74	TANIGUCHI, 2002
Lagoa dos Patos	1,10 – 129,6	MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005
Baía de Guanabara	1,81 – 1990,0	TROVÃO & CARREIRA, 2009
Hong Kong	4,50 – 1996,0	ZHENG & RICHARDSON, 1999

Durante a determinação cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos, pode-se verificar a ocorrência da Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), composta de inúmeros isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos, que não podem ser resolvidos pelos métodos cromatográficos de rotina, e aparecem como uma elevação da linha de base do cromatograma (figura 11) (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; AZIMI *et al.*, 2005; BÍCEGO *et al.*, 2006).

A presença de MCNR normalmente está associada com resíduos degradados ou intemperizados do petróleo, por apresentarem moléculas muito resistentes a biodegradação e acumularem nos sedimentos (READMAN *et al.*, 2002; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; AZIMI *et al.*, 2005; BÍCEGO *et al.*, 2006).

Em 45% dos pontos analisados foi observada a presença de MCNR, que variou de 9,032 a 2155,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo que, em todas essas amostras, correspondeu a mais de 90% dos alifáticos totais presentes. Esses valores sugerem a introdução de hidrocarbonetos de fontes antrópicas. Os pontos P2, P3 e P7 que anteriormente apresentaram valores intermediários de alifáticos totais (entre 10 – 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), embora não severamente contaminados, podem ser descritos como sujeitos a alguma introdução de hidrocarbonetos de origem antrópica.

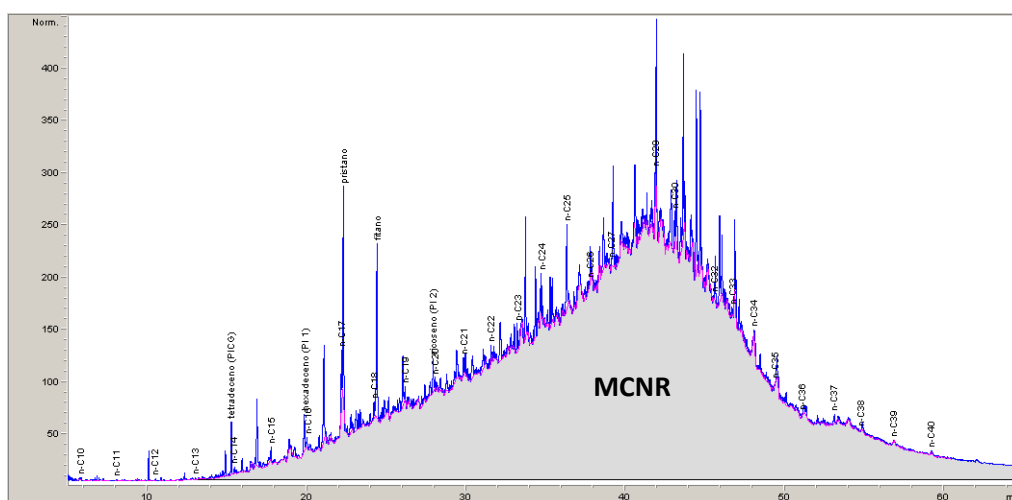


FIGURA 11: CROMATOGRAMA DO PONTO P1, ILUSTRANDO A PRESENÇA DE MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR).

A razão entre a Mistura Complexa Não Resolvida e o somatório dos alifáticos resolvidos (todos os compostos da fração F1 que foram separados na coluna cromatográfica) tem sido utilizada para determinar as entradas de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente, discriminando entre fontes biogênicas e petrogênicas (MOILLERON *et al.*, 2002; AZIMI *et al.*, 2005), onde valores maiores que 4,0 indicam presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica (READMAN *et al.*, 2002; BÍCEGO *et al.*, 2006).

Para as amostras que apresentaram MCNR, a variação foi de 10,2 a 32,9 (média: $16,7 \pm 8,49$), ou seja, todas as amostras indicaram a presença de hidrocarbonetos do petróleo. Ressalta-se que, o ponto P6, apesar de apresentar um alto valor para esta razão, apresentou baixa concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais ($9,914 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

A concentração de MCNR dos pontos P3 e P6 foram relativamente baixas, enquanto as dos pontos P2 e P7 equivalem aos encontrados na maioria dos pontos analisados em regiões classificadas como poluídas. O ponto P1 apresentou concentração maior do que aquelas encontradas tanto na Baía de Hong Kong ($1760 \mu\text{g.g}^{-1}$) (ZHENG & RICHARDSON, 1999) quanto no sistema estuarino de Santos e São Vicente ($2015 \mu\text{g.g}^{-1}$), local que também apresenta intensa atividade antrópica (BÍCEGO *et al.*, 2006).

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) também tem sido utilizado para determinar a origem dos compostos, levando em consideração as concentrações dos hidrocarbonetos de cadeias carbônicas ímpares sobre os de cadeias carbônicas pares nos n-alcenos de maior massa molecular ($\text{C}_{25} - \text{C}_{34}$) (CRIPPS, 1989; WANG *et al.*, 1999). Para valores em torno de 1,0, e altas concentrações de alifáticos totais, a origem dos n-alcenos é, geralmente, antrópica, provenientes de contaminação petrogênica (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; TERNOIS *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 1999), enquanto que para valores maiores que 4,0, os n-alcenos são de origem biogênica, associado ao aporte terrígeno (HOSTETTLER *et al.*, 1999; TANIGUCHI, 2002; MUNIZ *et al.*, 2006).

O IPC variou de 1,24 a 4,98 (média: $3,43 \pm 1,06$) e indicou hidrocarbonetos de origem antrópica em 64% dos pontos. Os pontos P3, P7, C1 e C2 apresentaram valores superiores a 4,00, evidenciando a presença de hidrocarbonetos oriundos de material biogênico, essencialmente terrígeno.

O último índice utilizado para discriminar a origem dos hidrocarbonetos alifáticos no ambiente marinho é a razão entre as concentrações dos isoprenóides pristano e fitano. Como pristano está associado a hidrocarbonetos de origem natural e é encontrado em maiores quantidades do que o fitano, composto associado a ambiente redutores e também presente no petróleo bruto, essa razão indica se os hidrocarbonetos alifáticos são biogênicos ou antrópicos (WANG *et al.*, 1999; MEDEIROS *et al.*, 2005; BÍCEGO *et al.*, 2006). Valores próximos a 1,0 indicam hidrocarbonetos de origem petrogênica, enquanto entre 2,0 e 7,0, indicam origem biogênica (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; MUNIZ *et al.*, 2006).

A razão variou entre 0,50 e 1,25 (média: $0,89 \pm 0,25$), sendo que o ponto P4 apresentou pristano abaixo do limite de detecção, não sendo possível calcular o índice. Todas as amostras, inclusive os pontos controle, indicaram a equivalência entre a concentração dos dois compostos, sugerindo a presença de hidrocarbonetos de fontes petrogênicas. Entretanto, esta razão deve ser utilizada com ressalvas, visto que na maioria dos pontos estudados, a concentração destes isoprenóides foram baixas ($< 0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$) e próximas ao limite de detecção do método.

As razões pristano/n-C₁₇ e fitano/n-C₁₈, indicam a presença de óleo e a degradação relativa dos n-alcenos, admitindo valores menores que 2,0 como sendo de óleo pouco degradado, de origem recente, e valores maiores que 2,0, de óleo já degradado (COLOMBO *et al.*, 1989; WANG *et al.*, 1999; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004).

A variação encontrada para a razão pristano/n-C₁₇ foi de 0,09 a 2,89 (ponto P4 não foi calculado por apresentar pristano abaixo do limite de detecção), enquanto para fitano/n-C₁₈ foi de 0,25 a 15,0. Todos os pontos, exceto o ponto P1, mostraram-se com a presença de óleo de origem recente, pouco degradado, e P1 foi o único que apresentou contaminação crônica de óleo. A mesma ressalva feita anteriormente para a razão pristano/fitano deve ser considerada nestas razões, pois ambas dependem das concentrações dos isoprenóides.

De maneira geral, todos os pontos estudados apresentaram hidrocarbonetos associados com origem antrópica, mesmo que em baixas concentrações, e com predominância de óleo de introdução recente. Apenas o ponto P1, local mais impactado, apresentou hidrocarbonetos relacionados ao óleo em estágio degradado. A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos tem como principal objetivo discriminar a origem da matéria orgânica encontrada no ecossistema marinho, não podendo, sozinha, ser utilizada para diagnosticar efetivamente contaminação de um ambiente, sendo necessária também a determinação dos HPAs, que será mostrada adiante.

4.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

A Tabela 4 apresenta as concentrações de HPAs individuais e as razões utilizadas para a distinção de sua origem e avaliação da contaminação em todos os pontos amostrados.

O somatório dos HPAs (exceto perileno e reteno, que podem ser encontrados naturalmente no ambiente), variou de 5,56 a 3786,0 ng.g⁻¹ (média: 466,0 ± 1075,3) (Figura 12), com maior valor, encontrado no ponto P1.

TABELA 4: CONCENTRAÇÕES DOS HPAS EM ng.g⁻¹ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES.

HPAs (ng.g ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2	TEL	PEL
HPAs (2-3 anéis)													
Naftaleno	654,4	8,11	16,9	134,4	0,45	22,9	27,3	1,17	1,47	3,77	4,97	34,57	390,64
Bifenil	58,2	1,71	1,57	11,0	< LD	1,52	7,80	< LD	0,61	0,51	0,86		
Acenaftileno	138,9	1,47	2,87	25,9	< LD	1,27	1,50	< LD	< LD	< LD	0,87	5,87	127,87
Acenafteno	16,6	< LD	< LD	1,91	< LD	< LD	21,4	< LD	< LD	< LD	< LD	6,71	88,90
Fluoreno	34,5	0,63	< LD	2,54	< LD	< LD	29,7	< LD	< LD	< LD	< LD	21,17	144,35
Fenantreno	201,2	2,80	3,33	15,2	0,52	3,03	99,4	0,71	1,21	1,28	1,65	86,68	543,53
Antraceno	22,1	< LD	< LD	2,05	< LD	< LD	10,2	< LD	< LD	< LD	< LD	46,85	245,00
HPAs (4-6 anéis)													
Fluoranteno	105,5	2,60	2,31	4,23	< LD	5,49	44,3	0,60	1,70	1,02	1,59	112,82	1493,54
Pireno	110,0	2,42	2,42	4,45	< LD	4,14	94,6	< LD	1,17	0,74	1,29	152,66	1397,60
Benzo(c)fenantreno	13,73	< LD	< LD	< LD	< LD	0,64	14,66	< LD	< LD	< LD	< LD		
Benzo(a)antraceno	47,9	1,67	1,31	1,13	< LD	4,95	6,31	< LD	1,10	0,76	0,97	74,83	692,53
Criseno	138,9	2,10	1,85	1,35	< LD	5,13	20,2	0,58	1,39	0,59	1,19	107,77	845,98
Benzo(b)fluoranteno	74,0	1,96	2,73	0,83	< LD	4,19	20,7	0,85	1,97	0,83	1,49	-	-
Benzo(j+k)fluoranteno	45,2	2,42	1,32	0,59	< LD	5,96	94,4	0,59	1,07	0,56	1,20	-	-
Benzo(e)pireno	91,5	2,34	2,03	0,94	< LD	5,01	2,26	0,83	1,30	0,68	1,30		
Benzo(a)pireno	62,0	1,90	1,54	1,05	< LD	6,02	25,0	0,89	1,26	0,50	1,13	88,81	763,22
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	69,6	3,23	< LD	< LD	< LD	2,89	24,8	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	18,9	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	36,48	< LD	< LD	< LD	< LD	6,22	134,61
Benzo(b)criseno	6,69	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	12,9	< LD	< LD	< LD	< LD		
Benzo(g,h,i)perileno	90,5	4,17	< LD	< LD	< LD	1,81	88,0	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-

NOTA: < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; *: EXCETO PERILENO E RETENO; %PERILENO: RAZÃO ENTRE O PERILENO E O TOTAL DOS HPAs NÃO-SUBSTITUÍDOS; ANT: ANTRACENO; Σ-178: SOMATÓRIO ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 178; FL: FLUORANTENO; Σ-202: SOMATÓRIO DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 202; BzA: BENZO(A)ANTRACENO; Σ-228: SOMATÓRIO DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 228; IND: INDENO[1,2,3-C,D]PIRENO; Σ-276: SOMATÓRIO DOS ISÔMEROS DE MASSA MOLECULAR 276; C₀-FEN: FENANTRENO (C₀); Σ-(C₀+C₁)FENS: SOMATÓRIO DA CONCENTRAÇÃO DOS METILFENANTRENOS (C₁) E O ISÔMERO NÃO ALQUILADO; NC²: PERILENO<LD; NC¹: ANTRACENO<LD; NC²: FLUORANTENO<LD; NC³: PIRENO<LD; NC⁴: BENZO(A)ANTRACENO<LD; NC⁵: CRISENO<LD; NC⁶: INDENO<LD; NC⁷: BENZO(G,H,I)PERILENO<LD; NC⁸: METILFENANTRENOS<LD

TABELA 4: CONTINUAÇÃO

HPAs (ng.g ⁻¹)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
Alquil-HPAs											
Σ-C ₁ -fenantreno	437,0	2,01	1,82	0,54	< LD	< LD	40,8	< LD	< LD	< LD	< LD
Σ-C ₁ -naftaleno	129,3	4,36	3,55	19,0	< LD	2,49	16,6	0,60	1,42	1,37	1,87
Σ-C ₂ -naftaleno	470,5	9,81	4,13	5,71	4,05	5,27	59,2	4,79	3,19	4,36	3,10
Σ-C ₃ -naftaleno	698,0	1,23	< LD	< LD	0,54	< LD	21,2	< LD	< LD	0,50	< LD
Metilfluoranteno	9,99	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	9,05	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilpireno	25,1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7,89	< LD	< LD	< LD	< LD
Metilcriseno	16,4	< LD	< LD	< LD	< LD	0,19	4,25	< LD	< LD	< LD	< LD
outros											
Reteno	37,5	0,63	1,17	0,73	< LD	0,91	12,9	0,50	1,16	< LD	< LD
Perileno	58,6	10,8	7,14	< LD	1,80	5,68	49,2	1,95	3,17	4,65	6,29
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
ΣHPAs*	3788,0	57,0	49,8	232,6	5,56	82,9	840,7	11,6	18,9	17,5	23,5
ΣHPAs 2-3 anéis	1125,7	14,7	24,7	192,8	0,97	28,7	197,3	1,88	3,29	5,56	8,35
ΣHPAs 4-6 anéis*	874,1	24,8	15,5	14,6	< LD	46,2	484,6	4,34	11,0	5,68	10,2
% perileno	2,85	21,4	15,1	n.c ^a	65,0	7,05	6,73	23,9	18,2	29,3	25,4
Ant/ Σ-178	0,10	n.c ¹	n.c ¹	0,12	n.c ¹	n.c ¹	0,09	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹
Fl/ Σ-202	0,49	0,52	0,49	0,49	n.c ^{2,3}	0,57	0,32	n.c ³	0,59	0,58	0,55
BzA/ Σ-228	0,26	0,44	0,41	0,46	n.c ^{4,5}	0,49	0,24	n.c ⁴	0,44	0,56	0,45
Ind/ Σ-276	0,43	0,44	n.c ^{6,7}	n.c ^{6,7}	n.c ^{6,7}	0,61	0,22	n.c ^{6,7}	n.c ^{6,7}	n.c ^{6,7}	n.c ^{6,7}
C ₀ -fen/ Σ-(C ₀ +C ₁)fens	0,32	0,58	0,65	n.c ⁸	n.c ⁸	n.c ⁸	0,71	n.c ⁸	n.c ⁸	n.c ⁸	n.c ⁸

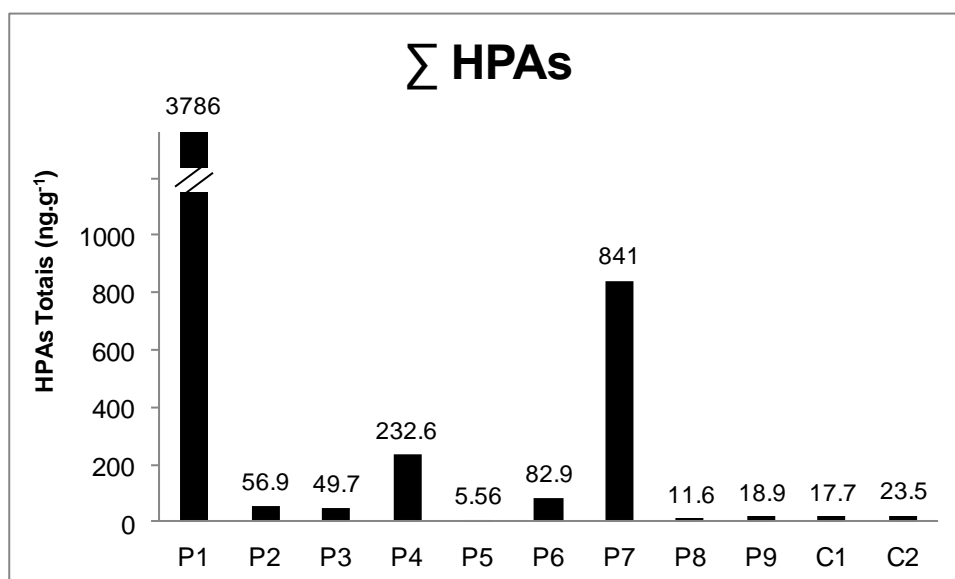


FIGURA 12: RESULTADO DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS (em ng.g⁻¹) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS.

Comparando as concentrações encontradas no Estuário do Rio Daliao, na China (276 a 1607 ng.g⁻¹) – considerado de moderado a altamente contaminado (MEN *et al.*, 2009) – com as obtidas por este estudo, a concentração encontrada no ponto P7 foi similar e a do ponto P1 é maior, sendo que para o estuário chinês, apenas estão sendo considerados os 16 HPAs prioritários. Entretanto, se comparado P1 as concentrações máximas encontradas na Baía de Guanabara, RJ (7751 ng.g⁻¹) (SILVA *et al.*, 2007), no sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP (68130 ng.g⁻¹) (BÍCEGO *et al.*, 2006), na Baía de Todos os Santos, BA (4187 ng.g⁻¹) (WAGENER *et al.*, 2010) e na Lagoa dos Patos, RS (11780 ng.g⁻¹) (MEDEIROS *et al.*, 2005), o ponto próximo ao Porto de Paranaguá apresenta uma concentração inferior, porém, indicadora de contaminação por HPAs.

Das 11 amostras analisadas, 7 apresentaram predominância de HPAs de 4-6 anéis aromáticos, sugerindo uma maior contribuição de fontes pirolíticas, associadas, principalmente, a queima de combustíveis fósseis. A distinção exata das fontes será avaliada mais adiante, através das razões que envolvem os compostos analisados.

TABELA 5: CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (em ng.g⁻¹) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.

Local	∑HPAs totais (ng.g ⁻¹)	Referência
Entorno de Paranaguá, PR	5,56 a 3786,0	Este estudo
Baía de Guanabara, RJ*	77 a 7751	SILVA <i>et al.</i> , 2007
Baía de Santos, SP	22,6 a 68130	BÍCEGO <i>et al.</i> , 2006
Baía de Todos os Santos, BA	64 a 4187	WAGENER <i>et al.</i> , 2010
Lagoa dos Patos, RS	37,7 a 11779,9	MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005
Estuário Daliao – China*	276,26 a 1606,89	MEN <i>et al.</i> , 2009

NOTA: * Apenas os 16 HPAs prioritários foram analisados.

No ambiente marinho, pode-se encontrar perileno de origem natural ou antrópica. Para a distinção da fonte, é analisada a porcentagem de perileno em relação ao total de HPAs não-substituídos, na qual admite a origem biogênica desse composto para valores superiores a 10% (COLOMBO *et al.*, 1989; MEDEIROS *et al.*, 2005).

Das 10 amostras que continham perileno (P5 apresentou concentração abaixo do limite de detecção), 3 indicaram que os HPAs são oriundos de fontes antrópicas e nas demais, prevalecem os de fonte natural.

Para os HPAs listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (EPA), foram definidos limites que visam a proteção da vida aquática, baseado na probabilidade de efeitos deletérios sobre os organismos. Esses limites são denominados TEL (*Threshold Effect Level*) que apresenta a concentração abaixo da qual raramente esperam-se efeitos adversos na biota e o PEL (*Probable Effect Level*), que representa a concentração acima da qual frequentemente são esperados efeitos adversos na biota.

Para as concentrações entre esses dois limites, espera-se que, ocasionalmente, possa ocorrer efeito a biota (BUCHMAN, 1999). Dos 16 HPAs prioritários analisados, apenas o naftaleno e o acenaftileno apresentaram concentrações acima do limite PEL, ambos no ponto P1. Esse mesmo ponto apresentou concentrações entre os limites TEL e PEL para cinco HPAs analisados (acenafteno, fluoreno, fenantreno, criseno e dibenzo(a,h)antraceno), sendo possível prever algum efeito para os organismos presentes no local.

Para diferenciar as fontes antrópicas de HPAs entre pirolíticas e petrogênicas, algumas razões que envolvem compostos específicos de mesma massa molecular têm sido utilizadas (COLOMBO *et al.*, 1989; YUNKER *et al.*, 2002) (Tabela 6).

TABELA 6: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. FONTE: MANSUR, 2009, ADAPTADO DE COLOMBO *et al.*, 1989 E YUNKER *et al.*, 2002.

Parâmetros de Avaliação	Critérios	Fontes
Razão Ant/ Σ-178 Razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno)	0,00 – 0,10 0,10 – 0,20 > 0,20	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão Fl/ Σ-202 Razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno)	0,00 - 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
Razão BzA/ Σ-228 Razão entre o benzo(a)antraceno e a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,35 > 0,35	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão Ind/ Σ-276 Razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
Co-fen/ Σ-(Co+C1)fens Razão entre fenantreno (Co) com a soma das concentrações dos metilfenantrenos (C1) e o isômero não alquilado(fenantreno)	0,00 – 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão

Dos 9 pontos analisados (P5 e P8 apresentaram todos os compostos avaliados abaixo do limite de detecção), quatro indicaram a presença de HPAs de origem pirolítica (P6, P9, C1 e C2), associados à queima de biomassa vegetal e carvão. Os demais pontos (P1, P2, P3, P4 e P7), apresentaram mistura de fontes, tanto associados a petróleo e derivados, que podem ser resultado da descarga de efluentes, quanto de combustão de petróleo e derivados e também carvão e biomassa vegetal.

Considerando todos os pontos amostrados, fica claro que a região recebe HPAs provenientes de combustão, principalmente de biomassa vegetal e carvão, sendo esta contribuição mais efetiva do que aquelas oriundas de petróleo bruto ou da combustão de seus derivados. Esse resultado se deve, principalmente, pela contribuição das diversas indústrias localizadas no município de Paranaguá, onde os HPAs liberados aderem ao material particulado da atmosfera, depositando-se na superfície das águas oceânicas ou transferidos por drenagem fluvial para as águas estuarinas (PARK *et al.*, 2001).

Entretanto, esta maior concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oriundos da combustão pode também ser explicada pela maior facilidade de adsorção desses HPAs de maior massa molecular em partículas sólidas, aumentando sua concentração, ou ainda pela maior resistência que esses compostos apresentam a biodegradação, devido à alta interação entre os HPAs (4-6 anéis) e o material particulado associado, que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Considerando a soma das concentrações de 48 compostos quantificados, apenas nos pontos P1 e P7 apresentam concentrações compatíveis com níveis de contaminação. A maior parte dos HPAs encontrados não apresentou predomínio entre fontes pirolíticas ou petrogênica, mas uma mistura das duas fontes.

4.3. Esteróis

4.3.1. Esteróis de origem biogênica

A Tabela 7 apresenta as concentrações encontradas para os esteróis de origem biogênica e as razões utilizadas para a distinção de sua origem (marinha ou terrígena).

A concentração de esteróis totais variou de 0,23 a 75,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (média: $25,53 \pm 27,17$) (Figura 13), ocorrendo a predominância de esteróis C_{29} .

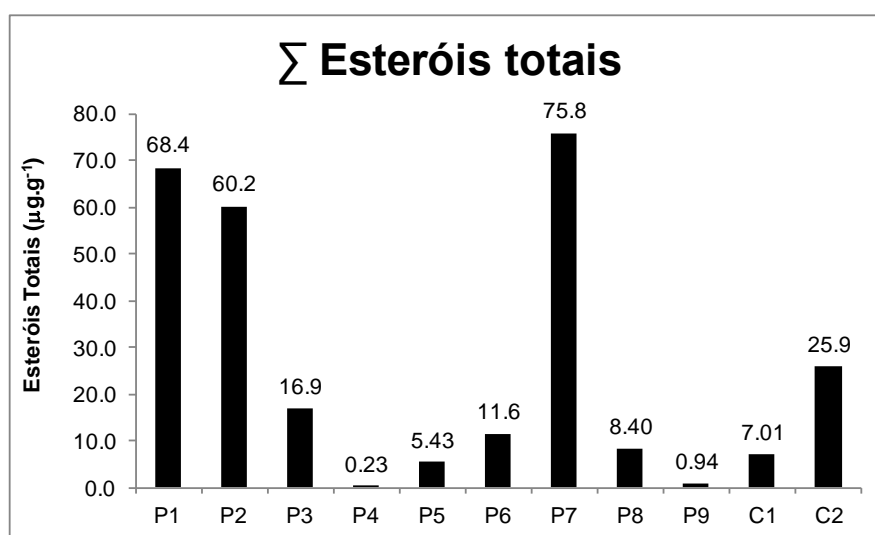


FIGURA 13: RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÃO DOS ESTERÓIS TOTAIS (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) PARA OS PONTOS AMOSTRADOS.

TABELA 7: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ANALISADOS EM $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM E TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.

Esteróis ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
Colesterol	1,81	7,27	2,42	0,01	0,63	1,59	0,93	1,92	0,23	0,80	5,36
Colestanol	0,79	4,83	0,80	0,02	0,35	0,21	0,82	0,42	0,08	0,29	0,84
Campesterol	16,9	5,84	1,37	0,05	0,46	0,82	4,39	0,70	0,14	< LD	2,47
Campestanol	1,29	5,68	1,30	< LD	0,68	0,60	1,39	0,55	< LD	0,99	2,30
Estigmasterol	17,9	6,76	2,41	< LD	1,20	4,52	31,9	0,94	0,49	2,22	3,98
Estigmastanol	4,80	4,01	1,49	< LD	< LD	< LD	28,8	0,39	< LD	< LD	1,56
Sitosterol	5,13	12,6	3,90	0,15	1,23	1,87	4,17	2,17	< LD	1,60	6,15
Sitostanol	2,28	5,99	1,50	< LD	0,70	1,84	1,92	1,07	< LD	0,95	2,91
Esteróis totais*	68,4	60,2	16,9	0,23	5,43	11,6	75,8	8,40	0,94	7,01	25,9
colesterol/colestanol	2,29	1,51	3,03	0,50	1,80	7,57	1,13	4,57	2,88	2,76	6,38
sitosterol/sitostanol	2,25	2,10	2,60	n.c ¹	1,76	1,02	2,17	2,03	n.c ¹	1,68	2,11
Campesterol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Estigmasterol	1,1	1,2	1,8	n.c ³	2,6	5,5	7,3	1,3	3,5	n.c ²	1,6
Sitosterol	0,3	2,2	2,8	3,0	2,7	2,3	0,9	3,1	n.c ⁴	n.c ²	2,5

NOTA: < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC¹: SITOSTANOL < LD; NC²: CAMPESTEROL < LD; NC³: ESTIGMASTEROL < LD; NC⁴: SITOSTEROL < LD; * ESTERÓIS TOTAIS INCLUINDO COPROSTANOL E EPICOPROSTANOL

Para a maioria das amostras (55%), o esterol majoritário foi o sitosterol, com sua concentração variando de 5,5 a 65 % do total de esteróis nas amostras (exceto ponto P9 que apresentou sitosterol abaixo do limite de detecção, tendência também verificada para a maioria dos compostos desta amostra). Estigmasterol foi o segundo esterol mais abundante (36% das amostras), com a concentração variando de 11 a 52% do somatório dos esteróis (exceto ponto P4 que apresentou estigmasterol abaixo < LDM, tendência também verificada para os demais compostos desta amostra).

Esses dois esteróis têm sua fonte associada a plantas vasculares, geralmente terrestres, embora possam também ser oriundos do fitoplâncton (VOLKMAN, 1986; MUDGE & DUCE, 2005). A fim de diferenciar sua origem, utiliza-se a razão entre campesterol, estigmasterol e sitosterol, onde assume origem continental dos compostos para valores próximos a 1:1,4:4,0 e 1:1,6:6,0, e origem marinha para valores inferiores a essa razão, já que algas marinhas apresentam menores quantidades de estigmasterol e campesterol (VOLKMAN, 1986; CARREIRA *et al.*, 2009; KALAS *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2011). Os valores dessa razão indicaram a predominância marinha para o sitosterol, proveniente de algas verdes e diatomáceas, e terrígena para o estigmasterol, oriundo de plantas vasculares.

Os esteróis *parentais* podem ser convertidos no seu isômero saturado (colesterol para colestanol) através de transformações diagenéticas e redução microbiana que ocorrem nos sedimentos e na coluna d'água, por isso, estes compostos são utilizados na caracterização de processos de degradação e preservação da matéria orgânica sedimentar (JENG & HUH, 2004).

Foram calculadas as razões colesterol/colestanol e sitosterol/sitostanol, as quais variaram, respectivamente, de 0,50 a 7,57 (média: $3,13 \pm 2,10$) e 1,02 a 2,60 (média: $1,97 \pm 0,4$), sendo que nos pontos P4 e P9, não foram calculados por apresentarem sitostanol abaixo do limite de detecção. Esses altos valores sugerem a predominância de esteróis insaturados, ou seja, o sedimento superficial da região é composto por matéria orgânica "fresca", que ainda não sofreu transformação (KALAS *et al.*, 2009; CESCHIM, 2010; COSTA *et al.*, 2011).

4.3.2. Esteróis fecais

A Tabela 8 apresenta as concentrações dos esteróis fecais, bem como as razões de avaliação da introdução de esgotos.

O coprostanol foi encontrado em 9 das 11 amostras analisadas (apenas P4 e P9 apresentaram coprostanol abaixo do limite de detecção), sendo que, nesses pontos, sua concentração variou de 0,16 a 16,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (média: $2,9 \pm 4,5$) (Figura 14).

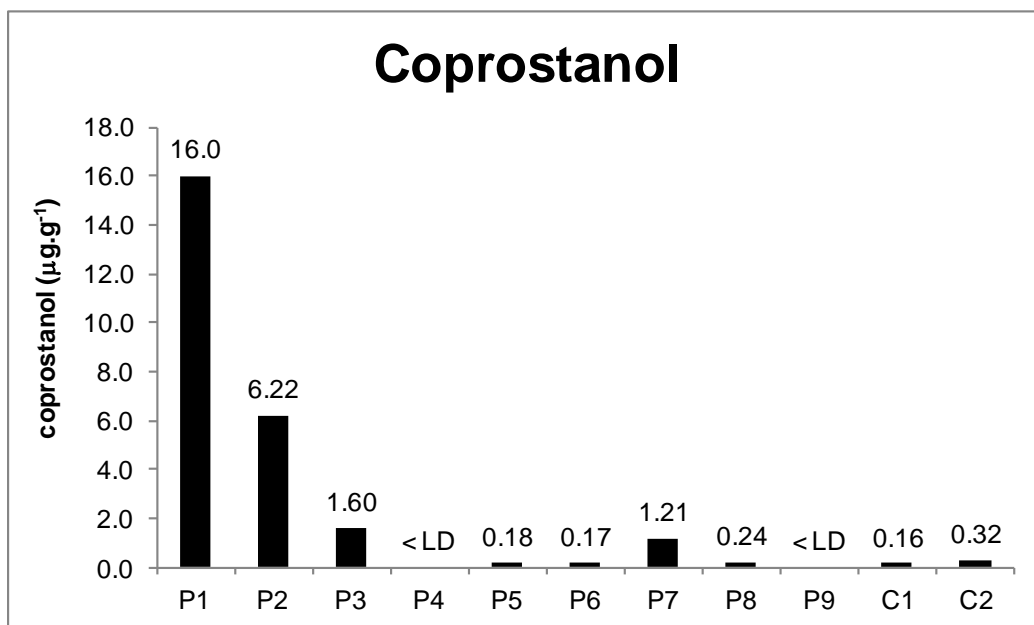


FIGURA 14: CONCENTRAÇÃO DE COPROSTANOL EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ PARA CADA PONTO AMOSTRADO

De acordo com WRITER *et al.*, (1995), valores de coprostanol acima de $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ estão associados à introdução de esgoto no ambiente, portanto, todas as amostras que apresentaram esse composto estão sofrendo influência do descarte de dejetos no ambiente marinho.

Os valores de coprostanol são similares aos encontrados por MARTINS *et al.*, (2010), em pontos próximos aos amostrados neste estudo, com concentrações iguais a $0,49$ (próxima ao ponto C2), $0,57$ (próximo ao ponto P3) e $0,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ (próximo ao ponto P8). ABREU (2011) encontrou valores de $0,42$ a $1,69 \mu\text{g.g}^{-1}$ próximo a desembocadura do rio Itiberê, todos evidenciando a ocorrência de despejo de esgotos na região.

O ponto P1 ($16,0 \mu\text{g.g}^{-1}$) apresenta valor de coprostanol inferior aqueles verificados na Baía de Guanabara, RJ, onde CARREIRA *et al.* (2004) encontraram concentrações de até $40,0 \mu\text{g.g}^{-1}$. São valores inferiores aqueles verificados no estuário Bilbao na Espanha, que apresentou concentrações de coprostanol variando de $10,8$ a $135,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (SAIZ-SALINA & GONZÁLEZ-OREJA, 1997).

TABELA 8: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS FECAIS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E RAZÕES DE AVALIAÇÃO DA INTRODUÇÃO DE ESGOTO. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC¹: COPROSTANOL ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC²: EPICOPROSTANOL ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO.

Esteróis ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C1	C2
Coprostanol	16,0	6,22	1,60	< LD	0,18	0,17	1,21	0,24	< LD	0,16	0,32
Epicoprostanol	1,53	0,97	0,13	< LD	< LD	< LD	0,27	< LD	< LD	< LD	< LD
Coprostanona	8,15	2,36	0,36	0,13	0,17	0,24	1,08	0,12	0,80	0,37	0,32
Coprostanol/(coprostanol+colestanol)	0,95	0,56	0,67	n.c ¹	0,34	0,45	0,60	0,36	n.c ¹	0,36	0,28
Coprostanol/colesterol	8,84	0,86	0,66	n.c ¹	0,29	0,11	1,30	0,13	n.c ¹	0,20	0,06
Epicoprostanol/coprostanol	0,10	0,16	0,08	n.c ^{1,2}	n.c ²	n.c ²	0,22	n.c ²	n.c ^{1,2}	n.c ²	n.c ²

TABELA 9: CONCENTRAÇÕES DE COPROSTANOL (EM $\mu\text{g.g}^{-1}$) EM DIFERENTES REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.

Local	coprostanol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Referência
Entorno de Paranaguá, PR	< LD a 16,0	Este estudo
Complexo Estuarino de Paranaguá, PR	< LD a 2,22	MARTINS <i>et al.</i> , 2010
Canal da Cotinga, PR	0,01 a 1,69	ABREU, 2011
Baía de Guanabara, RJ	0,33 a 40,0	CARREIRA <i>et al.</i> , 2004
Baía de Sepetiba, RJ	0,77 a 9,24	CARREIRA <i>et al.</i> , 2009
Bacia de Campos, SP	59,9 a 330,0	CARREIRA <i>et al.</i> , 2010
Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Mangaba, AL	0,13 a 6,13	COSTA <i>et al.</i> , 2010
Estuário Bilbao (Espanha)	10,77 a 135,5	SAIZ-SALINA & GONZÁLEZ-OREJA, 1997

A cetona coprostanona foi encontrada em todos os pontos, variando de 0,12 a 8,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (média: 1,28 \pm 2,30). Esse composto está presente em significantes quantidades em fezes humanas e lodo de esgoto e neste trabalho apresenta valores similares ao encontrado por MARTINS *et al.* (2010) para a Baía de Paranaguá (exceto ponto P1)

O epicoprostanol foi encontrado em apenas 4 amostras (P1, P2, P3 e P7), com concentração variando de 0,13 a 1,53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (média: 0,73 \pm 0,56). Esse composto é um constituinte traço das fezes humanas, formado durante o tratamento de esgoto, por isso a razão epicoprostanol/coprostanol tem sido utilizada para indicar o nível de tratamento dos dejetos. Os valores desta razão inferiores a 0,2 podem indicar sedimentos com aporte de esgoto não tratado, enquanto valores acima de 0,8 indicam aporte de efluentes com tratamento primário ou secundário (MUDGE & DUCE, 2005).

Em todas as amostras que apresentaram epicoprostanol, o valor da razão foi abaixo ou bem próximo ao de referência, indicando sedimentos sujeitos ao aporte de esgoto sem tratamento.

A utilização apenas dos esteróis denominados fecais não é consensual para uma avaliação exata de contaminação. Dessa forma, diversos autores utilizam razões que envolvem o coprostanol com diferentes esteróis para confirmar a contaminação ou não de uma área (GRIMALT *et al.*, 1990; CORDEIRO *et al.*, 2008; MARTINS *et al.*, 2010) (Tabela 10).

TABELA 10: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO EM AMBIENTES MARINHOS

Parâmetros de avaliação	Critérios	Referência
coprostanol/colesterol	> 0,2 – contaminado > 1,0 – fortemente contaminado	TAKADA <i>et al.</i> , 1994
coprostanol/(coprostanol+colestanol)	< 0,3 – não contaminado > 0,7 – contaminado	GRIMALT <i>et al.</i> , 1990

Para a razão coprostanol/colesterol, apenas 3 amostras (P1, P2 e P7) indicaram contaminação, sendo que no ponto P1 o valor foi significativamente alto (8,84), devido à baixa concentração de colesterol encontrado neste local ($1,81 \mu\text{g.g}^{-1}$) e por se tratar de uma área bem próxima à zona portuária e sofrer bastante influência antrópica. Já para a razão coprostanol/(coprostanol+colestanol), a maioria das amostras (exceto P4 e P9 que apresentaram coprostanol abaixo do limite de detecção) apresentaram valores superiores a 0,2, porém inferiores a 1,0, indicando a introdução de esgotos da área estudada.

Os indícios de contaminação mais acentuados são próximos ao município de Paranaguá, como já eram esperados, uma vez que é o local que apresenta maiores concentrações de coliformes fecais e *Escherichia coli* (HADLICH, 2010; BARBOZA, 2010) e que recebe praticamente todo o esgoto *in natura* produzido pelo município (KOLM *et al.*, 2002).

5. CONCLUSÃO

A determinação dos hidrocarbonetos e esteróis permitiu avaliar a origem da matéria orgânica sedimentar, assim como realizar um diagnóstico da contaminação da região de entorno do município de Paranaguá.

A determinação de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos indicou a introdução de material de origem antrópica para todos os pontos amostrados, oriundos de diversas fontes desses compostos, tanto de origem petrogênica quanto de combustão de combustíveis fósseis, biomassa vegetal e carvão, com um predomínio dessas fontes pirolíticas.

A determinação dos esteróis indicou que a matéria orgânica de origem natural presente no entorno de Paranaguá é, em sua maioria, autóctone, porém com considerável influência de fontes alóctones, possivelmente relacionadas com as plantas superiores das florestas de manguezal.

O local, apesar de apresentar indícios de aporte petrogênico e de contaminação por esgoto na maioria dos pontos estudados, não evidenciou um gradiente de contaminação contínuo. Porém, foi verificado que as maiores concentrações desses compostos encontram-se na parte mais interna do canal, enquanto os menores valores são encontrados mais próximos à desembocadura da Baía de Paranaguá. Apenas no ponto P1, houve contaminação significativa de hidrocarbonetos, justificado pela proximidade com o Porto de Paranaguá e sua área de descarte de resíduos, bem como do aporte dos esgotos do município de Paranaguá. O ponto P7 mostrou-se contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, oriundos de múltiplas fontes. Entretanto apresentou baixas concentrações de alifáticos totais, os quais são provenientes de fontes petrogênicas.

A região mostrou-se sob influência do despejo de efluentes sem tratamento, indicada pelos níveis de esteróides fecais presentes em todas as amostras, principalmente nos pontos localizados bem próximos ao Porto de Paranaguá e no rio Itiberê, o qual recebe efluentes *in natura* provenientes da cidade de Paranaguá.

A distinção da origem da matéria orgânica presentes no ambiente estuarino de entorno da cidade de Paranaguá é muito importante, principalmente pelo valor econômico e ecológico que esta região representa para a zona costeira adjacente. Este estudo pode auxiliar no gerenciamento costeiro da região, o qual poderá promover ações que minimizem a entrada desses compostos para o ambiente marinho, fazendo com que o ecossistema local possa se desenvolver sem nos preocuparmos com os efeitos adversos que possam ocorrer pela maior entrada de matéria orgânica no ambiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T. & B. R. T. SIMONEIT. 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. *Marine Chemistry*, 54: 135-158.
- ABREU, M. A. 2011. Aplicação de multiparâmetros geoquímicos na caracterização do gradiente de contaminação do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá. Dissertação de Mestrado. Centro de Estudos do Mar. Universidade Federal do Paraná, PR. 115p.
- ANDRIGUETTO-FILHO, J. M. 1998. Interações, fatores de mudança e sustentabilidade das práticas materiais e dinâmicas ambientais nos sistemas técnicos da pesca artesanal. In: LIMA, R. E & R.R. NEGRELLE (Eds). *Meio ambiente e desenvolvimento no litoral do Paraná: Diagnóstico*. Editora Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 95-105
- APPA. Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina. <http://www.appa.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=26>. Acesso em 25 de setembro de 2011.
- AZIMI, A., V. ROCHER, M. MULLER, R. MOILLERON & D. R. THÉVENOT. 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in a urban area (Paris, France). *Science of the Total Environment*, 337: 223-239;
- BARBOZA, C. A. M. 2010. Variabilidade espacial das associações de ofiuróides ao longo de um gradiente de contaminação no Canal da Cotinga, Baía de Paranaguá, Paraná. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências Biológicas. Universidade Federal do Paraná, PR. 55p.
- BENLAHCEN, K. T.; A. CHAOUI, H. BUDZINSKI, J. BELLOCQ & P. H. GARRIGUES. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 298-305.
- BERNINI, E. & C. E. REZENDE. 2004. Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, 18(3): 491-502.
- BÍCEGO, M. C., S. TANIGUCHI, G. T. YOGUI, R. C. MONTONE, D. A. M. SILVA, R. A. LOURENÇO, C. C. MARTINS, S. T. SASAKI, V. H. PELLIZARI & R. R. WEBER. 2006. Assessment contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1784-1832.

- BOULOUBASSI, I. & A. SALIOT. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16: 145-161,
- BUCHMAN, M. F. 1999. Screening quick reference tables. NOAA. *Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration*. Seattle WA. 12p.
- BURNS, D. T.; K. DANZER & A. TOWNSHEND. 2001. Recommendation for the use of the term "recovery" in analytical procedures (technical report). [S.I]: IUPAC, 5p.
- CAB – ÁGUAS DE PARANAGUÁ. Resumo das ações. <http://www.cabaguasdeparanagua.com.br>. Acesso em 25 de setembro de 2011.
- CARLBERG, S. R. 1980. Oil pollution of the marine environment – With an emphasis on estuarine studies. *In: Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, 367-402.
- CARREIRA, R. S.; A. L. R. WAGENER & J. W. READMAN. 2004. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60: 587-598.
- CARREIRA, R. S.; P. V. RIBEIRO, C. E. M. SILVA & C. O. FARIAS. 2009. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 32: 1805-1811.
- CARREIRA, R. S.; M. P. ARAÚJO, T. L. F. COSTA, N. R. ANSARI & L. C. M. PIRES. 2010. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. *Organic Chemistry*, 41: 879-884.
- CESCHIM, L. M. M. 2010. Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das ilhas Deception e Pingüim, Península Antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos. Dissertação de Mestrado. Centro de Estudos do Mar. Universidade Federal do Paraná, PR. 133p.
- CHEN, C-W. & C. F. CHEN. 2011. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 63: 417-423.
- CITAC/EURACHEM GUIDE. 2002. Guide to Quality in Analytical Chemistry.

- COLOMBO, J. C.; E. PELLETIER, C. BROCHU, M. KHALIL & J. A. CATOGGIO. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environment Science & Technology*, 23: 888-894.
- COLOMBO, J. C.; A. BARREDA, C. BILOS, N. CAPPELLETTI, S. DEMICHELIS, P. LOMBARDI, M. C. MIGOYA, C. SKORUPKA & G. SUÁREZ. 2005. Oil spill in the Rio de La Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota. *Environmental Pollution*, 134: 277-289.
- COMMENDATORE, M. G. & J. L. ESTEVES. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin*, 48: 910-918.
- CORDEIRO, L. G. M. S. 2006. Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçú-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ). Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). 169p.
- CORDEIRO, L. G. M.; R. S. CARREIRA & A. L. R. WAGENER. 2008. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 39: 1097-1103.
- COSTA, T. L. F.; M. P. ARAÚJO & R. S. CARREIRA. 2010. Lipídios como indicadores de fontes e distribuição de matéria orgânica particulada em um complexo estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, XY: 1-8.
- COSTA, T. L. F.; M. P. ARAÚJO, B. A. KNOPPERS & R. S. CARREIRA. 2011. Sources and distribution of particulate organic matter of a tropical estuarine-lagoon system from NE Brazil as indicated by lipid biomarkers. *Aquatic Geochemistry*, 17: 1-19.
- CRIPPS, G. C. 1989. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctica. *Antarctic Science*, 1: 307-312.
- FATTORE, E; E. BENFENATI, R. MARELLI, E. COOLS & R. FANELLI. 1996. Sterols in sediment samples from Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere*, 33: 2383-2393.
- FROEHNER, S.; M. MACENO, E. C. LUZ, D. B. SOUZA & K. S. MACHADO. 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. *Environmental, Monitoring and Assessment*, 168: 205-213.
- GATTUSO, J. P.; M. FRANKIGNOULLE & R. WOLLAST. 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29: 405-434.

- GONZÁLEZ-OREJA, J. A. & J. I. SAIZ-SALINA. 1998. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 868-875.
- GRIMALT, J. O; P. FERNANDEZ, J. M. BAYONA & J. ALBAGÉS. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology*, 24: 357-363.
- GUITART, C.; N. GARCÍA-FLOR, J. M. BAYONA & J. ALBAIGÉS. 2007. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 186-194.
- HADLICH, H. L. 2010. Variabilidade espacial de associações de poliquetas ao longo de um gradiente de contaminação no canal da Cotinga, Baía de Paranaguá. Dissertação de Mestrado. Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, PR. 64p.
- HOSTETTLER, F. D., W. E. PEREIRA, K. A. KVENVOLDEN, A. van GEEN, S. N. LUOMA, C. C. FULLER & R. ANIMA. 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, 64: 115-127.
- HUGHES, W. B.; A. G. HOLBA & L. I. P. DZOU. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicator of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3581-3598.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), contagem da população. 2010. http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/resultados_dou/PR_2010.pdf. Acesso em 25 de outubro de 2011.
- JENG, W-L. & C-A. HUH. 2004. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. *Organic Geochemistry*, 35: 647-660.
- KALAS, F. A.; R. S. CARREIRA, S. A. MACKO & A. L. R. WAGENER. 2009. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research*, 29: 2293-2302.
- KAWAKAMI, S. K. & R. C. MONTONE. 2002. An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13: 226-232.
- KILLOPS, S. & KILLOPS, V. 2005. Introduction to organic geochemistry. Reino Unido: Blackwell Publishing. 393p.

- KOLM, H. E.; M. F. SCHOENENBERGER, M. R. PIEMONTE, P. S. A. SOUZA, G. S. SCÜHLI, M. B. MUCCIATTO & R. MAZZUCO. 2002. Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonina bays, Paraná, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 45: 27-34.
- LANA, P. C.; E. MARONE, R. M. LOPES & E. C. MACHADO. 2001. The subtropical Estuarine Complex of Paranaguá Bay, Brazil. *In: Coastal Marine Ecosystem of Latin America*. Berlin, Germany, 132-145.
- LAUREILLARD, J.; L. PINTURIER, J. FILLAUX & A. SALIOT. 1997. Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes – sources and fate. *Deep-sea Research II*, 44: 1085-1108.
- LAW, R. J. & J. L. BISCAYA. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, 29: 235-241.
- LIU, Y., L. CHEN; Q-H. HUANG; W-Y. LI; Y-J. TANG & J-F. ZHAO. 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407: 2931-2938.
- LOURENÇO, R. A. 2003. Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, SP. 101p.
- MACHADO, C. G. 2007. Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, PR. 102p.
- MANSUR, A. V. 2009. Evolução histórica do aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos recentes do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá, PR. Monografia. Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná. 94p.
- MARONE, E.; M. NOERNBERG, L. F. LAUTERT, I. SANTOS, H. D. FILL, H. BUBA & A. MARENDA. 2007. Medições de correntes e curva vazão-maré na Baía de Paranaguá, PR. *Boletim Paranaense de Geociências*, 61: 55-64.
- MARTINS, C. C. 2001. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP. 116p.

- MARTINS, C. C. 2005. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, SP. 237p.
- MARTINS, C. C.; J. A. F. BRAUN, B. H. SEYFFERT, E. C. MACHADO & G. FILLMAN. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 60: 2137-2143.
- MARTINS, C. C.; B. H. SEYFFERT, J. A. F. BRAUN & G. FILLMAN. 2011. Inputs of organic matter in a large South American tropical estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) indicated by sedimentary sterols and multivariate statistical approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1-10.
- MEDEIROS, P. M., M. C. BÍCEGO, R. M. CASTELAO, C. DEL ROSSO, G. FILLMANN & A. J. ZAMBONI. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 31: 77-87.
- MEN, B.; M. HE, L. TAN, C. LIN & X. QUAN. 2009. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 818-826.
- MINH, N. H.; T. B. MINH, N. KAJIWARA, T. KUNISUE, H. IWATA, P. H. VIET, N. P. C. TU, B. C. TUYEN & S. TANABE. 2007. Pollution sources and occurrences of selected persistent organic pollutants (POPs) in sediments of the Mekong River delta, South Vietnam. *Chemosphere*, 67: 1794-1801.
- MOILLERON, R., A. GONZALEZ, G. CHEBBO & D. R. THÉVENOT. 2002. Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the "Le Marais" experimental catchment in Paris centre. *Water Research*, 36: 1275-1285.
- MONTONE, R. C.; C. C. MARTINS, M. C. BÍCEGO, S. TANIGUCHI, D. A. M. SILVA, L. S. CAMPOS & R. R. WEBER. 2010. Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators. *Science of the Total Environment*, 408: 4665-4671.
- MUDGE, S. M. & C. E. DUCE. 2005. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. *Environmental Pollution*, 136: 209-220.
- MUNIZ, P.; A. M. S. PIRES-VANIN, C. C. MARTINS, R. C. MONTONE & M. C. BÍCEGO. 2006. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1090-1117.

- NOERNBERG, M. A. 2001. Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil: Um estudo a partir de dados *in situ* e Landsat-TM. Tese de Doutorado. Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, PR. 142p.
- NOERNBERG, M. A.; L. F. C. LAUTERT, A. D. ARAÚJO, E. MARONE, R. ANGELOTTI, J. P. B. NETTO-Jr & L. A. KRUG. 2006. Remote sensing and GIS integration for modelling the Paranaguá Estuarine Complex – Brazil. *Journal of Coastal Research*, 39: 1627-1631.
- NRC (National Research Council), Steering Committee for the Petroleum in the Marine Environment Update. 1985. *Oil in the sea, inputs, fates and effects*. Washington, DC: National Academy Press, 601p.
- PARK, J-S.; T. L. WADE & S. SWEET. 2001. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35: 3241-3249.
- PEREIRA, W. E.; F. D. HOSTETTLER, S. N. LUOMA, A. van GEEN, C. C. FULLER & R. J. ANIMA. 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, 64: 99-113.
- PEREIRA, C. D. S.; D. M. S. ABESSA, A. C. D. BAINY, L. P. ZARONI, M. R. GASPARRO, M. C. BÍCEGO, S. TANIGUSHI, T. H. FURLEY & E. C. P. M. SOUZA. 2007. Integrated assessment of multilevel biomarker responses and chemical analysis in mussels from São Sebastião, São Paulo, Brazil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26: 462-469.
- RAO, P. S.; M. F. ANSARI, P. PIPALATKAR, A. KUMAR, P. NEMA & S. DEVOTTA. 2008. Measurement of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) around a petroleum refinery. *Environmental Monitoring and Assessment*, 137: 387-392.
- READMAN, J. W., G. FILLMANN, I. TOLOSA, J. BARTOCCI, J. P. VILLENEUVE, C. CATINNI & L. D. MEE. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 48-62.
- RIBEIRO, M. A. T. S. B. 2008. Determinação da origem da matéria orgânica sedimentar através de marcadores moleculares lipídicos (alcoóis lineares e esteróis) no sistema lagunar Mundaú-Manguaba – AL. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, RJ. 112p.
- RULLKÖTTER, J. 2006. Organic matter: The driving force for early diagenesis. In: SCHULZ, H. D. & M. ZABEL. *Marine Geochemistry*, Germany, v. 2, p. 148.

- SÁ, F. 2003. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR). Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências da Terra. Universidade Federal do Paraná, PR. 85p.
- SÁ, F.; E. C. MACHADO & J. R. ANGULO. 2006. Arsênio em sedimentos estuarinos do canal de acesso à Baía de Antonina, Paraná. *In: Geologia Médica no Brasil*. Rio de Janeiro.
- SAIZ-SALINA, J. I. & J. A. GONZÁLEZ-OREJA. 1997. Coprostanol levels and organic enrichment in sediments of the Bilbao estuary (north of Spain). *Oceanologica Acta*, 21: 319-324.
- SAMANTA, S. K.; O. V. SINGH & R. K. JAIN. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *Trends in Biotechnology*, 20: 243-248.
- SICRE, M-A.; R. C. TIAN, & A. SALIOT. 1994. Distribution of sterols in the suspended particles of the Chang Jiang Estuary and adjacent East China Sea. *Organic Geochemistry*, 21: 1-10.
- SILVA, T. F.; D. A. AZEVEDO & F. R. AQUINO NETO. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 18: 628-637.
- TAKADA, H.; J. W. FARRINGTON, M. H. BOTHNER, C. G. JOHNSON & B. W. TRIPP. 1994. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water Dump Site 106. *Environmental, Science & Technology*, 28: 1062-1072.
- TANIGUCHI, S. 2002. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho no estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 160p.
- TERNOIS, Y.; M. A. SICRE, A. BOIREAU, L. BEAUFORT, J. C. MIQUEL & C. JEANDEL. 1998. Hydrocarbons, sterols and alkenones in sinking particles in the Indian Ocean sector of the Southern Ocean. *Organic Geochemistry*, 7/8: 489-501.
- TROVÃO, R. H. & R. S. CARREIRA. 2009. Hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais da Enseada do Flamengo, Baía de Guanabara – RJ. *Geochimica Brasiliensis*, 23(2): 193-202.
- UNEP. (1992). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. [S.l.]: Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 97 p.

- VENTURINI, N.; P. MUNIZ, M. C. BÍCEGO, C. C. MARTINS & L. R. TOMMASI. 2008. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78: 457-467.
- VOLKMAN, J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9: 83-99.
- VOLKMAN, J. K.; G. D. HOLDWORTH; G. P. NEILL & J. H. BAVOR Jr. 1992. Identification of natural, anthrogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of Total Environment*, 112: 203-219.
- VOLKMAN, J. K.; S. M. BARRETT, S. I. BLACKBURN, M. P. MANSOUR, E. L. SIKES & F. GELIN. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29: 1163-1179.
- VOLKMAN, J. K. 2006. Lipid Markers for Marine Organic Matter. *Handbook Environmental Chemistry*, 2: 27-70.
- WAGENER, A.; C. HAMACHER, C. FARIAS, J. M. GODOY & A. SCOFIELD. 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, 121: 67-79.
- WANG, Z.; M. FINGAS & D. S. PAGE. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.
- WANG, J. Z.; Y. F. NIE, X. L. LUO & E. Y. ZENG. 2008. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 57: 767-774.
- WANG, Z.; C. YANG, F. KELLY-HOOPER, B. P. HOLLEBONE, X. PENG, C. E. BROWN, M. LANDRIAULT, J. SUN & Z. YANG. 2009. Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross-contaminated soils and sediments. *Journal of Chromatography A*, 1216: 1174-1191.
- WANG, C., W. WANG; S. HE; J. DU & Z. SUN. 2011. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China. *Applied Geochemistry*, 26: 1330-1336.
- WOODHEAD, R. J.; R. J. LAW & P. MATTHIESSEN. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 38, No. 9: 773-790.

- WRITER, J. H.; J. A. LEENHEER, L. B. BARBER, G. L. AMY & S. C. CHAPRA. 1995. Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by fecal sterol, coprostanol. *Water Research*, 29: 1427-1436.
- YUNKER, M. B., R. W. MACDONALD, R. VINGARZAN, R. H. MITCHELL, D. GOYETTE & S. SYLVESTRE. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAHs ratios as indicators of PAHs sources and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.
- ZHENG, G. J & B. J. RICHARDSON. 1999. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hong Kong marine sediments. *Chemosphere*, 11: 2625-2632.
- ZHOU, J. L.; T. W. FILEMAN, S. EVANS, P. DONKIN, C. LLEWELLYN, J. W. READMAN, R. F. C. MANTOURA & S. J. ROWLAND. 1998. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 587-597.
- ZHOU, J. L.; T. W. FILEMAN, S. EVANS, P. DONKIN, J. W. READMAN, R. F. C. MANTOURA & S. J. ROWLAND. 1999. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: a study of the controlling factors. *The Science of the Total Environment*, 243/244: 305-321.