SILVIO TAROU SASAKI

Marcadores orgânicos moleculares como ferramentas no monitoramento ambiental: Avaliação da distribuição de Alquilbenzeno Lineares (LABs) em organismos e sedimentos, como indicativo de exposição ao esgoto em áreas costeiras

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Caruso Bicego

São Paulo

2012

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Marcadores orgânicos moleculares como ferramentas no monitoramento ambiental: Avaliação da distribuição de Alquilbenzeno Lineares (LABs) em organismos e sedimentos, como indicativo de exposição ao esgoto em áreas costeiras

(VERSÃO CORRIGIDA)

Silvio Tarou Sasaki

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências,
Programa de Oceanografia Química e Geológica

Julgada em 27/04/2012 por

Prof.Dr.: Rubens Cesar Lopes Figueira

Conceito

Prof(a).Dra.: Maria Auxiliadora Costa Matos

Conceito

Prof.Dr. Afonso Celso Dias Bainy

Conceito

Prof.Dr. Vicente Gomes

Conceito

Prof.Dr. Cesar de Castro Martins

Conceito

Cada instante é para nós o melhor de nossa vida. A soma de cada um deles forma a vida humana. Não podemos deixar de fazer arder a nossa vida neste instante, para arder no seguinte. Não são as circunstâncias, não são as condições, não é o tipo de trabalho... é a consciência de nós próprios, é a nossa própria decisão que nos fará arder.

Tokuchika Miki

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ANEXOS	xvii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xix
LISTA DE SIGLAS*	xix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Ambientes Costeiros	1
1.2 Contaminação em Ambientes Costeiros.....	3
1.3 Marcadores Microbiológicos da Introdução de Esgoto no Ambiente (Coliformes termotolerantes)	4
1.4 Marcadores Químicos da Introdução de Poluentes no Ambiente	5
1.4.1 Por que Utilizar Marcadores Químicos?	5
1.4.2 Propriedade Físico-Químicas dos Marcadores.....	6
1.5 Marcadores Orgânicos de Introdução de Esgoto no Ambiente: Alquilbenzeno Lineares (LABs).....	8
1.5.1 Histórico de Surgimento dos Tensoativos Aniônicos	8
1.5.2 Propriedades Físico-Químicas dos LABs	10
1.6 Impacto Ambiental.....	14
1.6.1 Detergentes no Brasil	14
1.7 Algumas Matrizes Estudadas no Monitoramento Ambiental.....	15
1.7.1 Sedimento	15
1.7.2 Moluscos Bivalves	16

1.7.3 Peixes.....	18
2. HIPÓTESE DE TRABALHO	25
3. OBJETIVOS	25
4. ÁREAS DE ESTUDO	26
4.1 Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia-Iguape.....	27
4.1.1 Considerações Gerais	27
4.1.2 Fontes de Contaminação.....	28
4.2 Sistema Estuarino de Santos - São Vicente	30
4.2.1 Considerações Gerais	30
4.2.2 Fontes de Contaminação.....	30
5. MATERIAL E MÉTODO	33
5.1 Coletas	33
5.1.1 Sedimentos.....	33
5.1.2 Mexilhões e Ostras	38
5.1.3 Peixes.....	41
5.2 Limpeza e Preparação do Material Utilizado	46
5.2.1 Limpeza da Vidraria.....	46
5.2.2 Solventes e reagentes	46
5.3 Determinação de LABs.....	47
5.3.1 Sedimento	47
5.3.2 Mexilhões e Ostras	51
5.3.3 Peixes.....	53
5.4 Controle de Qualidade Analítica para Alquilbenzeno Lineares.....	54
5.4.1 Brancos de Extração, Matriz Fortificada e Recuperação de Padrões	54
5.4.2 Condições Cromatográficas	56
5.4.3 Curvas Analíticas.....	58

5.4.4 Limite de Detecção	58
5.5 Análise Granulométrica dos Sedimentos.....	59
5.6 Análise de Carbono Orgânico Total do Sedimento.....	60
5.7 Análise Estatística	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1.Sedimento	62
6.1.1 Análise granulométrica, Matéria Orgânica Extraível (MOE) e Carbono Orgânico Total (%COT)	62
6.1.2 Determinação de LABs.....	70
6.2 LABs em Mexilhões e Ostras	89
6.3 LABs em Peixes	107
6.4 Análise comparativa entre matrizes diferentes	136
7. CONCLUSÕES	151
8. REFERÊNCIAS	154
ANEXOS	185

AGRADECIMENTOS

“... o início da tese ...”

Desde criança eu aprendi a ter gratidão por tudo, assim nada melhor do que expressar a minha gratidão neste documento. Gratidão para com todos que puderam colaborar na elaboração desta tese de doutoramento ou mesmo conviver comigo.

A Deus por tudo...

A Paty: pelo apoio... (brincadeira). Agradeço a Paty por ser tão criativa, dedicada, inteligente... Enfim, especial... Ficar quase 1 ano longe dela (eu em Portugal e ela na Finlândia) só me mostrou que a gente é mesmo feitos um para o outro 😊.

A Família pela base sólida e apoio em todos os momentos. Aos meus pais, irmãos, cunhados (as) e ao mais novo recém chegado na família o meu sobrinho Leonardo (“Cidnelson” para os mais chegados).

Um agradecimento especial a Prof^a. Dr^a. Marcia por sempre acreditar neste trabalho, sendo sempre otimista em relação a tudo. Se hoje existe uma tese a ser defendida com certeza foi graças à orientação e suporte em todos os momentos da Marcia.

A Prof^a. Dr^a. Rosalinda Carmela Montone pelas oportunidades de crescimento e desenvolvimento no labQOM e ao Prof.Dr. Rolf Roland Weber por ser um “poço” infinito de cultura, seja em conversas científicas ou mesmo em conversas informais saboreando um delicioso churrasco no “Passarinho’s Grill”.

A Satie pela dedicação no laboratório e com os alunos, sempre esclarecendo as dúvidas nos momentos de aperto.

Ao Lourival pela ajuda no laboratório, pelas conversas, trabalhos de campo e por sempre ter “pão” quentinho em sua “padaria” que opera a 450°C!

A banca da tese por poderem participar deste momento, contribuindo com valiosas sugestões. Agradeço pela presença que muito me honra.

Aos colegas de LabQOM pela convivência. “Velha Guarda LabQOM” (inesquecíveis os momentos com esses caras: Cesar (Prêmio Bunge), Rafa “Yellow” (atualmente dedicando-se em esportes radicais), Fernando (saúde é o que interessa, o resto não tem pressa), Denis (o velho Grilo Falante), Mauricio (companheiro nas caminhadas pela Antártica), Gilvan (professor no Nordeste) e a Dora (está pelas bandas de Minas)).

Agora a “nova” guarda LabQOM: Ana Cecilia (eterna estagiária), Juliana Leonel (voltou para o labQOM recentemente), Mariana (eterna surfista), Caio Vinicius (e seus quitutes, quem entende, entende), Caio Augusto (o mais novo papai), Hiléia (voltou para as matas da Amazônia), Josi (e seu motocão), Patrick (um comediante “nato”), Fernanda (e seus “passarinhos”), Felipe (ex-aluno de um ex-aluno do LabQOM e agora ex-aluno novamente), Renato Miani (o percursor da extração a quente de pó de café no LabQOM, em outras palavras, a pessoa que implementou o cafezinho no lab.), Vinicius (valeu pela ajuda em algumas coletas), Paula (a menina das tartarugas), Dayana (a garota dos organoclorados nos 7 estuários), Patricia (recentemente ingressada no lab.), Mauro (o cara dos tubarões), Amanda (a garota das alquenonas: *Emiliana huxleyi*). Aos estagiários: Gabi, Renato, Hana, Lidia, Debora e Mariana. Um agradecimento também para a Sandrinha que é de outro departamento, mas é agregada do labQOM.

Ao Giba pelas análises granulométricas, Dalton pelos mapas, Felipe pela ajuda no início das análises estatísticas e ao Alexandre pelas análises de COT no IR-MS.

Ao Prof.Dr. Rubens Lopes da Figueira e Prof.Dr. Cesar de Castro Martins pelas significativas contribuições na Banca de Qualificação.

A equipe da Prof^a.Dr^a. June Ferraz Dias pelas coletas de *Mugil curema*, em especial ao Wellington “Frango”, eterno “amigo meu” he he he.

Aos amigos da PL pelas conversas amigas e troca de vivências. A Banda Artific: Sergio (guitarra e voz), Patricia (contra-baixo), Yuichi (violão), Vivian

(bateria) e eu (teclado e voz), por estarem sempre alegrando as minhas manhãs de sábado (quando a gente ensaia) e domingo (quando a gente se apresenta).

Ao Prof. Dr. Song Won Park por ter permitido minha presença no Laboratório de Simulação e Controle de Processos da Escola Politécnica da USP, no horário das 18 às 23 horas, todos os dias. Eu saía do IO-USP e ia para a Poli (jornada dupla) acompanhando a Paty.

Ao Banco Santander pela bolsa de estudos na Universidade de Aveiro – Portugal. Ao Prof. Dr. Valdemar pela oportunidade de aprender em terras lusitanas e aos colegas do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro pelo aprendizado e paciência. Vania, Diana, Patricia, Bruna (caramba só tinha mulher he he he) e Antonio (ufa um lusitano) e Guillaume (pós-doc francês, que me guiou nas análises de adsorção de xenobiontes em sedimentos).

Ao pessoal da biblioteca do IO-USP sempre prontos e solícitos (Wagner em destaque, porque ele solicitou esta “citação”, brincadeira, um muito obrigado ao Wagner pela revisão das referências e pelas dicas na formatação da tese).

As secretárias da seção de pós-graduação (Ana Paula, Leticia e Silvana) e do DOF (Angélica e Eliete) pela ajuda em vários momentos de dúvida. Ao Éder por estar sempre “quebrando” o galho na hora do aperto nos desktops e laptops da vida.

A empresa Deten pelo fornecimento da matriz de LABs, muito útil na identificação dos isômeros.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP por fomentar as pesquisas desenvolvidas no LabQOM.

RESUMO

A disposição de esgoto em áreas costeiras pode causar impactos para a vida marinha, alterando a biodiversidade e o equilíbrio do ecossistema chegando a causar graves doenças nos seres humanos. Neste estudo, determinou-se a concentração de um conjunto de marcadores orgânicos moleculares de introdução de esgoto no ambiente marinho: alquilbenzeno lineares (LABs) em amostras de sedimento, ostras (*Crassostrea brasiliana*), mexilhões (*Mytella charruana* e *Mytella guyanensis*) e peixes (*Mugil curema*) (Valenciennes, 1836) nos Estuário de Cananéia – Iguape e Santos – São Vicente, SP, Brasil. As concentrações de LABs (peso seco) encontradas em amostras de sedimento de Cananéia variaram de $<1,0$ a $80,6 \text{ ng g}^{-1}$ e em Santos variaram de $6,7$ a $1234,0 \text{ ng g}^{-1}$. Em moluscos bivalves as concentrações detectadas em Cananéia encontravam-se na faixa de 90 a 1849 ng g^{-1} (peso seco) e em Santos as concentrações variaram de 110 a 50495 ng g^{-1} (peso seco). Os estudos em peixes de Cananéia apresentaram os seguintes valores médios (ng g^{-1} em peso seco): músculo ($64,7 \pm 22,6$), pele ($124,0 \pm 60,1$), fígado ($164,0 \pm 79,2$) e rim ($9,1 \pm 9,9$). No estuário de Santos, os tecidos de peixes apresentaram os seguintes valores médios (ng g^{-1} em peso seco): músculo ($95,0 \pm 90,1$), pele ($438,0 \pm 437,0$), fígado ($274,0 \pm 147,0$) e rim ($60,7 \pm 35,6$). Houve diferença significativa entre as amostras analisadas nos tecidos de peixes de Cananéia e Santos evidenciando diferenças de acúmulo de LABs de acordo com o nível de antropização. A detecção de LABs nestas matrizes evidenciou a sua capacidade de acúmulo e reflete a exposição ao esgoto e portanto pode ser utilizadas no monitoramento ambiental.

Palavras-chave: Áreas Costeiras, Esgoto, Poluição, Alquilbenzeno Linear, Sedimento, Mexilhões, Ostras e Peixes

ABSTRACT

The sewage disposal in coastal areas can cause impacts to marine life, altering the balance of the ecosystem and biodiversity and causing serious diseases in humans. In this study, the concentration of a set of molecular markers for the introduction of organic sewage into the marine environment: linear alkylbenzene (LAB), in samples of sediment, oysters (*Crassostrea brasiliiana*), mussels (*Mytella charruana* and *Mytella guyanensis*) and fish (*Mugil curema*) (Valenciennes, 1836) from Cananéia - Iguape and Santos - São Vicente estuaries, located in Sao Paulo State, Brazil. LABs concentrations (dry weight) found in sediment samples from Cananéia ranged from <1.0 to 80.6 ng g^{-1} and from Santos ranged from 6.7 to 1234.0 ng g^{-1} . In bivalve molluscs of Cananéia, the concentrations were in the range 90 to 1849 ng g^{-1} (dry weight) and in Santos, the concentrations ranged from 110 to 50495 ng g^{-1} (dry weight). Studies in fish from Cananéia showed the following average values (ng g^{-1} - dry weight): muscle (64.7 ± 22.6), skin (124.0 ± 60.1), liver (164.0 ± 79.2) and kidney (9.1 ± 9.9). In the Santos estuary, the fish tissue showed the following average values (ng g^{-1} - dry weight): muscle (95.0 ± 90.1), skin (438 ± 437), liver (274 ± 147) and kidney (60.7 ± 35.6). There were significant differences between the samples of tissues of fish from Cananéia and Santos showing differences in accumulation of LABs according to the level of anthropogenic occupation. The LABs detection in these matrices demonstrated their ability to accumulate and reflects the exposure to sewage and therefore can be used in environmental monitoring.

Keywords: Coastal Areas, Pollution, Linear Alkylbenzenes, Sediments, Mussels, Oysters and Fish

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e solubilidade ($-\log S_{satiw}$) para algumas classes de compostos orgânicos (Schwarzenbach et al. 1993).....	7
Tabela 2: Coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) para homólogos e isômeros de LABs (SHERBLOM et al. 1992).....	13
Tabela 3: Solubilidade (S) (nmol L^{-1}) para homólogos e isômeros de LABs (SHERBLOM et al. 1992)	13
Tabela 4: Estações de coleta de sedimento no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape	34
Tabela 5: Estações de coleta de sedimento no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	35
Tabela 6: Localização dos pontos de coleta de ostras (<i>Crassostrea brasiliiana</i>) no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape	39
Tabela 7: Localização dos pontos de coleta de mexilhões (<i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i>) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	39
Tabela 8: Dados biométricos dos peixes coletados no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape durante o mês de novembro de 2008	44
Tabela 9: Dados biométricos dos peixes coletados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente durante o mês de abril de 2009.....	46
Tabela 10: Relação de LABs utilizados neste estudo: massa molar, íons de quantificação (Q) e de confirmação (C1, C2 e C3).....	50
Tabela 11: Limite de Detecção do Método (LDM) em ng g^{-1} utilizando 7 réplicas de amostras de organismo fortificada com padrão de LABs.	59
Tabela 12: Dados granulométricos das amostras de sedimento do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape, classificação do tamanho dos grãos (segundo Sheppard, 1954 e Folk & Ward, 1957) e % de Carbono Orgânico Total (%COT)	64

Tabela 13: Dados granulométricos das amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, classificação do tamanho dos grãos (segundo Sheppard, 1954 e Folk & Ward, 1957) e % de Carbono Orgânico Total (%COT)	68
Tabela 14: Concentrações de alquilbenzeno lineares (LABs) em sedimentos do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g ⁻¹ peso seco)	72
Tabela 15: Concentrações de LABs Totais (ng g ⁻¹ peso seco) em sedimentos de diversas regiões	74
Tabela 16: Análise de correlação de Spearman para amostras de sedimento do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.	78
Tabela 17: Concentrações de alquilbenzeno lineares (LABs) em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g ⁻¹ peso seco).....	80
Tabela 18: Análise de correlação de Spearman para amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	88
Tabela 19: Distribuição de concentrações de LABs (ng g ⁻¹ – peso seco) em ostras <i>Crassostrea brasiliiana</i> no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape	91
Tabela 20: Distribuição de LABs (ng g ⁻¹) em mexilhões <i>Mytella charruana</i> e <i>Mytella guyanensis</i> no Estuário de Santos – São Vicente – SP	99
Tabela 21: Concentrações de LABs Totais (ng g ⁻¹ peso seco) em mexilhões e ostras de diversas regiões.....	106
Tabela 22: Dados estatísticos descritivos das amostras de músculo, pele, fígado e rim do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape	107
Tabela 23: Concentrações de LABs em amostras de músculo de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g ⁻¹ peso seco)	109
Tabela 24: Concentrações de LABs em amostras de pele de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g ⁻¹ peso seco)	110
Tabela 25: Concentrações de LABs em amostras de fígado de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g ⁻¹ peso seco)	111
Tabela 26: Concentrações de LABs em amostras de rim de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g ⁻¹ peso seco)	112

Tabela 27: Correlações entre lipídeos e concentração de LABs nos 4 tecidos estudados no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape	117
Tabela 28: Concentrações de LABs Totais (ng g^{-1} peso seco) em tecidos de peixes em algumas regiões	122
Tabela 29: Dados estatísticos descritivos das amostras de músculo, pele, fígado e rim do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	123
Tabela 30: Concentrações LABs em amostras de músculo de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g^{-1} peso seco)	124
Tabela 31: Concentrações de LABs em amostras de pele de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g^{-1} peso seco)	125
Tabela 32: Concentrações LABs em amostras de fígado de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g^{-1} peso seco)	126
Tabela 33: Concentrações de LABs em amostras de rim de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g^{-1} peso seco)	127
Tabela 34: Correlações entre lipídeos e concentração de LABs nos 4 tecidos de <i>Mugil curema</i> estudados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	131
Tabela 35: Resultados Gerais de LABs (ng g^{-1}) para 3 matrizes no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.....	137
Tabela 36: Resultados Gerais de LABs (ng g^{-1}) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	138
Tabela 37: Resultados Gerais de LABs (proporção relativa) para 3 matrizes no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.....	140
Tabela 38: Resultados Gerais de LABs (proporção relativa) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	141

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos marcadores químicos de exposição ao esgoto: alquilbenzeno lineares (LABs).....	10
Figura 2: Detergência, biodegradabilidade e toxicidade em peixes expostos aos LAS (BOCK e STACHE 1982).....	11

Figura 3: Ostra <i>Crassostrea brasiliiana</i> coletadas no Complexo Estuarino- Lagunar de Cananéia-Iguape.	18
Figura 4: Mexilhões coletados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente... 18	
Figura 5: Processos de transferência de massas de contaminantes orgânicos do meio circunvizinho e para o interior dos organismos (Spacie et al., 1995).	20
Figura 6: Representação dos possíveis destinos de xenobióticos após entrada no peixe (Adaptado de HEATH, 1995).	22
Figura 7: <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836 ou parati.....	23
Figura 8: Ocorrência de <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836, nos Hemisférios Norte e Sul. (fonte: http://www.fishbase.org)	23
Figura 9: Regiões de estudo: Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (B)	26
Figura 10: Circulação e sedimentação no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (BARCELLOS, 2005). Em destaque a desembocadura do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.	29
Figura 11: Localização das fontes de introdução de poluentes associadas ao saneamento básico na Baixada Santista (LAMPARELLI, 2001).	32
Figura 12: Amostrador, tipo Petersen modificado (coleta de sedimento).	34
Figura 13: Locais de amostragem de sedimento no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Coletas realizadas em 2009. No mapa B, os 11 pontos de coleta em detalhe	36
Figura 14: Locais de amostragem de sedimento no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Coletas realizadas em 2009.	37
Figura 15: Locais de amostragem de ostras (<i>Crassostrea brasiliiana</i>) no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Coletas realizadas em 2009. No mapa B, os 6 pontos de coleta em detalhe	40
Figura 16: Locais de amostragem de mexilhões (<i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i>) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Coletas realizadas em 2009.	41
Figura 17: Captura de peixes utilizando a armadilha cerco-fixo. (créditos foto: Flávia C. Oliveira)	42

Figura 18: Biometria e separação de tecidos de peixes <i>Mugil curema</i>	43
Figura 19: Pesca com rede de espera, utilizando a técnica de abalo, onde o pescador bate com o remo nas laterais do barco e os peixes nadam em direção a rede.	45
Figura 20: Fluxograma do método analítico para determinação de LABs em sedimento marinho.	48
Figura 21: Relatório técnico da mistura de LABs (matrizes originais dos detergentes) fornecida pela Tebrás.....	49
Figura 22: Fluxograma do método analítico para análise de LABs em mexilhões (<i>Mytella charruana</i> e <i>Mytella guyanensis</i>), ostras (<i>Crassostrea brasiliana</i>) e parati (<i>Mugil curema</i>).....	52
Figura 23: Cromatograma de branco de extração obtidos na análise de LABs. Injeção em modo SCAN. A concentração do padrão interno (1-C ₁₂ -LAB) e padrão interno cromatográfico (1-C ₁₉ -LAB) final foi de 0,5 ng μL^{-1}	55
Figura 24: Cromatograma de branco fortificado com LABs (1-C ₁₀ -LAB, 1-C ₁₁ -LAB, 1-C ₁₃ -LAB e 1-C ₁₄ -LAB). O branco fortificado foi usada para estimar a exatidão do método. A concentração final de LABs foi de 0,5 ng μL^{-1}	55
Figura 25: Parte A: Cromatograma de matriz fortificada com LABs (1-C ₁₀ -LAB, 1-C ₁₁ -LAB, 1-C ₁₃ -LAB E 1-C ₁₄ -LAB). A matriz fortificada foi usada para estimar a recuperação dos compostos perante uma matriz representativa. A concentração final de LABs foi de 0,5 ng μL^{-1} . n-C ₁₀ -LAB (n=2 a 5); n-C ₁₁ - LAB (n=2 a 6); n-C ₁₂ -LAB (n= 2 a 6); n-C ₁₃ -LAB (n=2 a 7) (Compostos presentes na amostra). Parte B: ampliação do cromatograma na região dos isômeros de LABs (em vermelho na parte A).....	56
Figura 26: Rampa de aquecimento para análise de LABs no cromatografo á gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS).....	57
Figura 27: Correlação entre a % de Carbono Orgânico Total e a % de Silte e Argila (Lama) em amostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.	66
Figura 28: Gráfico da % de silte e argila (Lama) e % de carbono orgânico total em amostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.....	66

Figura 29: Correlação entre a % de Carbono Orgânico Total e a % de Silte e Argila (lama) em amostras do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	69
Figura 30: Gráfico da % de silte e argila (lama) e % de carbono orgânico total em amostras do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	70
Figura 31: Concentração de LABs Totais em amostras de sedimento do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.....	73
Figura 32: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de sedimento do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape.....	73
Figura 33: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de sedimento estudadas no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape	77
Figura 34: Análise de Agrupamento com os dados de granulometria, %COT e LABs Totais no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape.....	79
Figura 35: Concentração de LABs Totais em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	81
Figura 36: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	82
Figura 37: Habitações irregulares as margens do Rio Santo Amaro no Canal de Santos.....	83
Figura 38: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de sedimento estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	84
Figura 39: Distribuição granulométrica e dinâmica das correntes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (Fulfaro e Ponçano, 1976).....	85
Figura 40: Cromatograma de sedimento da Ilha Barnabé injetado no GC-FID para verificação de mistura complexa não resolvida (MCNR) característica de fontes petrogênicas.....	86
Figura 41: Imagens de habitações populares nos pontos de amostragem 10 (Alemoa), 11 (Ilha Pompeba) e 12 (Rio Branco) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	87
Figura 42: Análise de Agrupamento com os dados de granulometria, %COT e LABs Totais no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	89

Figura 43: Concentração de LABs Totais em amostras de ostras <i>Crassostrea brasiliana</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape	92
Figura 44: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de ostras <i>Crassostrea brasiliana</i> no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.	94
Figura 45: Correlação entre índices I/E baseados no isômeros de C ₁₃ e C ₁₂ para amostras de ostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape	95
Figura 46: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de ostras estudadas no Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape.....	96
Figura 47: Análise de Agrupamento em ostras do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.	97
Figura 48: Concentrações de LABs em amostras de mexilhões <i>Mytella charruana</i> e <i>Mytella guyanensis</i> do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	98
Figura 49: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de mexilhões <i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i> do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	101
Figura 50: Proporção relativa de LABs em amostras de mexilhões da Enseada do Guarujá, SP, Brasil.	102
Figura 51: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de mexilhões estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.....	103
Figura 52: Correlação entre índices I/E baseados no isômeros de C ₁₃ e C ₁₂ para amostras de mexilhão do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	104
Figura 53: Análise de agrupamento nos mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	105
Figura 54: Concentração de LABs Totais em amostras de músculo de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.....	113
Figura 55: Concentração de LABs Totais em amostras de pele de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.....	113
Figura 56: Concentração de LABs Totais em amostras de fígado de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.....	114

Figura 57: Concentração de LABs Totais em amostras de rim de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.....	114
Figura 58: Concentração de LABs Totais nos 4 tecidos de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.....	115
Figura 59: Gráfico do tipo Box-Whiskers plots para os LABs Totais nos 4 tecidos de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (n=13) e teste de Kruskal – Wallis.	116
Figura 60: Índice de biodegradabilidade (I/E) para amostras de tecidos de <i>Mugil curema</i> do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia -Iguape. Obs.: para o tecido renal alguns pontos não foram calculados.....	121
Figura 61: Concentração de LABs Totais em amostras de músculo de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.	128
Figura 62: Concentração de LABs Totais em amostras de pele de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.....	128
Figura 63: Concentração de LABs Totais em amostras de fígado de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.....	129
Figura 64: Concentração de LABs Totais em amostras de rim de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.....	129
Figura 65: Concentração de LABs Totais nos 4 tecidos de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.....	130
Figura 66: Gráfico do tipo Box-Whiskers plots para os LABs Totais nos 4 tecidos de <i>Mugil curema</i> (n=18) no Sistema Estuarino de Santos - São Vicente e teste de Kruskal – Wallis.....	131
Figura 67: Índice de biodegradabilidade (I/E) para amostras de tecidos de <i>Mugil curema</i> do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	134
Figura 68: Proporção relativa de homólogos de LABs nas 3 matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape.....	143
Figura 69: Proporção relativa de homólogos de LABs nas 3 matrizes estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente	144

Figura 70: Proporção relativa da soma dos isômeros de LABs em função da posição do anel benzênico na cadeia alquílica nas 3 matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape.....	145
Figura 71: Proporção relativa da soma dos isômeros de LABs em função da posição do anel benzênico na cadeia alquílica.....	146
Figura 72: Gráfico de Box- Whisker plots e correlações de Kruskal-Wallis para as matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape..	149
Figura 73: Gráfico de Box-Whiskers plots e correlações de Kruskal-Wallis para as matrizes estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.	150

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1: Identificação, sinônimos e estruturas moleculares de alquilbenzeno lineares de C ₁₀ a C ₁₄	186
Anexo 2: Cromatogramas de amostras de sedimentos do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape: Barra 1 (A) e rio Olaria Meio (B).....	198
Anexo 3: Cromatogramas de amostras de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente: Vicente de Carvalho (A) e Ilha Barnabé (B)	199
Anexo 4: Cromatogramas de amostras de ostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape: rio Maria Rodrigues (A) e Olaria Meio (B)	200
Anexo 5: Cromatogramas de amostras de mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente: Vicente de Carvalho (A) e Ilha Barnabé (B)	201
Anexo 6: Cromatogramas de amostras de músculos de <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)	202
Anexo 7: Cromatogramas de amostras de peles de <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)	203
Anexo 8: Cromatogramas de amostras de fígados de <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)	204

Anexo 9: Cromatogramas de amostras de rins de <i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)	205
Anexo 10: Concentrações de LABs em ostras (<i>Crassostrea brasiliiana</i>) do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1}).....	206
Anexo 11: Análise de Agrupamento em ostras do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape. Análise realizada com as concentrações em peso lipídico	207
Anexo 12: Concentrações de LABs em mexilhões (<i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i>) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1})	208
Anexo 13: Análise de Agrupamento em mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente . Análise realizada com as concentrações em peso lipídico.	209
Anexo 14: Concentrações de LABs em tecidos musculares de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1})....	210
Anexo 15 : Concentrações de LABs em tecidos tegumentares de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1})....	211
Anexo 16: Concentrações de LABs em tecidos hepáticos de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1}).....	212
Anexo 17: Concentrações de LABs em tecidos renais de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1}).....	213
Anexo 18: Concentrações de LABs em tecidos musculares de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1}).....	214

Anexo 19: Concentrações de LABs em tecidos da pele de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g ⁻¹).....	215
Anexo 20: Concentrações de LABs em tecidos hepáticos de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g ⁻¹).....	216
Anexo 21: Concentrações de LABs em tecidos renais de peixes (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g ⁻¹).....	217

LISTA DE EQUAÇÕES

$$I/E = \Sigma(6\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 5\text{-C}_{12}\text{-LAB})/\Sigma(4\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 3\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 2\text{-C}_{12}\text{-LAB}) \quad (1) \dots 12$$

$$\%Degrad = 81 \times \log\left(\frac{I}{E}\right) + 15 \quad (2) \dots 12$$

$$Lipideo(\%) = \frac{resíduo\ (mg)}{aliquota\ (mL)} \times \frac{extrato\ (mL)}{massa \cdot extraída\ (mg)} \times 100 \quad (3) \dots 51$$

$$LDM = t_{(n-1)} \cdot S \quad (4) \dots 59$$

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{massa de resíduo seco} / \text{massa da amostra}) \times 100 \quad (5) \dots 60$$

$$\%COT = \%COT \text{ do sedimento acidificado} \times (1 - (\% \text{CaCO}_3 / 100)) \quad (6) \dots 61$$

LISTA DE SIGLAS*

ABIPLA: Associação Brasileira das Indústrias de Limpeza e Afins

ABS: Alkylbenzene Sulfonate

AGEM: Agência Metropolitana da Baixada Santista

AlCl₃: Cloreto de alumínio

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APA: Área de Proteção Ambiental

APHA: American Public Health Association

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

COT: Carbono Orgânico Total

DCM: Diclorometano

EPA: Environmental Protection Agency

GC-FID: Gas Chromatography – Flame Ionization Detector

GC-MS: Gas Chromatography – Mass Spectrometry

GPS: Global Positioning System

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

HF: Ácido fluorídrico

I/E: razão entre os isômeros internos e externos de um homólogo de LABs

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IO-USP: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

K_{ow}: Coeficiente de partição octanol-água

LAB: Linear Alkylbenzene

LAS: Linear Alkylbenzene Sulfonate

LDM: Limite de Detecção do Método

MBAS: Methylene Blue Active Substance

MOE: Matéria Orgânica Extraível

PI: Padrão Interno

PRIMAHD: Programa Regional de Identificação e Monitoramento de Áreas de Habitação Desconforme

PS: Padrão Subrogado

SCTEE: Scientific Committee for Toxicity, Ecotoxicity and the Environment

SMSFP: Smithsonian Marine Station at Fort Pierce

SNIS: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SO₃: trióxido de enxofre

UCM: Unresolved Complex Mixture

UCs: Unidades de Conservação

XME: Xenobiotic Metabolizing Enzyme

*Abreviações em inglês de uso comum, foram mantidas na tese no idioma original (ex. LABs ao invés de ABLs).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Ambientes Costeiros

Os oceanos cobrem aproximadamente 71% da superfície do planeta, tendo papel dominante nos processos biogeoquímicos, quer em escala local, regional ou global. A abundância do fitoplâncton é estimada entre 25 e 30 bilhões de toneladas de carbono, sendo que apenas este componente dos ecossistemas marinhos é responsável por 80% da provisão de oxigênio da terra (BARCENA, 1992).

Os produtos de origem marinha provêm 16% do total disponível de proteína animal no mundo, além do alimento de baixo custo para populações carentes (SEBRAE, 2009). Salienta-se que 90% de toda a produção marinha advêm de áreas costeiras, sobretudo das zonas tropical e subtropical: 80 milhões e 5 milhões de toneladas métricas oriundas da pesca e maricultura, respectivamente (PRÓSPERI e NASCIMENTO, 2006).

Na interface entre terra e mar, em áreas tropicais e subtropicais, diversos ecossistemas podem ser formados auxiliados por florestas de manguezais e várzeas marinhas. As florestas de manguezais podem fornecer substrato para algas, moluscos e esponjas que atraem crustáceos e peixes que se alimentam desses recursos, além de fornecerem abrigo para os organismos juvenis. As várzeas marinhas, de fundo arenoso ou lodoso, são povoadas por gramíneas que se estendem de 40 a 60 cm acima do substrato e são ancoradas por extenso sistema de rizomas. Além de servirem diretamente de alimento a diversas espécies de ouriços, moluscos, peixes e tartarugas marinhas, produzem grande quantidade de material detrítico que serve de fonte alimentar (PRÓSPERI e NASCIMENTO, 2006).

Todos esses ecossistemas podem ser adversamente afetados por alterações na qualidade ambiental. Efeitos subletais, causados por alterações ambientais (como introdução de poluentes), podem refletir nos processos reprodutivos e de crescimento, levando eventualmente a perdas para o ecossistema (Prósperi e Nascimento, op. cit.).

Existe a necessidade de um levantamento das fontes de contaminação do ambiente para elaborar medidas que possam diminuir os efeitos negativos da introdução de xenobiontes nestes ecossistemas (CONNEL e HAWKER, 1991; UNEP, 1992).

O efeito da introdução de poluentes no ambiente marinho pode ser variável, observando-se desde danos de ordem econômica até danos graves à saúde e aos ecossistemas. Tais efeitos dependem do clima, densidade populacional, condições locais, taxa de liberação dos poluentes, padrões de dispersão, variabilidade espacial e temporal das concentrações, suscetibilidade e sensibilidade das espécies receptoras (PASCHOAL, 1996).

No ambiente marinho é significativa a contaminação por lançamentos de emissários submarinos, extração de petróleo, fluidos de perfuração, atividades portuárias ou de marinas, derramamentos acidentais de vários produtos químicos, etc. Além disso, dados de censo demográfico mundial mostram que 65% das cidades com populações acima de 2,5 milhões de habitantes residem no entorno de ambientes costeiros (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006; BIANCHI, 2007).

Segundo Barcena (1992), 20% da população mundial vivem em centros urbanos localizados nessas regiões e 60% estão a uma distância de até 60 km da costa, gerando um aumento da poluição por esgotos domésticos.

Essa procura por este tipo de ambiente é influenciada por diversos fatores como: atividades de captura e comercialização de pescados e ostras, atividades industriais devido a facilidade de transporte e comunicação com o exterior e atividades recreativas em praias e no mar (ZANARDI-LAMARDO et al., 2000). Além desses fatores também é de destaque os eventos históricos de ocupação dessas regiões.

A ocupação do território brasileiro nos séculos XVI e XVII iniciou-se pelo litoral nordestino e em seguida por algumas áreas do litoral do Sudeste. O pau-brasil era encontrado na Mata Atlântica, vegetação que se estendia por grande parte do litoral brasileiro na época do descobrimento. Os portugueses estabeleceram a produção de açúcar também no litoral, onde surgiram os primeiros povoados e núcleos urbanos. Como era uma produção voltada à exportação, a dificuldade de transporte terrestre da mercadoria até o litoral impedia o estabelecimento da produção em regiões interioranas (GIRARDI, 2008).

A zona costeira brasileira possui 8,5 mil quilômetros de extensão, concentrando cerca de 25% da população do país, em torno de 39 milhões de pessoas, abrigadas em cerca de 400 municípios, com densidade média de 90 hab/km², quase cinco vezes a média nacional (19 hab/km²) onde as atividades

econômicas costeiras são responsáveis por cerca de 73% do PIB nacional (SERAFIGIM e HAZIN, 2006). Segundo o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2008) a contaminação das regiões costeiras tem se intensificado nas últimas décadas, pois estes ambientes estão sujeitos à introdução de compostos antrópicos devido ao aumento populacional das comunidades urbanas e centros industriais ao longo das áreas litorâneas (VAN DER OOST et al., 2003; SHALAIJA et al., 2006).

Os estuários representam áreas de transição entre o continente e o mar, onde a interação com os oceanos faz com que estes sistemas sejam afetados pelas marés (BIANCHI, 2007; MCLUSKY e ELLIOTT, 2004). Os estuários podem ser definidos como corpos d'água parcialmente fechados, localizados na interface entre o ambiente terrestre e o oceânico, onde a água do mar sofre diluição mensurável com a água doce proveniente da drenagem terrestre (PRITCHARD, 1952).

As águas estuarinas devido às características hidrodinâmicas da circulação acabam aprisionando nutrientes, algas e outros organismos possibilitando um fornecimento considerável de estoque pesqueiro, além da importância biológica uma vez que muitas espécies migram para os estuários durante as épocas de reprodução ou nas fases iniciais de seu ciclo de vida (AZEVEDO, 2008).

1.2 Contaminação em Ambientes Costeiros

De maneira geral, a contaminação do ambiente marinho ocorre principalmente em águas costeiras onde os estuários são particularmente afetados (KENNISH, 1997). Essa contaminação pode ocorrer através de esgotos domésticos, barcos, rios, deposição atmosférica, agricultura e atividades de aquicultura intensivas em algumas regiões costeiras (GOLDBURG et al., 2001), emissários (ABESSA et al., 2005), atividades portuárias ou de marinas, extração de petróleo e derramamento acidentais de vários produtos químicos (PRÓSPERI e NASCIMENTO, 2006).

A introdução de material antrópico no ambiente marinho além de ser pontual, normalmente é feita nas partes rasas da zona costeira, onde a circulação local não permitirá a distribuição dos resíduos na condição da diluição infinita esperada (WEBER, 1992).

Uma das principais fontes de introdução de poluentes nas costas brasileiras é o lançamento de esgoto doméstico e industrial sem prévio tratamento (WEBER, 1992).

A disposição de esgoto ou do lodo de esgoto no oceano pode causar impactos para a vida marinha, alterando a biodiversidade e o equilíbrio do ecossistema marinho devido à população microbiana exógena, a concentração alterada de nitrogênio e fósforo e a deposição de resíduos sólidos nos sedimentos marinhos, além disso, o esgoto também introduz outros contaminantes como metais, hidrocarbonetos, fármacos, etc., que podem causar impactos no ambiente (LIBES, 1992; ZAGATO e BERTOLETTI, 2006, CALISTO, 2009).

Grande parte da região costeira brasileira não possui redes de coleta e sistemas de tratamentos de esgotos e quando existem, são ineficientes e escassos. Nos ambientes estuarinos e baías, grande parte das descargas de esgoto é feita por córregos e canais (LAMPARELLI et al., 2001 e CETESB 2007).

O descarte indiscriminado de esgotos nas águas costeiras pode comprometer a qualidade dos compartimentos marinhos. Apesar de 99% da composição dos esgotos sanitários corresponderem à água de abastecimento, a fração de 1% contém substâncias sólidas, semi-sólidas e líquidas, sendo que muitas são consideradas poluentes (GONÇALVES e SOUZA, 1997).

Como efeitos da presença de contaminantes nos organismos, evidenciam-se as alterações na taxa de crescimento, fase reprodutiva, ocorrência de mutações celulares, modificações nos processos enzimáticos, alterações comportamentais e morte (HEATH, 1995; KANG et al., 2002).

1.3 Marcadores Microbiológicos da Introdução de Esgoto no Ambiente (Coliformes termotolerantes)

A detecção da poluição por esgotos no ambiente marinho é de considerável importância para a saúde pública. A determinação deste tipo de poluição normalmente está relacionada à determinação quantitativa de indicadores microbiológicos como coliformes termotolerantes (BARTLETT, 1987). As principais razões que levam ao uso destas bactérias (*Escherichia coli*, de origem exclusivamente fecal) estão associadas à especificidade com o material fecal e o tempo de análise até a obtenção do resultado final. Porém, é bastante conhecido que estas bactérias apresentam baixo tempo de vida em águas salinas

e pouca resistência às variações de temperatura e aos processos de desinfecção adotados pelas estações de tratamentos de esgotos (MCCALLEY et al., 1981), além de exigirem uma análise imediata à coleta, o que nem sempre é viável.

Em relação à sobrevivência dessas bactérias no ambiente marinho ela é muito variável podendo ser de algumas horas a alguns dias. A partir do momento que as bactérias entram em contato com a água do mar começa a ocorrer o processo de redução, por diluição ou sedimentação e morte por efeito da salinidade, temperatura, radiação solar entre vários outros fatores. Não existem muitos estudos nas águas litorâneas brasileiras a respeito e os existentes sugerem que o tempo para a redução de 90% (T90) das bactérias presentes na água varia de 60 a 120 minutos (CETESB, 2011). O monitoramento (verificação da balneabilidade das praias paulistas) efetuado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) emprega a metodologia descrita em APHA (2005), na análise microbiológica destas bactérias em água.

1.4 Marcadores Químicos da Introdução de Poluentes no Ambiente

1.4.1 Por que Utilizar Marcadores Químicos?

Dependendo da abordagem sobre a avaliação da presença de esgoto no ambiente marinho, os indicadores químicos de poluição aparecem como forma alternativa em relação aos métodos microbiológicos: são menos susceptíveis às mudanças ambientais do que as bactérias, possuindo estabilidade química (VENKATESAN e MIRSADEGHI, 1992), apresentam natureza específica que pode caracterizar a fonte de introdução do poluente e por possuir uma estrutura molecular estável podem ser detectados quantitativamente (EGANHOUSE et al., 1983). Por esses motivos podem ser utilizados para estudos da presença de esgotos no ambiente, porém para análises de balneabilidade de praias os indicadores microbiológicos são mais indicados.

Os marcadores químicos podem permanecer no sedimento por longos períodos devido as propriedades químicas (EGANHOUSE et al., 1983). A estabilidade química dessas moléculas possibilita também a análise em matrizes mais complexas como tecidos de organismos (VENKATESAN et al., 2002).

1.4.2 Propriedade Fisico-Químicas dos Marcadores

Muitos marcadores orgânicos moleculares relacionados às atividades humanas em regiões costeiras têm sido estudados nas últimas décadas (TAKADA et al., 1997). A avaliação preliminar de algumas propriedades físico-químicas, como coeficiente de partição octanol - água (K_{ow}) e solubilidade podem auxiliar na escolha de um marcador molecular ideal para cada tipo de avaliação do impacto ambiental por xenobiontes.

O coeficiente de partição octanol - água é um parâmetro físico-químico que mede a lipofilicidade de um composto e é definido como a razão da concentração do mesmo após dissolução em um sistema de duas fases em equilíbrio formadas por dois solventes imiscíveis, octanol e água. A determinação de K_{ow} tem sido recomendada pelo programa de evolução de compostos perigosos (WATARAI et al., 1982). Nos últimos anos, K_{ow} vem sendo muito utilizado em várias áreas, com um número elevado de publicações divulgando a sua correlação com outras propriedades físicas, químicas e biológicas dos compostos, além do sucesso de seu uso na estimativa de fatores de bioconcentração, coeficiente de partição carbono-orgânico, toxicidade e solubilidade (FERREIRA, 2001). Isto se deve ao fato de K_{ow} estar relacionado com a interação do composto em estudo com o meio, no que diz respeito à absorção e transporte.

Os processos de adsorção têm sido descritos usando o conceito da partição destes poluentes entre a matéria orgânica presente no ambiente e a água dependendo da hidrofobicidade de cada composto (BROWNAWELL e FARRINGTON, 1986). O uso de marcadores químicos como ferramentas para verificar a introdução de poluentes no ambiente deve levar em consideração esta importante propriedade de cada composto que é o coeficiente de partição

A solubilidade é a quantidade máxima que um material sólido, líquido, ou gasoso se dissolverá em uma dada quantidade de solvente em uma dada temperatura. O sistema estará em equilíbrio (a uma temperatura fixa) quando a fase de solução, bem como a sólido, líquido ou gasoso permanecer em contato indefinidamente sem alteração (RUSSELL, 1982). Em relação aos compostos orgânicos, a solubilidade é um fator importante quando se avalia sua disponibilidade no meio ambiente (SCHWARZENBACH et al. 1993).

Na Tabela 1 são apresentados, como exemplos, valores para $\log K_{ow}$ e solubilidade ($\log S$) para diferentes grupos de marcadores moleculares. Observa-se que quanto maior a o número de átomos na molécula, maior sua partição na fração de octanol, tornando-se cada vez mais hidrofóbica.

Tabela 1: Coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e solubilidade ($-\log S_{iw}^{sat}$) para algumas classes de compostos orgânicos (Schwarzenbach et al. 1993)

Nome Composto	Fórmula molecular	$\log K_{ow}$	$-\log S_{iw}^{sat}$ (mol.L ⁻¹)
n-alcanos			
metano	CH ₄	1,09	2,82
pentano	C ₅ H ₁₂	3,39	3,25
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	6,25	6,42
n-hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	-	7,8
n-octadecano	C ₁₈ H ₃₈	-	8,08
Benzenos alquilados			
benzeno	C ₆ H ₆	2,17	1,65
metilbenzeno	C ₇ H ₈	2,69	2,22
1,2,4 trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	3,65	3,33
n-butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	4,38	3,95
hexametilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	4,75	5,84
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos			
naftaleno	C ₁₀ H ₈	3,33	3,60
acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	4,20	4,61
fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	4,57	5,20
pireno	C ₁₆ H ₁₀	5,13	6,16
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	6,13	8,14
Bifenilos Policlorados			
PCB1	C ₁₂ H ₉ Cl	4,53	4,54
PCB8	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	5,10	5,35
PCB29	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	5,90	6,26
PCB87	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	6,37	7,91
PCB153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	7,15	8,55
Compostos Policlorados			
α -HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	3,81	5,28
β -HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	3,80	6,46
<i>p,p'</i> -DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	6,36	7,80
<i>p,p'</i> -DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	5,70	6,90
<i>p,p'</i> -DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	5,50	6,80

1.5 Marcadores Orgânicos de Introdução de Esgoto no Ambiente: Alquilbenzeno Lineares (LABs)

Dentre os principais marcadores orgânicos moleculares relacionados às atividades antropogênicas em regiões costeiras podem ser citados os esteróis fecais, os alquilbenzeno lineares, os compostos organoclorados (pesticidas e bifenilo policlorados), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos etc.

Os compostos da classe dos alquilbenzeno lineares (LABs) são indicadores químicos muito citados em trabalhos envolvendo introdução de efluentes domésticos (EGANHOUSE et al., 1983, MACIAS-ZAMORA e RAMIREZ-ALVAREZ. 2004, PHILLIPS et al. 2001, VENKATESAN et al. 2002). Os LABs estão presentes nos detergentes comerciais e industriais, podendo permanecer por vários anos no sedimento marinho (EGANHOUSE et al., 1983). Os LABs são em sua maior parte (>99%) utilizados como precursores dos compostos alquilbenzeno lineares sulfonados (LASs). Em menor escala encontramos os LABs sendo usados como solventes, nas indústrias de: tintas para impressão, tintas (pintura), vernizes e isolantes elétricos (BINETTI et al., 2000) e como parte integrante do petróleo bruto (DUTTA e HARAYAMA, 2001).

1.5.1 Histórico de Surgimento dos Tensoativos Aniônicos

O principal tensoativo aniônico sintético surgiu na década de 40, o alquilbenzeno sulfonato (ABS), a partir de compostos a base de petróleo (tetrâmero de propileno benzeno) (SAOUTER et al., 2001). O ABS teve grande aceitação no mercado de detergentes devido ao melhor desempenho comparado ao do sabão que é sensível aos cátions bivalentes, sendo consumido mundialmente em larga escala. O uso deste produto provocou um problema sério nas estações de tratamento de esgoto, devido à formação de camadas densas de espumas. As espumas dificultam os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes, e levam ao transporte de inúmeros poluentes, e bactérias a distâncias longas. Na busca de solucionar o problema da formação excessiva de espumas foi constatado que o tensoativo ABS possui resistência a biodegradação em ambiente aquático devido, principalmente à presença de carbonos quaternários na sua cadeia hidrofóbica. Isso levou a sua substituição na

maioria dos países por tensoativos biodegradáveis com cadeias alquílicas lineares.

Apesar disto, alguns países da América Latina ainda continuam utilizando o ABS na formulação de produtos de limpeza devido ao seu baixo custo (CAMPOS-GARCIA et al., 1999). Atualmente, os tensoativos aniônicos mais usados são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e álcoois graxos etoxilados e sulfatados (SCOTT e JONES, 2000).

Os esgotos domésticos são normalmente levados a sistemas de tratamento de esgotos municipais onde são tratados, e o efluente resultante é descarregado para os ambientes aquáticos. As concentrações de LAS encontradas no ambiente apresentam uma grande variabilidade devido à variação de consumo entre as diferentes áreas (urbana e rural, por exemplo), oscilações nas condições climáticas e eficiência do tratamento de esgoto.

O Alquilbenzeno Linear (LAB) (Figura 1), precursor do LAS, é obtido pela reação de alquilação de *Friedel-Crafts* do benzeno com olefinas lineares ou haletos de alquilas, utilizando catalisadores, tais como ácido fluorídrico (HF), cloreto de alumínio (AlCl_3), mistura de zeólitas e óxidos metálicos (Detal[®]). Dependendo do processo catalítico de alquilação, HF ou AlCl_3 , a distribuição isomérica pode variar, especialmente para os isômeros com o grupo fenila na posição do carbono 2 da cadeia alquílica, o que leva a modificações das características do tensoativo (FEIJTEL et al., 2000 e FOSTER, 1997). O processo utilizando HF é pouco usado por ser o catalisador uma substância corrosiva e altamente tóxica causando problemas ambientais e de segurança de processo (BERNA et al., 1995). Por outro lado, o catalisador Detal[®] tem-se mostrado promissor, pois possui eficiência reacional superior ao AlCl_3 no processo de alquilação obtendo LAB com baixo teor de impurezas insolúveis e com níveis altos de 2-fenilalcanos, o que permite aumentar a solubilidade do tensoativo melhorando o poder de detergência (KOCAL et al., 2001). O precursor LAB é transformado no tensoativo LAS pela reação de sulfonação, usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou trióxido de enxofre (SO_3) gasoso. O uso do H_2SO_4 está diminuindo, uma vez que a sulfonação com SO_3 empregando reator em filme descendente é mais eficiente, e o produto é de melhor qualidade (ZAID et al., 2000). A reação de sulfonação do LAB retém cerca de 1 a 3% de material não

sulfonado (LAB) incorporado no tensoativo e pode entrar no ambiente aquático através da descarga de esgoto doméstico (MEDEIROS, 2000).

A isomeria dos LABs está relacionada com posição em que a cadeia fenílica está ligada a cadeia alquílica num LAB com a mesma quantidade de carbonos (isomeria de posição). Como exemplo os n-C₁₀-LAB (n=2 a 5) tem o mesmo número de carbonos na cadeia alquílica, sendo diferenciados pela posição do grupo fenil na molécula.

A série homóloga entre os LABs compreende cadeias alquílicas de 10 a 14 carbonos. Homólogos são moléculas com a mesma função orgânica diferenciados entre si de um ou mais grupos metil (CH₃) na molécula. Exemplos: 1-C₁₀-LAB; 1-C₁₁-LAB; 1-C₁₂-LAB; 1-C₁₃-LAB, é uma série homóloga diferenciada entre si de 1 grupo metil. No anexo 1 são apresentadas as estruturas, massa, fórmula e composição molecular dos LABs deste estudo.

Onde: $R_1 + R_2 = C_{10} \text{ a } C_{14}$

Figura 1: Estrutura dos marcadores químicos de exposição ao esgoto: alquilbenzeno lineares (LABs).

1.5.2 Propriedades Físico-Químicas dos LABs

A Figura 2 mostra a faixa ótima de detergência, biodegradabilidade e efeitos que os LAS podem causar em peixes. Os compostos com 10 a 14 carbonos na cadeia alquílica estão em uma faixa que compreende ótima biodegradabilidade e detergência. Nessa faixa também percebe-se que o efeito tóxico em peixes vai diminuindo a medida que a cadeia alquílica vai aumentando (BOCK e STACHE, 1982).

Segundo o Comitê Científico em Toxicologia, Ecotoxicologia e Meio Ambiente (Scientific Committee on Toxicology, Ecotoxicology and the Environment)

(SCTEE), os LABs tem afinidade moderada com a água e alta afinidade com solos, sedimentos e matéria orgânica (SCTEE, 1998).

Figura 2: Detergência, biodegradabilidade e toxicidade em peixes expostos aos LAS (BOCK e STACHE 1982).

Os LABs podem acumular-se em sedimentos e tecidos biológicos (SHERBLOM et al., 1992) atuando nas zonas costeiras como monitor de introdução de esgotos em muitos países industrializados (PHILLIPS et al, 2001), sendo também detectado em bivalves e invertebrados (SERRAZENETTI et al., 1997).

A Tabela 2 e Tabela 3 trazem os coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) e solubilidade em água respectivamente para os isômeros de LABs.

A medida que a cadeia alquílica vai aumentando (em números de carbono), observa-se que o homólogos tornam-se mais hidrofóbicos e a solubilidade em água também. Em relação aos isômeros não existem grandes variações nesses 2 parâmetros.

Eganhouse et al. (1983), em análise de sedimentos, verificaram uma biodegradação seletiva dos LABs, na qual isômeros externos (compostos onde o grupo fenil está ligado próximo ao carbono terminal da cadeia alquil) são degradados mais facilmente que os isômeros internos. O índice I/E, adotado por Takada e Ishiwatari (1987), estima a extensão da degradação através de uma comparação quantitativa de isômeros internos contra externos, assim:

$$I/E = \Sigma(6\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{12}\text{-LAB})/\Sigma(4\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{12}\text{-LAB}) \quad (1)$$

onde, pela fórmula geral n-C₁₂-LAB: C₁₂-LAB é o composto dodecilbenzeno, o mais representativo LAB devido à maior abundância nos tensoativos e n é a posição do grupo fenil.

Dessa forma, um alto valor de I/E indica um alto grau de biodegradação do alquilbenzeno linear.

Estudos de Takada e Eganhouse (1998), utilizando sedimentos, sugerem o cálculo do percentual da degradação dos LABs (equação abaixo), que visa demonstrar a degradação destes compostos orgânicos.

$$\%Degradação = 81 \times \log\left(\frac{I}{E}\right) + 15 \quad (2)$$

A razão I/E correlaciona-se exponencialmente bem com o percentual de degradação dos LABs, ou seja, à medida que aumenta a razão I/E, aumenta também o percentual de degradação dos LABs (Takada e Eganhouse, 1998).

Tabela 2: Coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) para homólogos e isômeros de LABs (SHERBLOM et al. 1992)

	7 fenil	6 fenil	5 fenil	4 fenil	3 fenil	2 fenil	1 fenil
decano							
log K_{ow}			6,90	7,00	7,00	7,06	7,38
undecano							
log K_{ow}		7,45	7,45	7,59	7,53	7,63	8,14
dodecano							
log K_{ow}		8,01	8,01	8,07	8,10	8,19	8,65
tridecano							
log K_{ow}		8,56	8,56	8,62	8,65	8,77	9,36
tetradecano							
log K_{ow}	9,16	9,16	9,16	9,25	9,29	9,29	9,95

Tabela 3: Solubilidade (S) (nmol L^{-1}) para homólogos e isômeros de LABs (SHERBLOM et al. 1992)

Compostos/S	6 fenil	5 fenil	4 fenil	3 fenil	2 fenil
decano					
		131	100	102	86
undecano					
	32	32	22	26	20
dodecano					
	8	8	7	6	5
tridecano					
	2	2	2	2	1
tetradecano					
	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3

1.6 Impacto Ambiental

Em casos de toxicidade aguda, normalmente, procura-se estimar a concentração de uma substância-teste que causa efeito a 50% da população exposta, durante um período determinado (24, 48, 72, 96 horas). Tal concentração pode corresponder a LC50 (*Lethal Concentration, 50%*) (GELBER et al. 1985)

Segundo relatório da Organização para cooperação econômica e desenvolvimento (Organization for Economic Co-operation and Development – USA) (OECD) (2002), que aplicou testes de toxicidade para vários tipos de organismos utilizando diferentes substâncias teste, os isômeros de LABs, não mostraram efeitos tóxicos significativos nos organismos estudados.

Segundo o Instituto Trata Brasil (2011), as 81 maiores cidade do Brasil (com população superior a 300 mil habitantes) lançam diariamente aproximadamente 5,9 bilhões de litros de esgoto (5,9 milhões de toneladas), sem tratamento algum, no ambiente contaminando solos, rios, mananciais e praias do País, com impactos diretos à saúde da população.

Considerando-se que 99% do esgoto é composto por água e 1% é formado por substâncias sólidas, semi-sólidas e líquidas, sendo que muitas são consideradas poluentes (GONÇALVES e SOUZA, 1997), dos 5,9 milhões de toneladas lançados no ambiente cerca de 59 mil toneladas corresponderiam aos resíduos.

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Limpeza e Afins (ABIPLA), em 2009 a venda dos detergentes chegou a casa dos 386 mil toneladas. Considerando-se que 3% da formulação dos detergentes são formados por LABs, o descarte no ambiente foi de aproximadamente 19 mil toneladas/ano (52 toneladas/dia).

Apenas na Europa cerca de 2000 toneladas/ano de LABs são descartadas no ambiente através do esgoto (HANSEN et al. 2000).

1.6.1 Detergentes no Brasil

No Brasil a produção de detergentes sintéticos tem crescido expressivamente chegando alcançar cerca de 220 mil ton/ano de LAB e 80 mil ton/ano de LAS, sendo a DETEN[®] (Camaçari, Bahia) a única fabricante de LAB no país (HOUSEHOLD e COSMÉTICOS, 2003). Essa produção representa cerca

de 10% da produção mundial e coloca o Brasil entre os principais produtores mundiais (JOHNSON, 2003). A ABIPLA aponta que o Brasil é responsável por quase metade das vendas de produtos de limpeza da América Latina movimentando cerca de US\$ 5,3 milhões em 1998.

Devido ao consumo expressivo de detergentes no Brasil, a falta de tratamento de esgoto doméstico nas regiões urbanas tem causado efeitos ambientais indesejáveis como a formação de espumas nas águas dos rios.

A legislação no Brasil apresentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) apresenta a regulamentação do decreto nº79094 de 1977, na qual proíbe a fabricação, comercialização ou importação de tensoativo aniônico não biodegradável (ABS) e a resolução normativa nº1/78 DO de 1978 define os tipos de detergentes e os seus constituintes. Por outro lado, a comunidade econômica européia tem uma regulamentação mais completa para detergentes (EC nº 648/2002 de março de 2004), listando tensoativos e detergentes com especificação de biodegradabilidade, rotulagem do produto, informações de segurança e descrição dos testes realizados no produto.

No Brasil, entre outros países, a avaliação de detergentes nos rios, mananciais e águas costeiras é feita pelo método não seletivo MBAS (Methylene Blue Active Substance) que consta no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (GEORGE e WHITE, 1999). Este método analítico tem características de ser simples, de baixo custo e sensível embora apresente algumas limitações.

1.7 Algumas Matrizes Estudadas no Monitoramento Ambiental

Os LABs são mais estudados em sedimento, mesmo assim poucos estudos foram realizados no Brasil (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a, 2004b; MEDEIROS et al., 2005; MARTINS et al., 2008 e 2010). Em organismos existem alguns estudos (PHILLIPS et al., 2001, VENKATESAN et al., 2002 e TSUTSUMI et al., 2002), porém no Brasil não existe nenhum referente à utilização de LABs como indicadores da exposição de organismos a esgotos.

1.7.1 Sedimento

O sedimento constitui um importante compartimento dos sistemas aquáticos sendo reconhecido com principal destino das substâncias introduzidas

nos estuários, podendo acumular estes compostos em níveis mais elevados que os observados na coluna d'água (ABESSA, 2002).

No ambiente marinho, os sedimentos agem como um substrato cromatográfico, podendo ocorrer adsorção, fracionamento, eluição e dessorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (BROWNAWELL e FARRINGTON, 1986).

Os compostos orgânicos, por serem hidrofóbicos, tendem a ser adsorvidos no material particulado e ser depositados no sedimento subsuperficial. Diversos processos podem ocorrer (físicos, químicos e biológicos) levando ao acúmulo de substâncias no sedimento e a liberação de contaminantes para a coluna d'água, produzindo riscos para a biota (LAW E BISCAYA, 1994).

Nos sistemas aquáticos têm sido sugeridos que os sedimentos são fontes em potencial de certos contaminantes para a vida aquática (UNITED STATES, 1979). Diversos trabalhos têm mostrado que os organismos aquáticos podem acumular os compostos orgânicos de sedimentos contaminados (OLIVER, 1984).

Estudos vêm sendo realizados com LABs como forma de monitorar o ambiente marinho, associando a concentração encontrada em organismos marinhos com os sedimentos, verificando assim a exposição desses compostos no ambiente (PHILLIPS et al, 2001).

1.7.2 Moluscos Bivalves

A fim de monitorar a contaminação dos ecossistemas aquáticos, diferentes estudos têm utilizado diferentes organismos sentinela (BEEBY, 2001). Neste sentido, moluscos bivalves (ex.: ostras e mexilhões) têm sido amplamente adotados uma vez que apresentam ampla distribuição geográfica, são filtradores, sésseis e, portanto, estacionários, eurialinos e, em muitos casos espécies dominantes em seu hábitat (BAINY et al., 2000; CAJARAVILLE et al., 2000; CHEUNG et al., 2001, 2002; LAU e WONG, 2003; NASCIMENTO et al., 1998; SHEEHAN e POWER, 1999).

Os mexilhões são organismos marinhos utilizados por muitos pesquisadores como monitores da bioacumulação dos contaminantes de ambientes costeiros e estuarinos (FARRINGTON, 1983, SORIANO et al., 2006, PEREIRA et al., 2007). Por serem animais sésseis que se alimentam por filtração, os mexilhões filtram grandes quantidades de água sendo expostos às substâncias tóxicas solúveis ou associadas a partículas (PEREIRA, 2008). O sistema

enzimático para metabolizar compostos como os hidrocarbonetos é pouco desenvolvido, o que o torna adequado para programas de monitoramento (FARRINGTON, 1983). Como os LABs possuem características físico-químicas semelhantes a outros compostos orgânicos, estudados por Farrington (op. cit.) infere-se que eles podem ser utilizados também em estudos de monitoramento.

Muitos bivalves marinhos, entre eles as ostras e mexilhões, são fontes de alimentos comercialmente importantes em áreas costeiras. A maioria das espécies é relativamente sedentária e não consegue escapar das introduções crônicas ou agudas de poluentes (FARRINGTON et al., 1982)

Segundo O'Connor (2002), quando foram analisadas amostras de mexilhões e ostras de um mesmo local, não houve variação significativa nas concentrações encontradas, de forma que apesar de serem espécies diferentes de bivalves, eles assimilam os compostos da mesma maneira, portanto comparações podem ser realizadas entre estes dois tipos de moluscos bivalves.

A ostra nativa *Crassostrea brasiliiana* (Figura 3) é uma espécie naturalmente abundante no mangue do litoral sul do estado de São Paulo. Por este motivo, é um produto de grande importância econômica e social para a população caiçara, como pode ser notado em Cananéia, município paulista que possui um dos maiores bancos naturais desta espécie, e uma das regiões mais produtivas do país (MACHADO et al., 2000).

Moluscos bivalves da família Mytilidae possuem vantagens nos estudos ecotoxicológicos por serem sésseis, fixando-se nas rochas e no substrato através do bisso, formando densos bancos naturais expostos ao ambiente e submetendo-se a suas variações de marés e salinidade (BOFFI, 1979; ZARONI, 2002).

Segundo Pereira e Graça Lopes (1995), a espécie *Mytella falcata* distribui-se da zona infralitoral até a zona entremarés, enquanto *Mytella guyanensis* é encontrado em bosques de mangue, situados na zona entremarés de ambientes estuarinos (NISHIDA e LEONEL, 1995; MARQUES, 1998), sendo que ambas as espécies (Figura 4) são encontradas em todo o litoral brasileiro. Boffi (1979) mostra que *Mytella guyanensis* pode apresentar comprimento máximo de 80 mm, enquanto *Mytella falcata* pode crescer até 50 mm.

Figura 3: Ostra *Crassostrea brasiliana* coletadas no Complexo Estuarino- Lagunar de Cananéia-Iguape.

Figura 4: Mexilhões coletados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

1.7.3 Peixes

Segundo estudos de Smith e Bailey (1990), descargas de efluentes podem atrair os peixes devido a diferença de temperatura entre o efluente descartado e a água ou mesmo devido aos diversos compostos que os efluentes podem descarregar no ambiente.

Uma avaliação de indicadores químicos em tecidos de peixes pode indicar a exposição ao esgoto doméstico, sendo uma ferramenta auxiliar no monitoramento de áreas costeiras. Segundo Venkatesan et al. (2002) e Phillips et al. (2001), os tecidos dos peixes marinhos também acumulam LABs e podem ser utilizados para monitorar a introdução de esgotos no ambiente.

A biodisponibilidade e a bioacumulação de contaminantes orgânicos entre as diversas formas de vida funcionam de maneira complexa nos vários compartimentos dos ecossistemas aquáticos bem como nos complexos hábitos alimentares dos organismos, uma vez que estes podem ingerir contaminantes em suas presas, associados aos particulados ou nos sedimentos (MOZETO e ZAGATTO, 2008).

A Figura 5 representa uma visão conceitual e descritiva dos processos envolvidos no suprimento e liberação de contaminantes à superfície e para o interior dos organismos, apresentada por Spacie et al. (1995). As modificações que ocorrem no interior do organismo são apresentadas na Figura 6.

Figura 5: Processos de transferência de massas de contaminantes orgânicos do meio circunvizinho e para o interior dos organismos (Spacie et al., 1995).

Legenda: 1) fluxo de água ao longo da membrana (brânquias de peixes); (2) fluxo de sangue no organismo; (3) fluxo de contaminante químico através da membrana; (4) ligação e liberação do contaminante às proteínas do soro sanguíneo; (5) absorção e dessorção do contaminante das células sanguíneas; (6) transferência do contaminante do sangue a tecidos (músculo, rins, fígado); (7) complexação e descomplexação do contaminante do carbono orgânico dissolvido; (8) adsorção e dessorção do contaminante do carbono orgânico particulado fino; (9) adsorção e dessorção do contaminante carbono orgânico particulado grosso; (d) espessura da membrana (distância difusional do contaminante); (h) espessura da camada estagnada de água, adjacente à membrana. DOC: Dissolved Organic Carbon (Carbono Orgânico Dissolvido).

Embora o músculo dos peixes, seja o tecido mais utilizado para avaliação de determinados contaminantes orgânicos (COLOMBO et al., 2007, CHEUNG et al., 2007, VIZZINI et al., 2010), outros tecidos também podem sofrer o acúmulo de

xenobiontes (COLLIER et al., 1998, AL-YOUSUF et al., 2000, ANDRÉS et al., 2000, DEB et al., 2000, SOLÉ et al., 2001 e RIBEIRO et al., 2005).

Em termos de transporte dos xenobiontes no interior do organismo este processo pode ocorrer via corrente sanguínea para sítios de estoque, transformação ou ambos (HEATH, 1995) (Figura 6). Os padrões de bioacumulação dos xenobiontes são diferentes para distintos organismos e dependem do balanço entre as taxas de assimilação e as taxas de metabolização e/ou biotransformação e eliminação dos compostos químicos (LIVINGSTONE, 1993 e 1998).

O fígado representa o principal sítio de biotransformação em animais. Nele, compostos organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos são transformados em metabólitos com o objetivo de uma eliminação facilitada (BOENING, 2000, ANDRÉS et al., 2000, BARBOSA, 2009). Após o ingresso no fígado, o composto pode ser estocado neste órgão, ser excretado pela bile ou retornar a corrente sanguínea para possível excreção pelos rins ou brânquias (HEATH, 1995).

O rim auxilia na filtração do sangue removendo impurezas e eliminando-as através da urina. Este órgão atua também como regulador de entrada de água e sal no corpo do peixe (NATOCHIN e CHERNIGOVSKAYA, 1997). Assim como no fígado o xenobionte pode ser estocado no rim (ANDRÉS et al., 2000) e sofrer alguma biotransformação ou ser disponibilizado na corrente sanguínea e eliminado na urina (HEATH, 1995).

A pele dos peixes possui algumas características específicas dos animais aquáticos. O corpo está normalmente coberto de muco que diminui a resistência da água ao movimento, auxiliando a sua locomoção e na fuga de seus predadores. Embora haja muitos grupos de peixes com pele nua, como as enguias, a maior parte dos peixes tem a pele coberta de escamas (BOND, 1979). O xenobionte pode percorrer a corrente sanguínea, sendo disponibilizado na pele (AL-YOUSUF et al., 2000, UYSAL et al., 2008) através das veias e podendo também ser eliminado através do muco produzido.

Em peixes a fonte da força motriz para a natação é a musculatura do corpo na lateral de cada lado da coluna vertebral. A musculatura lateral é dividida em uma série de segmentos denominados miotomas, que possuem diversas funções dependendo da dinâmica do peixe. A musculatura é composta por músculos de contração rápida (brancos) e de contração lenta (vermelho) (JOBLING, 1995). Os

músculos vermelhos são irrigados pela corrente sanguínea, que pode conter os xenobióticos (RIBEIRO et al., 2005, COLOMBO et al., 2007, CHEUNG et al., 2007).

Figura 6: Representação dos possíveis destinos de xenobióticos após entrada no peixe (Adaptado de HEATH, 1995).

A espécie de peixe *Mugil Curema Valenciennes*, 1836 (nome usual: parati) (Figura 7), é uma espécie de peixe pertencente ao reino Animalia, Filo Chordata, Classe Actinopterygii, Ordem dos Mugiliformes, Família Mugilidae e Gênero *Mugil*. Esta família é constituída por espécies eurihalinas e euri térmicas encontradas em águas tropicais e subtropicais de todo o mundo, sobretudo em regiões costeiras e estuarinas.

Figura 7: *Mugil curema* Valenciennes, 1836 ou parati

Ocorrem em toda a costa oeste e leste da América do Norte, América Central e América do Sul (Figura 8) (NIRCHIO et al. 2005, BONNER, 2011). O tempo de vida médio desses organismos é de 19 anos (BONNER, 2011).

Figura 8: Ocorrência de *Mugil curema* Valenciennes, 1836, nos Hemisférios Norte e Sul. (fonte: <http://www.fishbase.org>)

Em relação ao Brasil, o parati é considerado a espécie de Mugilidae mais comum do litoral brasileiro, atingindo no máximo 45 cm de comprimento, sendo mais abundantes os exemplares em torno de 30 cm. Vive em grandes cardumes e no litoral do Estado de São Paulo, ocorrem em maior quantidade no mês de março segundo Menezes e Figueiredo (1985).

Machos e fêmeas reproduzem-se quando atingem o tamanho de 18 a 21 cm, respectivamente. Os machos atingem a maturidade sexual aos 2 anos de idade e as fêmeas aos 3 anos (AGUIRRE e GALLARDO-CABELLO, 2004).

Não existem dados precisos sobre locais de desova no litoral brasileiro. A maioria dos trabalhos sobre o assunto (MENEZES, 1983; MENEZES e FIGUEREDO, 1985; VIEIRA e SCALABRIN, 1991) indicam que os representantes da família Mugilidae desovam no mar e os juvenis, depois que adquirem a capacidade de nadar ativamente (após 28 dias de idade (COLLINS, 1985)), locomovem-se para águas mais costeiras, penetrando então nos estuários, onde se estabelecem por algum tempo. Algumas formas sobem os rios por uma distância considerável. Os juvenis crescem aproximadamente 30 a 40 cm em 4 anos (AGUIRRE e GALLARDO-CABELLO, 2004).

O parati ocorre em grande número nas lagoas estuarinas e, ao que tudo indica, passa grande parte do seu ciclo de vida nesses ambientes, migrando depois para o mar (MENEZES e FIGUEREDO, 1985).

Esta espécie de peixe alimenta-se de algas microscópicas ou filamentosas como as diatomáceas, pequenos crustáceos e detritos, sendo que estes itens alimentares são sempre associados com uma grande quantidade de sedimento no estômago, definindo o hábito de alimentação na região bentônica (DEUS et al., 2007).

O *Mugil curema* é uma espécie de peixe comercialmente importante (MARIN et al., 2003). No período de 1994-1998, foram comercializados, na costa do Golfo do México, cerca de 38,2 milhões de dólares no desembarque da espécie (SMSFP, 2010).

No Brasil, segundo dados do Instituto de Pesca (SÃO PAULO, 2011), a espécie teve um aumento em sua produção de 2000 a 2010, passando de 36 para 133 toneladas. De acordo ainda com este levantamento, os municípios de Santos, São Vicente, Cananéia e Iguape foram responsáveis por 77% do total desembarcado em 2010.

2. HIPÓTESE DE TRABALHO

As duas áreas de estudo estão expostas ao esgoto em diferentes níveis. O Sistema Estuarino de Santos - São Vicente - SP recebe um volume maior de dejetos domésticos que o Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape – SP portanto devem responder diferentemente a esse tipo de exposição.

3. OBJETIVOS

Principal

O presente estudo tem como objetivo determinar a concentração de Alquilbenzeno Lineares (LABs) em diferentes compartimentos (organismos e sedimentos) do ambiente costeiro de São Paulo, utilizados como indicadores da qualidade ambiental associados a introdução de esgoto.

Específicos

Determinar a concentração de LABs para avaliar a exposição ao esgoto em tecidos de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836), ostras (*Crassostrea brasiliiana*) e mexilhões (*Mytella charruana* e *Mytella guyanensis*).

Avaliar a concentração de LABs em diferentes tecidos de peixes (muscular, tegumentar, hepático e renal) verificando qual tecido responde melhor a exposição ao esgoto.

Analisar LABs em sedimento de superfície das regiões de estudo para avaliar o grau de introdução de esgotos nas áreas estudadas e comparar com os dados obtidos para os organismos, observando se há correlações entre as matrizes.

4. ÁREAS DE ESTUDO

O presente estudo foi realizado em duas regiões estuarinas no Litoral do Estado de São Paulo: o Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (Santos – São Vicente) e o Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (Cananéia - Iguape) (Figura 9).

Figura 9: Regiões de estudo: Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (B)

4.1 Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia-Iguape

4.1.1 Considerações Gerais

O Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape está localizado entre as latitudes de 24°50'S e 25°30'S e as longitudes de 47°30'W e 48°10'W. Está situado no sul do Estado de São Paulo, inserida em um complexo de Unidades de Conservação (UCs), que se sobrepõem entre si em seus limites territoriais, totalizando 9 categorias de UCs presentes na região, onde dentre elas destaca-se a presença de duas APAs- Áreas de Proteção Ambiental, sendo uma federal, compreendendo os municípios de Cananéia, Iguape e Peruíbe e a outra estadual, compreendendo o município de Ilha Comprida (CETESB 2002).

É considerado um dos ecossistemas litorâneos mais importantes do sudeste do Brasil, como criadouro de peixes e camarões, abrigando espécies de alto valor comercial como robalos, pescadas, tainhas, paratis, manjubas, além de crustáceos e moluscos (DIEGUES, 1987).

A Ilha de Cananéia localiza-se entre o Mar de Cubatão e o Mar de Cananéia, estando protegida da influência direta do oceano, devido ao posicionamento da Ilha Comprida e recebendo também um aporte de águas continentais (LEONARDO, 2001). O Mar Pequeno, localizado além do extremo nordeste da Ilha de Cananéia, separa a Ilha Comprida do continente, recebendo aporte do rio Ribeira de Iguape através do canal artificial do Valo Grande, na porção norte do complexo estuarino - lagunar.

Internamente, a região está sujeita a ciclos de maré e ao aporte fluvial. Externamente, há a ocorrência das correntes de deriva. O movimento das marés e as descargas fluviais determinam a circulação geral e os processos de distribuição e mistura nesse sistema (MIRANDA et al., 1995).

Com relação às chuvas, a região apresenta índices pluviométricos máximos nos meses de janeiro a março com média mensal de 266,9 mm e mínimos em julho e agosto, com média mensal de 95,3 mm (SILVA, 1989).

A circulação dentro do sistema é dirigida principalmente pela ação das ondas de maré, que entram pelas Barras de Cananéia e Icapara e pela contribuição da água doce dos rios (MENDONÇA e KATSURAGAWA, 2001).

4.1.2 Fontes de Contaminação

A região do Cananéia é hoje uma das áreas mais preservadas do litoral do Estado de São Paulo, devido principalmente às baixas taxas de ocupação e de desenvolvimento econômico na região. Porém, apesar deste estado de conservação ser considerado relativamente bom, trabalhos recentes tem demonstrado que o ambiente está sofrendo impactos significativos- aumento da quantidade de nutrientes, introdução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus metabólitos (NISHIGIMA, 1999, MATOS, 2002, BARRERA-ALBA et al., 2006, MAHIQUES et al. 2009, PATIRE, 2010).

Alguns estudos demonstram que os processos hidrodinâmicos, governados pelo regime de marés e maior aporte fluvial na porção mais interna do estuário, devido principalmente a construção do Valo Grande, podem estar favorecendo mecanismos de dispersão e diluição de possíveis contaminações pontuais, evitando assim a retenção de poluentes (BARCELLOS, 2005) (Figura 10)

Figura 10: Circulação e sedimentação no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (BARCELLOS, 2005). Em destaque a desembocadura do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.

4.2 Sistema Estuarino de Santos - São Vicente

4.2.1 Considerações Gerais

Este sistema estuarino está localizado entre as latitudes de 23°00'S e 24°00'S e as longitudes de 46°30'W e 46°50'W. O Sistema Estuarino de Santos – São Vicente está localizado entre as escarpas da Serra do Mar e o Oceano Atlântico. A Serra do Mar atua como barreira natural em relação à circulação atmosférica e a ocupação antropogênica.

A região apresenta uma série de núcleos urbanos interdependentes que constituem uma área metropolitana, englobando os municípios de Santos, São Vicente e Cubatão. Os municípios da Praia Grande, Mongaguá, Guarujá e Bertioga também estão relacionados à Baixada Santista, devido à sua constituição hidrográfica (TOMMASI, 1979).

O clima é quente e úmido, com ocorrência dos maiores índices pluviométricos de outubro a abril e os menores de maio a setembro. A temperatura média anual é superior a 20°C e a pluviosidade varia entre 2000 a 3000 mm anuais (CETESB, 2000).

A drenagem da água doce para o Estuário de Santos – São Vicente se dá por uma vasta rede de rios que nascem nas vertentes da Serra do Mar e correm para a planície da Baixada. Na planície costeira, o conjunto de rios se ramifica em um complexo sistema de canais de maré que, junto com os braços de mar, formam inúmeras ilhas estuarinas, delimitando as ilhas de São Vicente e Santo Amaro (BONETTI, 2000).

Em relação à circulação, o Sistema Estuarino de Santos - São Vicente é constituído por quatro compartimentos, determinados em função do padrão de circulação existente: Baía de Santos, Canal de Santos, Canal de São Vicente e Canal de Bertioga. A onda de maré é semidiurna e se propaga simultaneamente pelos canais de Santos, São Vicente e Bertioga, ocorrendo uma variação extrema de cerca de 3 metros. No entanto, as amplitudes médias variam entre 27 cm na quadratura e 123 cm na sizigia (HARARI et al., 1990).

4.2.2 Fontes de Contaminação.

As principais fontes de contaminação para o Estuário de Santos - São Vicente são o Porto de Santos, o Pólo Industrial de Cubatão, os aterros sanitários e os despejos de esgoto diretamente no ambiente.

A região abriga o maior porto da América latina, um importante fator gerador de contaminação para a região. As atividades desenvolvidas nas docas e adjacências são fontes importantes de contaminantes, devido ao lançamento de petróleo e seus derivados na água, introdução de substâncias poluidoras decorrentes de tintas dos cascos dos navios e pela produção de lixo e esgotos das docas e navios (LAMPARELLI, 2001).

O Pólo Industrial de Cubatão contribui com a quantidade de elementos e substâncias xenobioticas para o estuário. A região comporta cerca de 1110 indústrias de diferentes ramos de atividades (petroquímica, siderúrgica, fertilizantes entre outras), descarregando cerca de 100000 kg/mês de vários poluentes como zinco, fenois e mercúrio (HORTELLANI et al., 2005).

Os aterros sanitários são áreas de risco potencial quando se fala em contaminação do solo e da água. Na década de 90, cerca de 90% do lixo recolhido pelas prefeituras de Santos e São Vicente era disposta em aterros sanitários recobertos por sedimentos ou em lixões a céu aberto (CETESB, 1990). Embora compactadas, os detritos e o chorume escorriam pelo mangue até o leito do estuário e a partir dele para o mar.

Existem indústrias de detergente na região e, além disso, ocorrem descargas de esgoto *in natura* no estuário proveniente de ocupações existentes nas margens e de ligações clandestinas (Figura 11). Grande parte das residências do Distrito de Vicente de Carvalho, localizadas no município do Guarujá, ainda não está ligada à rede coletora, de modo que a maior parcela do esgoto doméstico é despejada em canais que correm para o Estuário de Santos (ABESSA, 2002).

Alguns estudos avaliando a introdução de poluentes e marcadores orgânicos foram realizados neste ambiente (LAMPARELLI et al., 2001, MEDEIROS e BICEGO, 2004a, BICEGO et al. 2006, CESAR et al., 2007, MARTINS et al, 2010, 2012), porém existem poucos trabalhos sobre LABs em sedimento e nenhum em organismos.

Figura 11: Localização das fontes de introdução de poluentes associadas ao saneamento básico na Baixada Santista (LAMPARELLI, 2001).

Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2011) os municípios de Santos e São Vicente sofreram uma melhoria na qualidade do saneamento básico, porém devido ao aumento da população e o descarte de esgoto *in natura*, o ambiente permanece impactado.

5. MATERIAL E MÉTODO

5.1 Coletas

As coletas de amostras foram realizadas entre 2006 a 2009 no Complexo Estuarino -Lagunar de Cananéia - Iguape e Sistema Estuarino de Santos - São Vicente. As estações de amostragem foram referenciadas com o auxílio de GPS (Global Positioning System) da marca Garmin, modelo Etrex-H.

5.1.1 Sedimentos

A amostragem do sedimento superficial foi realizada utilizando-se pegador de fundo, tipo Petersen modificado (Figura 12).

A parte superficial do sedimento amostrado foi recolhida com uma colher de aço inoxidável e acondicionados em bandejas de alumínio (previamente calcinadas a 450°C por 4 horas). Após serem embaladas e identificadas, as amostras foram colocadas em recipiente isolante com gelo e, posteriormente armazenadas em um “freezer” onde ficaram congeladas (-15°C) até o momento de sua análise em laboratório. O processo de congelamento da amostra foi realizado para interromper ações de decomposição de compostos orgânicos das amostras provocadas por bactérias e possíveis perdas por volatilização.

Ao chegar ao Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP) as amostras foram mantidas sob congelamento em freezer. As amostras foram liofilizadas no liofilizador da marca Thermo Savant, Modelo Modulyo D, durante 5 dias. Após esse período as amostras foram maceradas com almofariz e pistilo, sendo transferidas para frascos de vidro descontaminados (mesmo procedimento das bandejas de alumínio)

Em Cananéia - Iguape foram coletadas 11 amostras de sedimento em junho de 2009 (Tabela 4 e Figura 13).

As amostras de Santos – São Vicente foram coletadas em dezembro de 2009, sendo coletados sedimentos em 15 locais (Tabela 5 e Figura 14).

Todos os pontos de coleta foram previamente escolhidos em função do aporte ou não de esgoto na região.

Figura 12: Amostrador, tipo Petersen modificado (coleta de sedimento).

Tabela 4: Estações de coleta de sedimento no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape

Estação	Local	Coordenadas
1	Canal	25°00.2575'S / 47°55.071'W
2	Base IO	25°00.991'S / 47°55.174'W
3	Ilha Comprida	25°00.824'S / 47°55.175'W
4	Paimatos	25°00.226'S / 47°54.566'W
5	Rio Maria Rodrigues	24°59.719'S / 47°54.094'W
6	Barra I	25°02.283'S / 47°55.400'W W
7	Barra II	25°02.882'S / 47°55.239'W
8	Barra III	25°03.163'S / 47°54.480'W
9	Rio Olaria	25°01.216'S / 47°55.819'W
10	Rio Olaria (meio)	25°01.212` S / 47°55.735'W
11	Rio Olaria (Foz)	25°01.133'S / 47°55.581'W

Tabela 5: Estações de coleta de sedimento no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Estação	Local	Coordenadas	Profundidade (m)
1	Ferry Boat	23°59.260'S / 46°17.700'W	1,0
2	Rio Sta Cruz dos Navegantes	23°59.776'S / 46°17.947'W	3,0
3	Rio Icanhema	23°59.792'S / 46°17.684'W	5,0
4	Rio Santo Amaro	23°59.242'S / 46°17.112'W	6,0
5	Rio da Pouca Saúde	23°58.731'S / 46°17.157'W	1,0
6	Vicente de Carvalho	23°58.731'S / 46°17.157'W	1,0
7	Ilha Barnabé	23°55.463'S / 46°19.445'W	1,5
8	Ilha dos Bagres	23°55.291'S / 46°21.617'W	2,0
9	Canal da Cosipa	23°54.536'S / 46°22.506'W	2,0
10	Lixão da Alemoa	23°55.590'S / 46°23.768'W	1,0
11	Largo da Pompeba	23°56.210'S / 46°24.542'W	2,0
12	Rio Branco	23°56.277'S / 46°25.943'W	6,5
13	Rio Mariana	23°56.883'S / 46°25.847'W	2,5
14	Ponte dos Barreiros	23°57.696'S / 46°25.154'W	1,5
15	Ilha Porchat	23°58.681'S / 46°22.365'W	5

Figura 13: Locais de amostragem de sedimento no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Coletas realizadas em 2009. No mapa B, os 11 pontos de coleta em detalhe

Figura 14: Locais de amostragem de sedimento no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Coletas realizadas em 2009.

5.1.2 Mexilhões e Ostras

Em cada área de estudo foram coletados moluscos bivalves de acordo com a disponibilidade no ambiente.

As amostras foram retiradas manualmente das rochas, com o auxílio de uma espátula de metal, e da superfície da água, sendo armazenadas em bandejas de alumínio previamente calcinadas a 450°C por 4 horas. Após serem embaladas e identificadas, as amostras foram colocadas em recipiente isolante com gelo e, posteriormente armazenadas em um “freezer” onde ficaram congeladas (-15°C) até o momento de sua análise em laboratório.

As amostras foram liofilizadas e maceradas, sendo armazenadas em frascos de vidro descontaminados.

Em Cananéia - Iguape foram coletadas amostras de ostras em 6 locais (Tabela 6 e Figura 15) em novembro de 2009. As ostras coletadas eram da espécie *Crassostrea brasiliana*.

A coleta de mexilhões (*Mytella charruana* e *guyanensis*) foi realizada em dezembro de 2009, sendo coletadas 11 amostras de mexilhões ao longo do estuário de Santos/São Vicente. Todos os pontos de coleta de mexilhões estão apresentados na Tabela 7 e Figura 16.

A identificação das espécies de ostras e mexilhões foi realizada pela Prof^a.Dr^a. Terezinha Absher da Universidade Federal do Paraná.

Tabela 6: Localização dos pontos de coleta de ostras (*Crassostrea brasiliiana*) no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape

Estação	Local	Coordenadas
1	Base 1	25°01.160'S/ 47°55.602'W
2	Base 2	25°01.160'S/ 47°55.509'W
3	Rio Olaria (Foz)	25°01.182'S/ 47°55.602'W
4	Rio Olaria (meio)	25°01.208'S/ 47°55.838'W
5	Pai Matos	24°59.850'S/ 47°54.290'W
6	Rio Maria Rodrigues	25°59.151'S/ 47°54.159'W

Tabela 7: Localização dos pontos de coleta de mexilhões (*Mytella charruana* e *guyanensis*) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Estação	Local	Coordenadas
1	Praia do Congavo	24°00.032'S/ 46°19.156'W
2	Ferry Boat	23°59.260'S/ 46°17.700'W
3	Vicente de Carvalho	23°57.424'S/ 46°18.025'W
4	Ilha Barnabé	23°55.463'S/ 46°19.445'W
5	Ilha dos Bagres	23°55.291' S / 46°21.617'W
6	Canal da Cosipa	23°54.536'S/ 46°22.506'W
7	Lixão da Alemoa	23°55.590'S/ 46°23.768'W
8	Largo da Pompeba	23°56.210'S/ 46°24.542'W
9	Ponte dos Barreiros	23°57.696'S/ 46°25.154'W
10	Ilha Porchat	23°58.681'S/ 46°22.365'W
11	Ilha de Urubuqueçaba	23°58.226'S/ 46°21.066'W

Figura 15: Locais de amostragem de ostras (*Crassostrea brasiliana*) no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Coletas realizadas em 2009. No mapa B, os 6 pontos de coleta em detalhe

Figura 16: Locais de amostragem de mexilhões (*Mytella charruana* e *guyanensis*) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Coletas realizadas em 2009.

5.1.3 Peixes

Foi escolhida uma espécie de peixe comum aos 2 estuários.

A coleta de amostras de parati (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) foi realizada em novembro de 2008 em Cananéia - Iguape. Os peixes foram coletados em um cerco fixo construído por pescadores (coordenadas: 25°05'S e 47°04'W).

O cerco-fixo (Figura 17) é uma armadilha fixa, que na sistematização de Radasevsky (1976), pertence à classe de “fish traps”, subclasse “fish edges”. É a

principal arte de pesca empregada no estuário, sendo confeccionada com bambu ou taquara-mirim (*Philostatis aurea*) e arame (panagem), sustentada por mourões, formando um tipo de “curral” instalado à beira do mangue. Possui durabilidade média em torno de três meses, dependendo de sua resistência ao intemperismo. A distância entre os bambus varia de acordo com a espécie de peixe alvo e, conseqüentemente, com a época do ano. Por exemplo, para a captura da tainha, no inverno, os bambus distam em torno de 5 cm um do outro e, para a pesca do robalo e do parati, nos meses quentes (setembro a abril), distam 3 cm entre si. É composta das seguintes partes: espia, ganchos, casa-de-peixe e porta. A espia é constituída de uma cerca de mourões e bambus, com comprimento variado, atados com arame, dispostos perpendicularmente ao mangue, servindo de barreira aos cardumes que percorrem a costa do mangue. Os ganchos, formados entre a espia e a casa-de-peixe, servem para dificultar o escape dos indivíduos quando chegam à casa-de-peixe. A porta, por onde entra a captura, é a abertura da casa-de-peixe, que é o local onde ficam presos os peixes. No município de Cananéia encontra-se a panagem da casa-de-peixe feita de bambu, taquara, tela ou rede de náilon. As demais partes são, geralmente, confeccionadas com bambu ou taquara (MENDONÇA et al., 2004).

Figura 17: Captura de peixes utilizando a armadilha cerco-fixo. (créditos foto: Flávia C. Oliveira)

A despesca é realizada com o auxílio de uma rede que é jogada sobre os peixes para retirá-los e geralmente é realizada a cada 2 dias ou quando os peixes já ocupam mais de 2/3 do cerco. Acompanhou-se uma despesca realizada em novembro de 2008 onde foram adquiridos 13 exemplares para realizar este estudo. Na Base do IO-USP em Cananéia as amostras foram identificadas e as medidas biométricas de cada peixe foram realizadas (Tabela 8 e Figura 18 a e b): comprimento total (Ct), comprimento padrão (Cp) e peso total (Pt). Após a biometria, os organismos foram dissecados e a cavidade abdominal exposta para a identificação do sexo.

Logo após este procedimento, as amostras foram acondicionadas em papel alumínio e congeladas. No IO-USP em São Paulo, os exemplares foram descongelados e foram separados o músculo, a pele, o fígado e o rim (Figura 18 c e d).

Figura 18: Biometria e separação de tecidos de peixes *Mugil curema*.

Após essa etapa os tecidos foram liofilizados e acondicionados em frascos de vidro previamente calcinados a 450°C. Cabe ressaltar que as análises foram realizadas por indivíduo, não foram preparadas amostras compostas de músculo, pele, fígado ou rim.

A identificação taxonômica foi realizada pelo Laboratório de Ecologia da Reprodução e de Recrutamento de Organismos Marinhos do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo sobre a supervisão da Prof^a. Dr^a. June Ferraz Dias.

Tabela 8: Dados biométricos dos peixes coletados no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape durante o mês de novembro de 2008

N	Sexo	Ct (mm)		Cp (mm)		Pt (g)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
8	M	280,3	10,5	214,9	14,4	207,7	28,4
5	F	303,4	23,5	230,6	23,5	267,6	74,4

N= quantidade de amostras

Ct = comprimento total

Cp= comprimento padrão

Pt= peso total

No Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. foi realizado coletas de parati no mês de abril de 2009.

A técnica utilizada para a pesca foi a de rede de emalhe por “abalo” (Figura 19). A rede de emalhe foi esticada com o auxílio de um barco de alumínio. O pescador passava com a rede por trás do cardume batendo com o remo nas bordas do barco, fazendo com que os peixes nadassem em direção a rede. O emalhe utilizado nesta pesca dos paratis foi de 70 mm entre nós.

Crédito: Agência SC5

Figura 19: Pesca com rede de espera, utilizando a técnica de abalo, onde o pescador bate com o remo nas laterais do barco e os peixes nadam em direção a rede.

Não foi possível realizar o estudo através de uma malha amostral, pois a coleta dos peixes só era possível quando os cardumes eram avistados, sendo que as amostras foram coletadas em sua maioria na área entre Largo de Santa Rita e Canal do Porto de Santos.

As amostras foram coletadas em abril de 2009 ($23^{\circ}54.536'S$ / $46^{\circ}22.506'W$), sendo obtidos 18 exemplares de parati.

Foi realizada a aquisição de dados biométricos (Tabela 9) dos peixes. Os peixes foram dissecados e seus tecidos foram congelados. Os tecidos foram liofilizados e macerados, sendo armazenados em frasco de vidro previamente descontaminados.

Tabela 9: Dados biométricos dos peixes coletados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente durante o mês de abril de 2009

N	Sexo	Ct (mm)		Cp (mm)		Pt (g)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
5	M	327,4	12,40	251,2	8,0	379,2	34,6
13	F	335,1	19,7	256,5	15,3	393,1	81,1
N= quantidade de amostras		Ct = comprimento total			Cp= comprimento		
padrão		Pt= peso total					

Novamente a identificação taxonômica foi realizada pelo Laboratório de Ecologia da Reprodução e de Recrutamento de Organismos Marinhos do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

5.2 Limpeza e Preparação do Material Utilizado

5.2.1 Limpeza da Vidraria

Como as concentrações dos compostos analisados estão na ordem de nanograma por grama (ng/g), todos os cuidados em relação a contaminação externa foram tomados para que ocorresse o mínimo de interferência.

Toda a vidraria utilizada foi deixada em banho de Extran alcalino da marca Merck por 8 horas. O material foi enxaguado em água corrente e água destilada. A vidraria foi seca em estufa e posteriormente calcinada em forno mufla por 4 horas a 450°C, visando a eliminação de qualquer resíduo orgânico. O material volumétrico e as colunas de adsorção, não foram calcinados e após o enxágüe em água corrente e destilada foram secas a temperatura ambiente e no momento da utilização lavadas com n-hexano-diclorometano (50% v/v).

5.2.2 Solventes e reagentes

Todos os solventes e reagentes foram testados para verificar sua pureza. Foram utilizados n-hexano e diclorometano grau resíduo (marca J.T Baker). Os

adsorventes sílica, alumina e sulfato de sódio da marca Merck foram calcinadas em forno mufla a 450°C durante 4 horas. O cobre utilizado foi ativado com ácido clorídrico 2 mol L⁻¹.

5.3 Determinação de LABs

5.3.1 Sedimento

Foram pesados 20 gramas de amostras de sedimento e extraídas em sistema Soxhlet. A mistura de n-hexano/diclorometano 50% (v/v) foi utilizada para a extração segundo método descrito em UNEP (1992) e Medeiros (2004a). Antes da extração foi adicionado o padrão subrogado de LABs (1-C₁₂-LAB) em todas as amostras e brancos. O extrato resultante foi concentrado em evaporador rotativo (acoplado a uma bomba de vácuo) até o volume de 1 mL.

Uma alíquota de 0,9 mL foi eluída em coluna cromatográfica contendo 1,8 g de alumina sobre 3,2 g de sílica (5% desativadas com água Mili-Q[®], extraída 5 vezes com n-hexano), onde o extrato foi purificado e separado para análise de hidrocarbonetos alquilbenzeno lineares. A eluição foi feita com 10 mL de n-hexano (fração que contém os LABs e hidrocarbonetos alifáticos).

As amostras foram concentradas até 0,9 mL e adicionado o padrão interno (1-C₁₉-LAB). Apenas os dados das amostras com recuperação entre 50 – 120% foram utilizados (MACLEOD JR et al., 1986). Os LABs foram analisados no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) 6890/5973N da Agilent Technologies. A aquisição dos dados foi feita em SCAN e SIM (single ion monitoring). O fluxograma da análise de LABs em sedimento está descrito na Figura 20.

Figura 20: Fluxograma do método analítico para determinação de LABs em sedimento marinho.

Tabela 10: Relação de LABs utilizados neste estudo: massa molar, íons de quantificação (Q) e de confirmação (C1, C2 e C3)

Compostos	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Q (m/z)	C1 (m/z)	C2 (m/z)	C3 (m/z)
5-C ₁₀ -LAB	218	91	105	92	
4-C ₁₀ -LAB	218	91	105	92	
3-C ₁₀ -LAB	218	91	105	92	
2-C ₁₀ -LAB	218	105	92	91	
1-C ₁₀ -LAB	218	92	91	105	218
6-C ₁₁ -LAB	232	91	105	92	
5-C ₁₁ -LAB	232	91	105	92	
4-C ₁₁ -LAB	232	91	105	92	
3-C ₁₁ -LAB	232	91	105	92	
2-C ₁₁ -LAB	232	105	92	91	
1-C ₁₁ -LAB	232	92	91	105	232
6-C ₁₂ -LAB	246	91	105	92	
5-C ₁₂ -LAB	246	91	105	92	
4-C ₁₂ -LAB	246	91	105	92	
3-C ₁₂ -LAB	246	91	105	92	
2-C ₁₂ -LAB	246	105	92	91	
1-C ₁₂ -LAB	246	92	91	105	246
(7+6)-C ₁₃ -LAB	260	91	105	92	
5-C ₁₃ -LAB	260	91	105	92	
4-C ₁₃ -LAB	260	91	105	92	
3-C ₁₃ -LAB	260	91	105	92	
2-C ₁₃ -LAB	260	105	92	91	
1-C ₁₃ -LAB	260	92	91	105	260
7-C ₁₄ -LAB	274	91	105	92	
6-C ₁₄ -LAB	274	91	105	92	
5-C ₁₄ -LAB	274	91	105	92	
4-C ₁₄ -LAB	274	91	105	92	
3-C ₁₄ -LAB	274	91	105	92	
2-C ₁₄ -LAB	274	105	92	91	
1-C ₁₄ -LAB	274	92	91	105	274
1-C ₁₉ -LAB	344	92	91	105	344

5.3.2 Mexilhões e Ostras

Adotou-se o método analítico proposto por Tsutsumi et al.(2002) com as seguintes modificações: as amostras foram secas em liofilizador e o solvente utilizado foi a mistura 50% (v/v) de n-hexano e diclorometano.

Foi pesado 1 grama do tecido seco, sendo extraído em extrator Soxhlet com 80 mL da mistura n-hexano/DCM 50% (v/v). Foi adicionado o padrão subrogado (PS) 1-C₁₂-LAB (100 µL de concentração de 5 ng µL⁻¹) e a extração durou 8 horas. O extrato resultante foi concentrado em evaporador rotativo (acoplado a uma bomba de vácuo) até o volume de 1 mL.

A análise de lipídeos¹ foi feita através de método gravimétrico, baseado em UNEP/FAO/IOC/IAEA (1986). A análise consistiu na retirada de uma alíquota do extrato (neste estudo foram retirados 10% da alíquota de 1 mL) que foi colocada em um pequeno frasco pré-pesado. Em seguida, o frasco contendo essa alíquota foi guardado em dessecador até que todo o solvente evaporasse, permanecendo somente a fração lipídica. O frasco novamente foi pesado para obter-se a quantidade de lipídeos na alíquota (resíduo), que foi extrapolada para o tecido extraído.

A porcentagem de lipídeos foi calculada segundo:

$$Lipideo(\%) = \frac{residu\acute{o} \text{ (mg)}}{aliquota\acute{o} \text{ (mL)}} \times \frac{extrato\acute{o} \text{ (mL)}}{massa \cdot extraido\acute{o} \text{ (mg)}} \times 100 \quad (3)$$

¹ Neste trabalho convencionou-se chamar de lipídeos toda a matéria orgânica extraída pelo solvente usado na extração de organismos.

O restante do extrato concentrado foi purificado em colunas contendo 16 gramas de alumina e 8 gramas de sílica (5% desativadas). A eluição foi feita com 40 mL de n-hexano (fração que contém os LABs e hidrocarbonetos alifáticos). Após essa purificação o extrato foi concentrado a 1 mL, sendo adicionado o padrão interno (PI) (1-C₁₉LAB) (100 µL com concentração de 5 ng µL⁻¹).

O PI foi adicionado com a finalidade de calcular a variação do padrão subrogado durante o processo de extração. O fluxograma desta análise está resumido na Figura 22.

Figura 22: Fluxograma do método analítico para análise de LABs em mexilhões (*Mytella charruana* e *Mytella guyanensis*), ostras (*Crassostrea brasiliana*) e parati (*Mugil curema*).

Neste método analítico, somente as recuperações entre 50 – 120% foram consideradas para os cálculos (MACLEOD JR. et al., 1986). Após a adição de PI, as amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent 6890-GC/Agilent 5973 / MS). A identificação dos LABs também foi feita através de comparação com os tempos de retenção dos picos nos cromatogramas das amostras (Anexos 4 e 5) com uma mistura obtida da Tebrás que continha os 26 LABs analisados e através dos íons de quantificação e comparação para cada isômero de LAB.

5.3.3 Peixes

O método analítico para análise de LABs em tecidos de peixes foi otimizado com tecidos de Robalo (*Centropomus sp*) seguindo o método analítico utilizado para mexilhões, que resultou em recuperações do padrão interno na faixa de 50 a 120%, conforme o controle de qualidade adotado neste laboratório. A massa utilizada na extração dos tecidos variou de acordo com a quantidade de lipídeos extraíveis: Pesou-se aproximadamente 1,0 grama de músculo e pele e 0,25 gramas de amostras de fígado e rim.

Segundo Taniguchi (2001), os tecidos de organismos possuem quantidades variáveis de lipídeos. A quantidade de lipídeos nos tecidos deve ser previamente determinada para que a coluna de separação/purificação possa reter os lipídeos extraíveis de acordo com o solvente utilizado considerando-se que 10 gramas de alumina conseguem reter 100 mg de lipídeos extraíveis.

Por possuírem uma quantidade maior de lipídeos extraíveis, as amostras de fígado e rim foram analisados utilizando-se uma massa menor em relação as amostras de músculo e pele. Dessa forma a metodologia otimizada pode ser aplicada neste tipo de tecidos, sem a necessidade de mudanças nas quantidades de adsorventes na coluna de separação/purificação.

O procedimento analítico para determinação de LABs em peixes seguiu a metodologia adotada para mexilhões e ostras, segundo o fluxograma da Figura 22.

5.4 Controle de Qualidade Analítica para Alquilbenzeno Lineares

O controle de qualidade analítico foi feito através de brancos, brancos fortificados, amostras fortificadas, curvas analíticas com padrões certificados, pois para qualquer tipo de análise é necessário que se minimize os erros de interpretação para garantir a qualidade dos resultados.

5.4.1 Brancos de Extração, Matriz Fortificada e Recuperação de Padrões

O controle analítico seguiu os seguintes critérios:

a) um branco do método (Figura 23) foi utilizado para certificar que as amostras não foram contaminadas durante toda o procedimento de extração e purificação dos extratos, sendo que um branco aceitável não conteve nenhum analito com concentração maior que três vezes o limite de detecção do método (SERICANO, 1998). Esta amostra era composta somente de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) previamente calcinado a 450°C . Um branco do método era extraído a cada 15 amostras e as concentrações encontradas eram descontadas de todas as amostras extraídas nesse grupo. Estes analitos foram encontrados em concentrações próximas ao limite de detecção do método.

b) branco fortificado (Figura 24): a análise de um branco fortificado com os compostos orgânicos estudados em concentração conhecida avalia a recuperação do método analítico empregado. O branco foi composto de Na_2SO_4 e foram adicionados $100\ \mu\text{L}$ de solução contendo $5\ \text{ng}\ \mu\text{L}^{-1}$ de 1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₂-LAB (PS), 1-C₁₃-LAB e 1-C₁₄-LAB. Nos 3 brancos a recuperação dos compostos adicionados variou de 80 a 105%.

c) uma matriz fortificada (Figura 25) e matriz fortificada duplicata: alíquotas da mesma amostra receberam uma quantidade conhecida de padrões LABs ($100\ \mu\text{L}$ de solução contendo $5\ \text{ng}\ \mu\text{L}^{-1}$ de 1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₂-LAB (PS), 1-C₁₃-LAB e 1-C₁₄-LAB). A matriz fortificada foi usada para estimar a recuperação dos padrões na presença de uma matriz representativa, no caso verificar a interação entre os padrões e a matriz. A matriz fortificada em duplicata foi usada para estimar a precisão analítica do método em presença de uma matriz representativa. Os valores médios de recuperação dos dados obtidos estiveram

entre 50 e 120% em pelos menos 80% dos analitos e a diferença entre as réplicas não ultrapassou 25% (procedimento de validação da metodologia adotada pelo LABQOM).

d) para verificar a repetitividade do método foram analisadas 3 amostras homogeneizadas de mexilhões e peixes. A diferença entre as amostras não ultrapassou 25%, limite aceito pelo LABQOM para evitar repetição da análise.

e) padrão subrogado: no início de cada extração foi adicionado um padrão subrogado para monitorar o desempenho do método, sendo que a recuperação esteve na faixa de 50 a 120% (MACLEOD JR et al., 1986) nas análises realizadas.

Figura 23: Cromatograma de branco de extração obtidos na análise de LABs. Injeção em modo SCAN. A concentração do padrão interno (1-C₁₂-LAB) e padrão interno cromatográfico (1-C₁₉-LAB) final foi de 0,5 ng μL^{-1} .

Figura 24: Cromatograma de branco fortificado com LABs (1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₃-LAB e 1-C₁₄-LAB). O branco fortificado foi usada para estimar a exatidão do método. A concentração final de LABs foi de 0,5 ng μL^{-1} .

Figura 25: Parte A: Cromatograma de matriz fortificada com LABs (1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₃-LAB E 1-C₁₄-LAB). A matriz fortificada foi usada para estimar a recuperação dos compostos perante uma matriz representativa. A concentração final de LABs foi de 0,5 ng μL^{-1} . n-C₁₀-LAB (n=2 a 5); n-C₁₁-LAB (n=2 a 6); n-C₁₂-LAB (n= 2 a 6); n-C₁₃-LAB (n=2 a 7) (Compostos presentes na amostra). Parte B: ampliação do cromatograma na região dos isômeros de LABs (em vermelho na parte A)

5.4.2 Condições Cromatográficas

Os alquilbenzeno lineares foram analisados no cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 6890 acoplado ao detector de espectrometria de massas da marca Agilent, modelo 5973 (impacto de elétrons). A coluna cromatográfica utilizada foi HP 5MS da Agilent, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de

diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de 5% difenilsiloxana e 95% de dimetilsiloxana. As condições de análise estão descritas a seguir e a rampa de temperatura é mostrada na Figura 26.

Medida dos fluxos de gases do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS):

Fluxo do gás de arraste (Hélio) na coluna: 1,2 mL min^{-1} (13,3 psi)

Modo de injeção: sem divisão de fluxo (splitless)

Multiplicadora de elétrons: 70 eV

Modo de aquisição: SCAN e SIM (single ion monitoring: m/z : 91, 92, 105, 119 e 133)

Volume de injeção: 1 μL

Temperatura do injetor: 300 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura da interface: 280 $^{\circ}\text{C}$

Temperatura da fonte de íons: 300 $^{\circ}\text{C}$

Figura 26: Rampa de aquecimento para análise de LABs no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS).

5.4.3 Curvas Analíticas

Foram adquiridos 6 padrões certificados individuais (1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₂-LAB, 1-C₁₃-LAB, 1-C₁₄-LAB e 1-C₁₉-LAB) de LABs da Sigma-Aldrich, marca comercial Fluka - EUA com grau de pureza superior a 99%. Com estes padrões foram feitas diluições em 10 concentrações (0; 0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 2,0, 2,5 e 5) e construídas as curvas analíticas para os LABs estudados.

Os compostos analisados no GC-MS foram identificados através do tempo de retenção e pelo espectro de massas (razão m/z). A quantificação foi feita por razões entre os padrões subrogados e os compostos de interesse, baseadas nas curvas analíticas construídas.

Para a quantificação dos homólogos de LABs foram utilizados os seus respectivos isômeros com o radical fenila na posição do carbono 1 da cadeia alquílica, pois os outros isômeros não estão disponíveis comercialmente. Foi possível obter uma amostra industrial de LAB fornecida pela empresa Deten[®], que auxiliou na identificação dos tempos de retenção de homólogos e isômeros.

A linearidade da curva analítica de um determinado composto está associada ao índice de correlação de Pearson, que deve ser igual ou superior a 99,5%, $r \geq 0,995$ (RIBANI et al., 2004). As curvas analíticas de todos os LABs apresentaram $r \geq 0,995$ e linearidade na faixa de concentração deste estudo. Para validação da curva analítica foi realizada análise de resíduos.

Os valores de área para os isômeros de C₁₀-LAB, C₁₁-LAB, C₁₂-LAB, C₁₃-LAB e C₁₄-LAB, foram obtidos dos homólogos 1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₃-LAB e 1-C₁₄-LAB já que todas as propriedades químicas dos homólogos de uma mesma série são parecidas (MORRISON e BOYD, 1992), para os isômeros de C₁₂-LAB foi utilizada a área do homólogo 1-C₁₁-LAB.

5.4.4 Limite de Detecção

O limite de detecção de um método é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida com 95% de confiança, e determinada em uma matriz contendo o analito (WADE e CANTILLO, 1996).

O limite de detecção do método (LDM) pode ser calculado utilizando a seguinte expressão:

$$\text{LDM} = t_{(n-1)} * S \quad (4)$$

onde: t = valor de t-student com 95% de confiança (para $n=7$, o valor de $t = 3,14$)

n = número de réplicas

S = desvio padrão das amostras

Para o cálculo do limite de detecção do método (LDM) foram analisadas 7 réplicas de tecidos do peixe *Prionotus nudigula* (cabrinha) seguindo o método analítico da Figura 22. As amostras não continham os analitos de estudo.

No início da extração, foi adicionado um fortificado de padrões de LABs (1-C₁₀-LAB, 1-C₁₁-LAB, 1-C₁₃-LAB e 1-C₁₄-LAB). O padrão subrogado utilizado foi o 1-C₁₂-LAB. Os limites de detecção neste trabalho variaram de 0,88 a 1,05 ng g⁻¹ (Tabela 11).

Tabela 11: Limite de Detecção do Método (LDM) em ng g⁻¹ utilizando 7 réplicas de amostras de organismo fortificada com padrão de LABs.

Composto	LDM
1-C₁₀-LAB	0,98
1-C₁₁-LAB	1,01
1-C₁₂-LAB	1,01
1-C₁₃-LAB	0,88
1-C₁₄-LAB	1,05

5.5 Análise Granulométrica dos Sedimentos

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo em um sedimentômetro Malvern 2000, após a eliminação do carbonato biodetrítico.

Os parâmetros granulométricos, como diâmetro médio e desvio padrão gráfico foram determinados segundo as fórmulas de Folk e Ward (1957) e

Sheppard (1954). A escala granulométrica utilizada ao longo da análise foi a escala ϕ ou escala de Wentworth ($-\log_2(\text{tamanho dos grãos, em mm})$).

5.6 Análise de Carbono Orgânico Total do Sedimento

Esta análise foi realizada segundo Ramaswamy et al. (2008)

O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado em uma alíquota de sedimento: foi pesado em balança semi-analítica (Sartorius AC 1215) tubos de 20 mL para centrífuga. O peso de cada tubo vazio foi anotado em uma planilha e a balança foi tarada. Com o auxílio de uma espátula foi pesado cerca de 1 grama da amostra seca e anotado na planilha o peso exato para posterior cálculo da porcentagem de Carbonato de Cálcio (CaCO_3).

Para cada amostra foi adicionado com pipeta automática 2 mL de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L^{-1} e homogeneizada através de um vórtex (Whirli Mixer da Fisherbrand). A amostra foi mantida em repouso durante a noite para permitir a acidificação de todo o sedimento.

No outro dia, foi adicionado HCl concentrado (37%) e as amostras inspecionadas de modo a não haver mais desprendimento de gás carbônico (contido nos fragmentos de carbonato presentes nas amostras).

Foi adicionado 8 mL de água Mili-Q e as amostras foram novamente homogeneizadas, sendo colocadas em centrífuga (Fanen 206 BL) por 10 minutos a 2000 rpm. O líquido sobrenadante foi descartado e novamente as amostras foram lavadas com água Mili-Q por 5 vezes até que todo o ácido fosse retirado do sedimento (verificado com papel universal de pH).

Após as lavagens os tubos foram colocadas na estufa a 60°C por 3 dias. Após essa secagem os tubos contendo o resíduo de sedimento seco foram pesados para calcular a o teor de carbonato de cálcio utilizando a expressão 5.

O teor de carbonato das amostras foi calculado utilizando-se:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{massa de resíduo seco/massa da amostra}) \times 100 \quad (5)$$

As amostras foram homogeneizadas em almofariz com pistilo. Cerca de 10 mg de amostra foi transferida e pesada em cápsula de estanho.

As amostras foram processadas no analisador elementar de carbono e nitrogênio da Costech Instruments – Modelo 4010.

Para cada 10 amostras analisadas colocou-se um sedimento padrão, cujo teor de carbono orgânico é conhecido. Este procedimento foi executado para a validação da análise.

A porcentagem de carbono orgânico total presente nas amostras de sedimento foi calculada segundo a expressão 6. A %COT do sedimento acidificado foi obtida através dos dados gerados pelo analisador elementar.

$$\%COT = \%COT \text{ do sedimento acidificado} \times (1 - (\% \text{ CaCO}_3 / 100)) \quad (6)$$

O padrão adotado na quantificação em massa foi o solo LECO 502-309 – Leco Corporation. O teor de carbono desse padrão é de 13,77%. A avaliação da repetitividade das análises foi realizada através de análise em replicata (n=10) de uma amostra cujo teor de carbono orgânico era previamente conhecido. A repetitividade para as análises de carbono orgânico total foi de 0,06%.

5.7 Análise Estatística

Para as análises estatísticas foi utilizado o software Statistica 10.0 da Stat. Soft.Inc. Todos os testes foram feitos com nível de significância $p \leq 0,05$. Em todas as matrizes utilizou-se a distribuição não paramétrica: correlação de Spearman e Kruskal-Wallis ANOVA.

A análise de agrupamento foi realizada utilizando-se a Distância Euclidiana e o método de Ward's.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Sedimento

6.1.1 Análise granulométrica, Matéria Orgânica Extraível (MOE) e Carbono Orgânico Total (%COT)

A granulometria foi determinada nos sedimentos objetivando-se verificar a existência de correlação entre o tamanho do grão, o percentual de matéria orgânica e o aporte de contaminantes orgânicos. Geralmente quanto maior a quantidade de sedimentos finos, compostos por silte e argila, maior será a capacidade de adsorverem e acumularem compostos orgânicos (DARLING *et al.*, 2002).

Segundo DIAS (2004), os tipos de partículas sedimentares podem fornecer informações sobre as fontes e a dispersão dos sedimentos que podem ter relação com o regime de marés presente no ambiente, drenagem fluvial e atividade antrópicas que modificam o ambiente.

Os parâmetros granulométricos estudados foram:

- porcentagem de areia: corresponde à soma das porcentagens relativas as frações granulométricas com tamanhos variando de 4,000 a 0,062 mm no total de sedimento analisado.

- porcentagem de silte: corresponde à soma das porcentagens relativas as frações granulométricas com tamanhos variando de 0,062 a 0,004 mm no total de sedimento analisado.

- porcentagem de argila: corresponde à soma das porcentagens relativas as frações granulométricas com tamanho menores que 0,004 mm no total de sedimento analisado.

Os resultados das análises granulométricas para Cananéia - Iguape estão apresentados na Tabela 12.

Em Cananéia – Iguape, as correntes influenciam na deposição dos sedimentos ao longo do estuário (BARCELLOS, 2005). Os pontos 7 (Barra II) e 8 (Barra III) estão próximos a Barra de Cananéia, sofrendo grande influência das

marés enchentes e vazantes, sendo que as amostras são constituídas basicamente de areia com uma fração $< 0,250$ mm abaixo de 30%. O fluxo constante das correntes nesta região aumenta a energia desse sistema e o sedimento de fundo, é dessa forma constituído de areias finas e muito finas (BARCELLOS, 2005).

A amostra 6 (Barra I) está mais próxima da Ilha de Cananéia do que os pontos 7 e 8, sofrendo assim um aporte terrígeno maior e menor influência da força das marés. Segundo Barcellos (2005), é um local onde pode ocorrer deposição de sedimentos.

As amostras 1, 2, 3, 4 e 5 estão em uma zona de menor energia e são compostas por grãos com tamanho $< 0,250$ mm superiores a 55%, o que pode favorecer o acúmulo de compostos orgânicos nestes sedimentos. Segundo Barcellos (2005), esta parte do canal é composta por sedimentos heterogêneos contendo mistura de areias e lama (silte + argila).

As amostras coletadas no rio Olaria (9, 10 e 11) basicamente são constituídas de areia e possuem grãos com tamanho $< 0,250$ mm na porcentagem de 55 a 60%.

Tabela 12: Dados granulométricos das amostras de sedimento do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape, classificação do tamanho dos grãos (segundo Sheppard, 1954 e Folk & Ward, 1957) e % de Carbono Orgânico Total (%COT)

Estação	Local	%Areia	%Silte	%Argila	%Lama (Silte + Argila)	%<0,250 mm	Sheppard (1954)	Folk & Ward (1957)	% COT
1	Canal	89,4	9,31	1,28	10,59	49,98	Areia	Areia Fina	0,40
2	Base IO-USP	52,77	41,2	6,03	47,23	89,29	Areia Siltica	Silte Grosso	2,57
3	Ilha Comprida	89,40	9,49	1,11	10,6	56,53	Areia	Areia Fina	0,31
4	Paimatos	66,54	28,14	5,32	33,46	85,74	Areia Siltica	Silte Grosso	1,32
5	Maria Rodrigues	80,87	17,08	2,05	19,13	66,37	Areia	Areia muito fina	0,64
6	Barra I	92,45	6,89	0,66	7,55	65,6	Areia	Areia Fina	0,21
7	Barra II	100,00	n.d	n.d	n.d	17,33	Areia	Areia Fina	n.d
8	Barra III	100,00	n.d	n.d	n.d	30,45	Areia	Areia Fina	n.d
9	Rio Olaria	81,21	16,37	2,42	18,79	55,51	Areia	Areia Fina	0,29
10	Rio Olaria (meio)	93,13	6,03	0,84	6,87	61,43	Areia	Areia Fina	0,25
11	Rio Olaria (Foz)	94,89	4,55	0,56	5,11	61,33	Areia	Areia Fina	0,16

n.d: não detectado

O carbono é o principal constituinte das moléculas orgânicas. Estudos demonstram que em geral existe uma correlação positiva e significativa entre o teor de carbono orgânico total (%COT) presente nos sedimentos e a presença de compostos orgânicos, se o aporte de carbono de origem antrópica for muito maior que o aporte de carbono de origem natural (KIM et al., 1999).

No Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape os valores de COT variaram de 0,16% (rio Olaria – foz (11)) a 2,57% (Base do IO-USP (2)).

As estações localizadas nos pontos Barra II (7) e Barra III (8) apresentam grãos constituídos basicamente de areia e não houve detecção do teor de carbono orgânico, o que pode influenciar no acúmulo de compostos orgânicos.

As demais estações apresentam valores de %COT variáveis, sendo que a que apresentava a maior %COT é amostra coletada em frente a Base do IO –USP (2), influenciada por aportes vindos da própria base e do Rio Olaria.

Estudos realizados por Bay et al. (2003) apontam para uma relação direta entre a granulometria dos sedimentos e seu teor de carbono orgânico, sugerindo que, num processo deposicional normal, sedimentos mais finos (com maior teor de silte e argila (lama)), podem apresentar maior teor de COT. Observa-se que existe forte correlação entre os dados o que é demonstrado pelas Figura 27 e Figura 28.

A presença de compostos orgânicos não iônicos, em diferentes sedimentos, tem sido relacionada com o conteúdo de carbono orgânico presente nos mesmos. Isso ocorre porque a partição desses compostos entre o sedimento e a água é influenciada principalmente pelo conteúdo de matéria orgânica. Assim, para esse tipo de composto a característica dominante que afeta o comportamento dos mesmos é o conteúdo da matéria orgânica associada ao sedimento e à água intersticial (BURGUESS e SCOTT, 1992).

Figura 27: Correlação entre a % de Carbono Orgânico Total e a % de Silte e Argila (Lama) em amostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.

Figura 28: Gráfico da % de silte e argila (Lama) e % de carbono orgânico total em amostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.

A Tabela 13 apresenta os dados das análises granulométricas e de COT para Santos – São Vicente.

No Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, as amostras em sua maioria apresentam basicamente grande concentração de areia. Algumas amostras apresentam em sua composição grãos com tamanho $< 0,250$ mm em proporções superiores a 70%. As amostras 4, 8, 12 e 14 possuem teor de lama superior a 50%. O ponto 15 apresentou apenas areia fina em sua composição, sendo que os 85% dos grãos tem tamanho $< 0,250$ mm.

Moser et al. (2005) demonstraram que a velocidade das correntes no Canal de Santos é maior durante os períodos de maré vazante do que na maré de sizígia e que os compostos particulados estão também relacionados às marés tanto na de sizígia quanto na maré de quadratura. Durante a maré de quadratura, na estação chuvosa, há uma maior saída de compostos particulados dos canais de Santos e São Vicente devido ao aumento da descarga de água doce e à menor variação nos níveis de maré (1m); a entrada destes particulados nos canais somente ocorre durante a maré de sizígia na estação seca (MOSER et al., 2005). Durante a estação chuvosa, eventos de deslocamento estão associados a assimetrias de correntes, tais como condições de convergência e divergência, comuns em todos os ciclos de maré (HARARI e CAMARGO, 1997; HARARI et al., 2002), e que reproduzem alterações no fluxo de ambos os canais.

Este fluxo no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente pode influenciar na granulometria das amostras analisadas, pois as amostras são bem heterogêneas apresentando em sua composição areia e lama.

Tabela 13: Dados granulométricos das amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, classificação do tamanho dos grãos (segundo Sheppard, 1954 e Folk & Ward, 1957) e % de Carbono Orgânico Total (%COT)

Estação	Local	%Areia	%Silte	%Argila	%Lama (Silte + Argila)	%<0,250 mm	Sheppard (1954)	Folk & Ward (1957)	% COT
1	Ferry Boat	92,74	6,39	0,87	7,26	74,42	Areia	Areia Fina	0,34
2	Rio Santa Cruz	89,91	9,16	0,93	10,09	83,01	Areia	Areia muito fina	0,43
3	Rio Icanhema	57,89	37,43	4,68	42,11	92,22	Areia siltica	Silte grosso	1,15
4	Rio Santo Amaro	39,77	53,85	6,38	60,23	95,92	Silte arenoso	Silte grosso	2,51
5	Rio da Pouca Saúde	93,66	5,29	1,05	6,34	87,62	Areia	Areia muito fina	0,36
6	Vicente de Carvalho	96,13	3,36	0,51	3,87	73,23	Areia	Areia fina	0,22
7	Ilha Barnabé	93,27	5,83	0,90	6,73	78,43	Areia	Areia fina	0,31
8	Ilha dos Bagres	43,22	50,34	6,44	56,78	93,39	Silte arenoso	Silte grosso	0,31
9	Canal da Cosipa	58,22	36,08	5,70	41,78	84,16	Areia siltica	Silte grosso	0,79
10	Lixão da Alemoa	93,83	5,10	1,07	6,17	49,33	Areia	Areia fina	0,42
11	Largo da Pompeba	64,21	31,17	4,62	35,79	80,87	Areia siltica	Silte grosso	1,93
12	Rio Branco	47,14	43,95	8,92	52,87	86,49	Areia siltica	Silte grosso	0,92
13	Rio Mariana	96,87	2,91	0,22	3,13	38,99	Areia	Areia fina	n.d
14	Ponte dos Barreiros	48,43	45,20	6,38	51,58	92,60	Areia siltica	Silte grosso	5,72
15	Ilha Porchat	100,00	n.d	n.d	n.d	85,44	Areia	Areia fina	2,21

n.d: não detectado

A Figura 29 e Figura 30 apresentam as correlações entre a granulometria e %COT. Observa-se que em relação a correlação entre %silte + argila e %COT, elas possuem uma correlação moderada, porém menor que a observada nas amostras de Cananéia. De acordo com Fúlfaro e Ponçano (1976), o Sistema Estuarino de Santos - São Vicente é uma região de grande equilíbrio no que se refere à sedimentação, onde taxas elevadas ocorrem apenas localmente, destacando-se as extremidades sul dos canais de São Vicente e do Porto, junto à desembocadura da baía, o Canal de Bertioga e o Largo do Canéu. A Ilha dos Bagres (localizada na região do Largo do Canéu), Ilha Porchat (localizada na desembocadura da Baía), podem sofrer com este efeito da sedimentação e assim ocasionar essas variações nas taxas de carbono orgânico.

Figura 29: Correlação entre a % de Carbono Orgânico Total e a % de Silte e Argila (lama) em amostras do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Na Figura 30 observa-se que apesar das % de silte+argila e COT não serem relativamente proporcionais, existe uma tendência em 87% das amostras de que a medida que a % de silte+argila aumenta ou decresce o mesmo efeito é observado na %COT.

Figura 30: Gráfico da % de silte e argila (lama) e % de carbono orgânico total em amostras do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

6.1.2 Determinação de LABs

Nas amostras onde foram detectadas concentrações de LABs Totais (em peso seco) dos sedimentos do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape, estas variaram de 13,0 a 80,6 ng g⁻¹ (Tabela 14, Figura 31 e Figura 32).

Observa-se que, de modo geral, a região em estudo apresenta baixa introdução de LABs quando comparada com os dados publicados na literatura (Tabela 15). Por exemplo, estudo realizado em sedimentos, no sudeste da Ásia apresentou valores de concentração bem superiores (42600 ng g⁻¹) aos detectados neste estudo, em local com alta densidade demográfica, bastante industrializada e abrigando portos, considerado com alto nível de introdução de LABs (ISOBE et al., 2004).

No sul da China, no Delta do Rio Pearl (LUO et al., 2008), foram encontradas concentrações relativamente baixas em sedimentos, menores que 100 ng g^{-1} , no entanto em alguns casos isolados observou-se concentrações mais altas, chegando a 2000 ng g^{-1} . No sul da Califórnia, Macias-Zamora e Ramirez-Alvarez (2004) analisaram o sedimento da região e encontraram concentrações de LABs relativamente baixas, quando comparadas com outras regiões, porém com uma amostra com alta concentração de LABs (19100 ng g^{-1}), que segundo os autores, foi um “*outlier*”. Raymundo e Preston (1992) estudaram sedimentos da região oeste do Mar do Norte e encontraram concentrações de LABs entre 2,5 e 2300 ng g^{-1} .

Na região de San Diego na Califórnia- EUA, observaram-se baixas concentrações ($39,2 \text{ ng g}^{-1}$) para este grupo de marcadores orgânicos. Segundo os autores, a foto-degradação e biodegradação destes compostos durante o transporte ocorrido entre o local do lançamento até regiões mais profundas e afastadas da fonte explicariam as baixas concentrações (ZENG et al., 1997).

No estudo realizado por Martins et al. (2002) em amostras coletadas na Baía do Almirantado - Antártica, as concentrações encontradas variaram de $<0,6$ a $11,8 \text{ ng g}^{-1}$, sendo que a maior concentração foi encontrada próxima a saída do esgoto.

Tabela 14: Concentrações de alquilbenzeno lineares (LABs) em sedimentos do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g⁻¹ peso seco)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	1,94	1,96	<1,68
4-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68
3-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68
2-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68
6-C₁₁-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	3,16	2,60	1,08
5-C₁₁-LAB	<0,85	<0,85	1,31	1,09	<0,85	1,35	<0,85	<0,85	5,33	4,93	2,04
4-C₁₁-LAB	<0,85	<0,85	1,19	1,01	<0,85	1,12	<0,85	<0,85	3,47	3,48	1,47
3-C₁₁-LAB	<0,85	<0,85	0,91	<0,85	<0,85	0,86	<0,85	<0,85	1,68	1,85	<0,85
2-C₁₁-LAB	<0,85	<0,85	1,54	1,59	<0,85	1,38	<0,85	<0,85	3,08	3,24	1,17
6-C₁₂-LAB	<0,99	<0,99	2,06	1,81	<0,99	1,42	<0,99	<0,99	8,71	7,03	2,80
5-C₁₂-LAB	<0,99	<0,99	2,00	1,73	<0,99	1,36	<0,99	<0,99	7,12	6,14	2,47
4-C₁₂-LAB	<0,99	<0,99	1,62	1,53	<0,99	1,11	<0,99	<0,99	4,42	4,04	1,69
3-C₁₂-LAB	<0,99	<0,99	1,28	1,17	<0,99	<0,99	<0,99	<0,99	2,41	2,43	<0,99
2-C₁₂-LAB	<0,99	<0,99	2,04	2,09	<0,99	1,32	<0,99	<0,99	2,96	3,29	1,13
(7+6)-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	2,91	2,63	<1,31	1,56	<1,31	<1,31	15,38	11,61	4,46
5-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	1,86	1,65	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	8,00	6,51	2,49
4-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	1,57	1,41	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	4,95	4,40	1,76
3-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	<1,31	2,35	2,50	<1,31
2-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	3,02	2,99	<1,31	1,55	<1,31	<1,31	5,65	5,90	2,51
7-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	1,19	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
6-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	1,22	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
5-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
4-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
3-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	1,05	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
2-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
ΣC₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	1,94	1,96	<1,68
ΣC₁₁-LAB	<0,85	<0,85	4,95	3,69	<0,85	4,71	<0,85	<0,85	16,72	16,10	5,76
ΣC₁₂-LAB	<0,99	<0,99	9,00	8,33	<0,99	5,21	<0,99	<0,99	25,62	22,93	8,09
ΣC₁₃-LAB	<1,31	<1,31	9,36	8,68	<1,31	3,11	<1,31	<1,31	36,33	30,92	11,22
ΣC₁₄-LAB	<0,85	<0,85	2,41	1,05	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
ΣLABs	n.c	n.c	25,72	21,75	n.c	13,03	n.c	n.c	80,61	71,91	25,07
I/E (C₁₂-LAB)	n.c	n.c	0,82	0,74	n.c	1,14	n.c	n.c	1,62	1,35	1,87
I/E (C₁₃-LAB)	n.c	n.c	1,04	0,97	n.c	1,01	n.c	n.c	1,81	1,42	1,63
% degradação	n.c	n.c	8,10	4,36	n.c	19,73	n.c	n.c	31,90	25,54	37,00

n.c= não calculado

Figura 31: Concentração de LABs Totais em amostras de sedimento do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape

Figura 32: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de sedimento do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape.

Tabela 15: Concentrações de LABs Totais (ng g^{-1} peso seco) em sedimentos de diversas regiões

Local de Estudo	$\Sigma\text{LABs (ng g}^{-1}\text{)}$	Referência
Sul e sudeste da Ásia	<2 – 42600	Isobe et al., 2004
Delta do Rio Pearl, Sul da China	2,5 – 2332,1	Luo et al., 2008
Sul da Califórnia Bight	1,7 – 19100	Macías-Zamora e Ramírez-Alvarez, 2004
Estuários oeste do Mar do Norte : Whash, Thames e Humber	2,5 – 2300	Raymundo e Preston, 1992
San Diego, Califórnia	1,61 – 39,2	Zeng et al., 1997
Estuário da Lagoa dos Patos – RS, Brasil	3,2 – 1602	Medeiros et al., 2005
Estuário de baía de Santos - SP, Brasil	16,9 – 430,6	Medeiros e Bicego, 2004a
Canal de São Sebastião – SP, Brasil	12,6 – 27,7	Medeiros e Bicego, 2004b
Baía do Almirantado - Antartica	<0,6 – 11,8	Martins et al., 2002
Baía de Santos – SP, Brasil	11,1 - 116,5	Martins et al., 2008
Santos – SP, Brasil	4,9 – 1344,1	Martins et al., 2010
Complexo Estuarino de Cananéia - Iguape, Brasil	<1,00 – 80,61	Presente estudo
Sistema Estuarino Santos – São Vicente, Brasil	6,66– 1234,0	Presente estudo

No Brasil, estudos realizados no estado de São Paulo, mostram que a região do estuário e baía de Santos apresentou amostras de sedimento com concentrações de LABs variando de 16,9 a 430,6 ng g^{-1} (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a), indicando contribuição de detergentes domésticos para aquela localidade. Já outro estudo realizado no mesmo estado, porém no canal de São Sebastião, foi encontrada baixa introdução (27,7 ng g^{-1}) (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004b). Valores mais elevados foram também encontrados junto a efluentes no estuário da Lagoa dos Patos, RS (482 – 1602 ng g^{-1}) (MEDEIROS et al., 2005).

Estudos mais recentes realizados na Baía de Santos – SP por Martins et al. (2008) indicaram valores de LABs variando de 11,1 a 116,5 ng g^{-1} .

Em relação aos dados deste trabalho as estações localizadas no rio Olaria (Cabeceira (9), Meio (10) e Foz (11)) (Figura 32) foram às amostras que apresentaram os maiores valores de concentração de LABs (80,61; 71,91 e 25,07 ng g⁻¹, respectivamente). O rio recebe despejo de esgoto doméstico *in natura* oriundo das casas próximas e das embarcações que ancoram nesse rio. Segundo relato de pescadores locais, o rio serve como fonte de alimentos para várias espécies de peixes da região, inclusive o parati (*Mugil curema*). Observa-se que a medida que as amostragens de sedimento foram feitas em direção ao estuário as concentrações de LABs foram diminuindo. Observa-se também o aumento da porcentagem de degradação de LABs na desembocadura do rio, atingindo 37% (Tabela 14). Esses valores são calculados levando-se em conta os isômeros internos e externos do homólogo C₁₂-LAB, ou seja quanto menor for quantidade de isômeros externos (mais suscetíveis a degradação), maior será a degradação dos LABs no ambiente.

Os pontos Canal (1) (próximo ao início da malha urbana de Cananéia), Base IO-USP (2), Rio Maria Rodrigues (5) e Barra II e III (7 e 8) (pontos próximos a Barra de Cananéia), não apresentaram concentrações detectáveis de LABs, uma vez que estes pontos não possuem nenhuma fonte próxima de introdução de esgoto doméstico.

Os pontos Ilha Comprida (3) (ponto em frente ao rio Olaria), Paimatos (4) (no meio do canal de Cananéia, próximo ao ponto 1) e Barra I (6) (ponto localizado na Ilha de Cananéia, próximo a Barra de Cananéia) podem ser considerados pontos com baixa influência de esgoto (13,0 a 25,7 ng g⁻¹), com valores de concentração comparados aos de regiões de baixa introdução como a área próxima a Estação Antártica Brasileira (Tabela 15). A distribuição de LABs em Cananéia - Iguape pode estar relacionada com o seu comportamento físico-químico. A sua interação com o ambiente ao qual está inserido, onde uma baixa salinidade e alta circulação são favoráveis ao transporte de partículas em suspensão. Este fenômeno de dispersão de partículas contendo estes contaminantes adsorvidos é uma das formas mais comuns de transporte no ambiente aquático. Já em ambientes com baixa circulação, essas partículas

tendem a sedimentar, favorecendo o acúmulo dos LABs no sedimento até mesmo em áreas mais afastadas das fontes (MACIAS-ZAMORA e RAMIREZ-ALVAREZ, 2004).

Para os LABs individuais, as maiores concentrações foram dos compostos com 13 átomos de carbono (C_{13} -LAB, tridecilbenzeno), seguido de C_{12} -LAB, C_{11} -LAB e C_{10} -LAB (Tabela 14). A composição da maioria dos detergentes comerciais possui em sua formulação os LABs de 11 a 13 átomos de carbono (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a).

Takada e Ishiwatari (1990) avaliaram a biodegradabilidade dos LABs no ambiente através da avaliação do índice I/E (isômeros internos/isômeros externos), porém este índice foi baseado nos isômeros de C_{12} -LAB, mas nas amostras tanto de Cananéia quanto de Santos os isômeros em maior quantidade foram de C_{13} -LAB. Realizou-se então uma análise avaliando-se a correlação entre os índices baseados em C_{12} e C_{13} -LAB, que forneceu forte correlações (0,98 em Cananéia e 0,89 em Santos). Como as correlações foram altas, neste estudo a relação I/E foi baseada nos isômeros de C_{12} -LAB, para serem efetuadas comparações com os dados da literatura que utilizam estes isômeros nos cálculos deste índice.

A distribuição do índice I/E para as amostras de Cananéia – Iguape estão apresentadas na Figura 33. Observa-se que nos pontos 3 e 4 existe uma baixa taxa de degradação de 4 a 8% e que os índices I/E são menores que 1,0 (existem mais isômeros externos do que internos). Estes valores sugerem um aporte recente de esgoto doméstico que pode ser oriundo da malha urbana das cidades de Cananéia - Iguape. Este fenômeno parece ocorrer também no ponto 6, porém devido a distância das fontes, a taxa de degradação aumentou para 20% e a razão I/E foi de 1,14.

Em relação aos pontos 9, 10 e 11 localizados no Rio Olaria, observa-se que a taxa de degradação variou de 26 a 37% e os índices I/E variaram de 1,35 a 1,87. Observa-se que o ponto 11 (foz do rio) apresenta a menor concentração de LABs ($25,1 \text{ ng g}^{-1}$), maior porcentagem de degradação (37%) e a menor porcentagem de COT (0,16). Neste ponto não existe uma introdução direta de esgoto e a

granulometria não favorece o acúmulo dos LABs, o que poderia explicar a diminuição das concentrações na foz. Também com o fluxo das marés, parte do material sedimentar pode ser deslocado em direção ao estuário, diminuindo a acumulação dos compostos.

No ponto 9, parece existir uma introdução mais direta de esgoto no ambiente, que pode ser acumulado em função da granulometria e %COT das amostras.

Figura 33: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de sedimento estudadas no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape

Com o objetivo de estabelecer uma relação entre os dados de granulometria, %COT e a concentração de LABs, foi realizada uma análise de correlação de Spearman ($p < 0,05$) (Tabela 16). Observa-se que não existe uma correlação entre a concentração encontrada de LABs com granulometria e %COT.

Segundo Darling (2002) muitas vezes o tipo de sedimento pode não refletir na quantidade de xenobiontes encontrados no local. Um exemplo é o rio Olaria que sofre aporte contínuo dos esgotos oriundos da malha urbana de Cananéia e as altas concentrações de LABs independem da variação de granulometria, sendo o principal fator a distância da fonte em relação ao sedimento analisado.

Tabela 16: Análise de correlação de Spearman para amostras de sedimento do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.

	diâmetro médio	areia	silte	argila	Silte + Argila	<0,250 mm	%COT	LABs
diâmetro médio	1,000							
areia	-0,845*	1,000						
silte	0,845*	-1,000	1,000					
argila	0,762*	-0,950*	0,950*	1,000				
Silte + Argila	0,845*	-1,000	1,000	0,950*	1,000			
< 250 mm	0,803*	-0,533	0,533	0,400	0,533	1,000		
%COT	0,653	-0,917*	0,917*	0,900*	0,917*	0,483	1,000	
LABs	-0,213	0,373	-0,373	-0,271	-0,373	-0,407	-0,542	1,000

Dados com asterisco representam valores significativos.

Para verificar a similaridade entre os pontos amostrados em Cananéia foi realizada uma análise de agrupamento (Figura 34). Observa-se que as amostras do Canal de Cananéia, Ilha Comprida, Barra I e a foz do Rio Olaria apresentaram características similares. Como todas as amostras estão localizadas no canal de Cananéia próximas a malha urbana a influência do tipo de sedimentos e da concentração de LABs favorece esse agrupamento.

Como os pontos do Rio Maria Rodrigues e Paimatos estão mais distantes da malha urbana apresentam características distintas das outras amostras, diferente dos pontos localizados no meio e na cabeceira do Rio Olaria que sofrem aporte constante de esgoto.

Figura 34: Análise de Agrupamento com os dados de granulometria, %COT e LABs Totais no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape

No Sistema Estuarino de Santos – São Vicente a concentração de LABs Totais (em peso seco) em 15 amostras de sedimento variou de 6,7 a 1234 ng g⁻¹ (Tabela 17 e Figura 35).

Tabela 17: Concentrações de alquilbenzeno lineares (LABs) em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g⁻¹ peso seco)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
5-C₁₀-LAB	3,06	<1,68	2,72	13,6	8,74	<1,68	72,3	2,16	<1,68	5,37	<1,68	6,01	<1,68	3,89	4,85
4-C₁₀-LAB	2,26	<1,68	0,00	6,24	4,47	<1,68	41,1	<1,68	<1,68	2,76	<1,68	2,44	<1,68	<1,68	1,86
3-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	15,29	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68
2-C₁₀-LAB	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	3,61	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68	<1,68
6-C₁₁-LAB	3,58	1,74	8,22	28,1	11,6	1,68	75,6	2,57	1,35	7,41	2,95	9,19	<1,68	7,37	8,22
5-C₁₁-LAB	6,20	2,50	9,54	37,9	18,8	2,68	127	3,93	2,65	12,3	4,34	13,8	0,86	10,9	12,2
4-C₁₁-LAB	3,51	1,22	2,02	13,6	9,95	1,33	71,5	1,83	1,50	6,40	1,96	7,45	<0,85	4,76	6,02
3-C₁₁-LAB	1,59	<0,85	1,27	6,67	3,51	<0,85	22,7	<0,85	<0,85	2,04	1,52	3,54	<0,85	1,34	2,20
2-C₁₁-LAB	3,45	1,07	1,92	12,6	3,52	<0,85	8,49	0,92	<0,85	1,12	3,67	5,20	<0,85	0,98	1,33
6-C₁₂-LAB	10,5	5,00	27,1	85,3	30,7	4,65	154,0	5,10	3,94	18,8	9,76	27,2	1,77	23,9	27,4
5-C₁₂-LAB	7,79	2,85	16,0	58,0	22,0	3,42	129,0	3,56	2,64	14,7	5,47	21,0	1,35	16,9	20,7
4-C₁₂-LAB	4,70	1,39	5,33	29,1	12,2	1,86	76,0	1,97	<0,99	8,08	3,27	12,2	<0,99	8,03	11,6
3-C₁₂-LAB	1,90	<0,99	2,36	10,7	4,84	<0,99	22,7	<0,99	<0,99	2,37	2,11	5,38	<0,99	2,09	4,05
2-C₁₂-LAB	1,70	1,15	1,49	8,13	3,26	<0,99	9,92	<0,99	<0,99	<0,99	4,77	5,76	<0,99	<0,99	1,66
(7+6)-C₁₃-LAB	8,47	5,81	29,4	117,2	40,8	6,83	198,0	8,34	5,58	25,5	28,6	48,7	2,68	53,7	57,4
5-C₁₃-LAB	4,68	2,42	12,8	58,8	21,7	3,15	111,2	4,03	2,45	12,9	11,3	26,2	<1,31	25,0	28,7
4-C₁₃-LAB	2,51	<1,31	5,47	35,9	12,4	1,73	64,7	2,15	<1,31	7,32	5,66	15,0	<1,31	12,9	16,4
3-C₁₃-LAB	<1,31	<1,31	<1,31	12,2	4,99	<1,31	21,7	<1,31	<1,31	2,14	2,27	5,77	<1,31	3,78	6,42
2-C₁₃-LAB	2,97	1,32	2,55	13,2	5,60	<1,31	9,09	<1,31	<1,31	1,76	5,75	6,18	<1,31	3,03	3,45
7-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
6-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
5-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
4-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
3-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
2-C₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
ΣC₁₀-LAB	5,32	<1,68	2,72	19,9	13,2	<1,68	132	2,16	<1,68	8,13	<1,68	8,45	<1,68	3,89	6,71
ΣC₁₁-LAB	18,3	6,53	23,0	98,8	47,4	5,68	306	9,26	5,50	29,3	14,4	39,2	0,86	25,4	29,9
ΣC₁₂-LAB	26,6	10,4	52,2	191,0	72,9	9,93	392	10,6	6,58	44,0	25,4	71,5	3,12	50,9	65,3
ΣC₁₃-LAB	18,6	9,55	50,2	237,0	85,5	11,7	404	14,5	8,03	49,6	53,6	102	2,68	98,4	112
ΣC₁₄-LAB	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85	<0,85
ΣLABs	68,9	26,5	128	547	219	27,3	1234	36,6	20,1	131	93,4	221	6,66	179	214
I/E (C₁₂-LAB)	2,20	3,09	4,69	2,99	2,60	4,35	2,61	4,39	n.c	3,21	1,50	2,07	n.c	4,03	2,78
I/E (C₁₃-LAB)	2,40	6,23	5,25	2,87	2,72	5,77	3,23	5,75	n.c	3,42	2,92	2,78	n.c	3,99	3,27
% degradação	42,8	54,7	69,3	53,5	48,6	66,7	48,7	67,0	n.c	56,0	29,3	40,5	n.c	64,0	51,0

n.c.= não calculado

Figura 35: Concentração de LABs Totais em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

O total de LABs deste trabalho está abaixo de valores observados em regiões com alta interferência antrópica como no norte da Baía de Tóquio-Japão ($1000-3000 \text{ ng g}^{-1}$) (TAKADA et al., 1992) e Barcelona-Espanha (8500 ng g^{-1}) (DIEZ et al., 2006), com exceção do ponto 7 (Ilha Barnabé). Os resultados apresentados por Macias-Zamora e Ramirez-Alvarez (2004) em amostras do sul da Califórnia- Estados Unidos e costa do México (áreas de alta interferência antrópica) estiveram na faixa de $1,7$ a $92,9 \text{ ng g}^{-1}$. Estudos realizados por Medeiros e Bicego (2004 a, b) na região do estuário de Santos (alta influência antrópica) e na região de São Sebastião (média influência antrópica), no estado de São Paulo apresentaram concentrações de LABs de $16,9$ a 431 ng g^{-1} e $12,6$ a $27,7 \text{ ng g}^{-1}$ respectivamente.

Medeiros e Bicego (2004a) realizaram coletas em alguns pontos próximos aos deste estudo, sendo que algumas concentrações são próximas aos valores encontrados neste trabalho.

Nesta discussão o estuário de Santos – São Vicente pode ser dividido em 3 partes: Canal de Santos (amostras 1 a 7), Ilha dos Bagres e Cosipa (amostras 8 e 9) e Canal de São Vicente (amostras 10 a 15). A Figura 36 identifica os pontos de coleta e a quantidade encontrada de LABs. O Canal de Santos, nos pontos 1,2, 3,

4 e 5 recebe a descarga de águas de drenagem contaminadas por esgotos domésticos (LAMPARELLI, 2001).

Figura 36: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

O ponto 4 localizado no Rio Santo Amaro recebe o aporte de diversas embarcações e casas que despejam o seu esgoto diretamente no rio sem tratamento prévio (Figura 37) (fonte: Programa Regional de Identificação e Monitoramento de Áreas de Habitação Desconforme – (PRIMAHD) da Agência Metropolitana da Baixada Santista (AGEM, 2011)).

Nesses pontos (1 a 5) a porcentagem de degradação de LABs variou de 42,8 a 69,3% e o índice I/E (Figura 38) foi de 2,2 a 4,7. Takada e Eganhouse (1998) determinaram que a razão I/E entre 2,0 a 7,0, indica esgoto com tratamento secundário, porém como já levantado pela PRIMAHD, alguns pontos dessa região

não possuem tratamento de esgoto, sendo o mesmo lançado diretamente nos rios e no canal de Santos. Dessa forma o que pode ser inferido é que existe o aporte do esgoto e que a taxa de degradação dos LABs é alta nesse local. Este fato pode ser ilustrado avaliando-se os pontos 2 e 6 que apesar de estarem em regiões de grande concentração populacional (sem rede de tratamento de esgoto) possuem menor concentração de LABs. Avaliando-se a taxa de degradação, observa-se que chega a quase 70% no ponto 6 e 55% no ponto 2, o que se reflete nas baixas concentrações encontradas.

P.R.I.M.A.H.D. - PROGRAMA REGIONAL DE IDENTIFICAÇÃO E MONITORAMENTO DE ÁREAS DE HABITAÇÃO DESCONFORME - RMBS

Foto 01

Foto 02

Foto 03

Foto 01

Figura 37: Habitações irregulares as margens do Rio Santo Amaro no Canal de Santos.

Figura 38: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de sedimento estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

A maior concentração de LABs foi determinada no ponto próximo a ilha Barnabé (7), que sofre influência de águas provenientes do Canal de Bertioga e do esgoto clandestino do Distrito de Vicente de Carvalho, que não possui rede coletora de esgoto, que é despejado nos canais que correm para o Estuário de Santos (ABESSA, 2002).

Fulfaro e Ponçano (1976) descrevem um movimento turbilhonar na região próxima a esta ilha (Figura 39), que recebe águas oriundas do Largo de Santa Rita, Canal de Bertioga e Canal de Santos que podem acabar trazendo LABs para esta região.

Figura 39: Distribuição granulométrica e dinâmica das correntes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (Fulfaro e Ponçano, 1976).

Estudos de Dutta e Harayama (2001) encontraram LABs no petróleo bruto. Como nesta ilha existem reservatórios de petróleo, esta pode ser mais uma possível fonte de LABs nessa região. Para verificar esta hipótese foi injetado no cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID) a fração contendo os LABs, nesta fração também são eluídos hidrocarbonetos alifáticos. Observou-se pelo cromatograma (Figura 40) uma elevação da linha de base que pode corresponder a uma mistura complexa não resolvida (MCNR), característica de aportes de petróleo degradado no ambiente. Porém, como não era objetivo deste estudo analisar os hidrocarbonetos alifáticos, maiores estudos devem ser realizados injetando também a fração contendo hidrocarbonetos aromáticos (não utilizadas neste estudo) para verificar esta hipótese.

Figura 40: Cromatograma de sedimento da Ilha Barnabé injetado no GC-FID para verificação de mistura complexa não resolvida (MCNR) característica de fontes petrogênicas.

Em relação aos pontos situados na Ilha dos Bagres (8) e Cosipa (9), a concentração de LABs é baixa e a taxa de degradação é maior que 65%. As fontes introdutórias de esgoto ficam afastadas destes pontos e assim estão sujeitas ao menor impacto.

Em relação ao Canal de São Vicente (amostras 10 a 15), a menor concentração de LABs foi determinada no ponto 13 (rio Mariana), sendo a amostra basicamente constituída de areia e não apresentando carbono orgânico em sua composição, fatores que podem influenciar nesse acúmulo de LABs.

Nas amostras 10, 11, 12, 14 e 15, as concentrações de LABs variaram de 93,4 a 221 ng g⁻¹ com % de degradação de LABs variando de 29,3 a 64,0%. Os índices I/E variaram de 1,5 a 4,0. Os pontos 10, 11 e 12 (Figura 41) sofrem influência do aporte oriundo de habitações sem rede de tratamento de esgoto. Introduções de surfactantes aniônicos e polifosfatados foram estudados por Bosquilha (2002) no Sistema Estuarino de Santos - São Vicente. A autora encontrou no canal de São Vicente, concentrações detectáveis de polifosfatados (utilizado como aditivos dos detergentes) sugerindo que as concentrações encontradas de LABs podem estar relacionadas com o descarte de detergentes pela população da região. Os pontos 14 e 15 podem sofrer influência dos esgotos gerados em São Vicente.

Figura 41: Imagens de habitações populares nos pontos de amostragem 10 (Alemoa), 11 (Ilha Pompeba) e 12 (Rio Branco) no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Para os LABs individuais, as maiores concentrações foram dos compostos com 13 átomos de carbono (C₁₃-LAB, tridecilbenzeno), seguido de C₁₂-LAB, C₁₁-LAB e C₁₀-LAB (Tabela 17). A composição da maioria dos

detergentes comerciais possui em sua formulação os LABs de 11 a 13 átomos de carbono (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a). Como os LABs com 13 carbonos possuem baixa solubilidade em água e grande afinidade pela matéria orgânica (Tabela 2 e Tabela 3) seria de se esperar que fossem encontrados em maior quantidade em sedimentos como realmente aconteceu.

Com o objetivo de estabelecer uma relação entre os dados de granulometria, porcentagem de grãos <0,250 mm e %COT e a concentração de LABs, foi realizada uma análise de correlação de Spearman ($p < 0,05$) (Tabela 18).

Tabela 18: Análise de correlação de Spearman para amostras de sedimento do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

	diâmetro médio	areia	silte	argila	Silte + Argila	%<0,250 mm	%COT	LABs
diâmetro médio	1,000							
areia	-0,964*	1,000						
silte	0,959*	-0,996*	1,000					
argila	0,892*	-0,917*	0,908*	1,000				
Silte + Argila	0,964*	-1,000	0,996*	0,917*	1,000			
%< 0,250 mm	0,862*	-0,750*	0,761*	0,693*	0,750*	1,000		
%COT	0,735*	-0,671*	0,693*	0,658*	0,671*	0,814*	1,000	
LABs	0,299	-0,204	0,193	0,243	0,204	0,414	0,275	1,000

Dados com asterisco representam valores significativos.

Observa-se que não ocorreram correlações entre a concentração de LABs e os dados granulométricos e %COT, ou seja, esses dados não explicam a quantidade de LABs encontrada. Mesmo alterando o valor de p ($p < 0,1$) não houve correlação entre os dados de granulometria, %COT com as concentrações encontradas de LABs.

Estudos de Darling (2002) inferem que o tipo de sedimento pode não refletir na quantidade de LABs encontradas no local, de forma que em Santos as fontes introdutórias possam estar muito próximas dos sedimentos analisados.

Para verificar a similaridade entre os pontos amostrados em Santos foi realizada uma análise de agrupamento (Figura 42) utilizando os dados de granulometria, %COT e concentração de LABs Totais. Baseando-se nesses parâmetros foi observado que pela análise de agrupamento foram distinguidos

5 grupos, porém não houve uma separação clara entre as amostras do Canal de Santos e São Vicente.

O que se observa é que as amostras coletadas na Ilha Barnabé formam um grupo distinto dos outros grupos de amostras.

Figura 42: Análise de Agrupamento com os dados de granulometria, %COT e LABs Totais no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

6.2 LABs em Mexilhões e Ostras

No Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape, os moluscos bivalves coletados foram ostras da espécie *Crassostrea brasiliana*. As concentrações de LABs Totais (em peso seco) variaram de 90 a 1849 ng g⁻¹ (média: 501 ± 671 ng g⁻¹) (Tabela 19 e Figura 43). No anexo 10, esta apresentada a concentração de LABs baseada nos lipídeos extraídos de cada amostra, caso seja necessária a comparação com outros trabalhos que se baseiem nesse tipo de concentração.

O Programa “Mussel Watch” é um programa global de monitoramento ambiental realizado nos Estados Unidos, administrado pela Environmental Protection Agency (EPA), que utiliza moluscos bivalves na análise de contaminantes orgânicos e inorgânicos (LAUENSTEIN, 1995).

Segundo O'Connor (2002), quando foram analisados hidrocarbonetos aromáticos, compostos organoclorados e metais em amostras de mexilhões e ostras de um mesmo local não houve variação significativa nas concentrações encontradas, de forma que apesar de serem espécies diferentes de bivalves, comparações podem ser realizadas entre estas duas espécies de bivalves.

Na literatura, não existem registros de LABs em ostras, porém trabalhos realizados em conjunto com a Universidade Federal de Santa Catarina utilizando ostras das espécies *Crassostrea rhizophorae* e *Crassostrea gigas* geraram dados sobre a introdução do esgoto na região de Santa Catarina (ZANETTE, 2009 e NUNES, 2008). O trabalho consistiu em transplantar essas espécies de ostras em locais determinados na zona costeira de Santa Catarina e avaliar a concentração de marcadores orgânicos nestes organismos, avaliando a ativação de marcadores bioquímicos quando dessa exposição a ambientes contaminados e não contaminados por esgoto. No ponto próximo a descargas de esgoto as concentrações encontradas de LABs foram de 965 e 382 ng g⁻¹ (peso seco) em ostras da espécie *Crassostrea gigas* e *Crassostrea rhizophorae* respectivamente. O que foi observado é que nos demais pontos de amostragem (mais afastados do ponto de introdução de esgoto) as concentrações de LABs iam diminuindo gradativamente. Neste experimento também foram analisadas amostras de sedimento localizadas nos pontos onde as estruturas contendo as ostras foram montadas. Novamente este gradiente foi observada, as maiores concentrações de LABs foram de 628 ng g⁻¹ (peso seco).

Tabela 19: Distribuição de concentrações de LABs (ng g⁻¹ – peso seco) em ostras *Crassostrea brasiliana* no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Composto	1	2	3	4	5	6
5-C ₁₀ -LAB	4,44	10,6	12,9	167,3	35,3	2,53
4-C ₁₀ -LAB	4,64	6,48	7,76	101,7	7,26	1,57
3-C ₁₀ -LAB	<0,98	2,55	3,70	34,0	2,32	<0,98
2-C ₁₀ -LAB	<0,98	3,23	3,88	27,3	4,43	1,81
6-C ₁₁ -LAB	4,47	10,3	15,2	139	43,9	3,25
5-C ₁₁ -LAB	13,4	23,5	34,3	298	53,4	6,42
4-C ₁₁ -LAB	2,61	5,43	6,53	58,7	21,8	3,21
3-C ₁₁ -LAB	<1,01	4,84	6,76	45,0	7,61	2,43
2-C ₁₁ -LAB	19,1	13,0	18,2	47,9	11,8	6,13
6-C ₁₂ -LAB	24,5	26,5	57,6	326	45,8	8,74
5-C ₁₂ -LAB	4,40	6,39	14,97	60,33	30,67	5,09
4-C ₁₂ -LAB	3,11	4,60	7,98	31,5	18,1	4,16
3-C ₁₂ -LAB	3,83	5,52	10,1	33,9	7,43	3,29
2-C ₁₂ -LAB	2,82	4,15	7,05	7,11	10,8	7,08
(7+6)-C ₁₃ -LAB	26,6	29,7	93,0	345	30,3	10,7
5-C ₁₃ -LAB	3,87	7,60	22,5	60,1	16,2	5,79
4-C ₁₃ -LAB	4,68	6,51	18,8	52,1	11,0	3,89
3-C ₁₃ -LAB	1,09	3,35	4,35	4,04	6,75	3,15
2-C ₁₃ -LAB	7,85	14,6	18,4	10,3	18,3	10,9
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	9,08	22,9	28,3	330	49,3	5,91
ΣC ₁₁ -LAB	39,6	57,1	81,0	588	139	21,4
ΣC ₁₂ -LAB	38,7	47,1	97,6	459	113	28,4
ΣC ₁₃ -LAB	44,0	61,7	157	471	82,6	34,4
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	131	189	364	1849	383	90,1
I/E (C ₁₂ -LAB)	3,0	2,3	2,9	5,3	2,1	1,0
I/E (C ₁₃ -LAB)	2,2	1,5	2,8	6,1	1,3	0,9
Lipídeos(mg)	98,0	65,0	50,0	97,0	64,0	37,0

$$I/E (C_{12}\text{-LAB}) = (6\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{12}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{12}\text{-LAB})$$

$$I/E (C_{13}\text{-LAB}) = ((7+6)\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{13}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{13}\text{-LAB})$$

Figura 43: Concentração de LABs Totais em amostras de ostras *Crassostrea brasiliana* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Serrazanetti et al., (1997) avaliaram a concentração de LABs em 2 espécies de bivalves (*Mytilus galloprovincialis* e *Solen vagina*) e 2 espécies de gastrópodes (*Patella vulgata* e *Cassidaria echinophora*), tendo as amostras sido coletadas no Mar Adriático, Itália. As concentrações encontradas de LABs em *Mytilus galloprovincialis* foram de $6,3 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, em *Patella vulgata* foi de $3,2 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, em *Cassidaria echinophora* foi de $4,7 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco e em *Solen vagina* foi de $15,9 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco. Segundo o autor, a alta concentração encontrada em *Solen vagina* e *Mytilus galloprovincialis* é justificada por serem bivalves que vivem no sedimento de fundo se alimentando dos detritos ali existentes onde provavelmente os LABs estavam concentrados. As fontes de LABs para o ambiente são os esgotos lançados na região mais urbanizada trazidos pelo fluxo das correntes na região que acaba por contaminar as amostras.

Neste estudo, o ponto 4 (rio Olaria – meio do rio) apresentou a maior concentração de LABs (1849 ng g^{-1} peso seco). Tsutsumi et al. (2002) relataram concentrações de LABs no intervalo entre 10 e 1640 ng g^{-1} (peso seco) nas costas sul e sudeste da Ásia, regiões onde existem aportes de

esgoto. Observa-se que este valor está próximo ao maior valor encontrado nos estudos de Tsutsumi.

Avaliando os dados de Serrazanetti et al., os autores encontraram valores que quando comparados aos encontrados neste trabalho, são em média 4 vezes maiores, porém são espécies diferentes de moluscos que se alimentam de forma diferente. Os moluscos coletados em Cananéia estão suspensos em raízes do mangue ou nos pilares de pontes de forma que a absorção de compostos orgânicos é via filtração da água contendo compostos dissolvidos e adsorvidos na matéria orgânica.

O ponto 4 está localizado no rio Olaria, localizado na malha urbana de Cananéia - Iguape, que sofre o despejo sem prévio tratamento do esgoto da região, de embarcações que navegam pelo rio e despejos de lavagem de camarões e peixes, o que torna um rio rico em matéria orgânica composta principalmente por nutrientes e poluentes. A influência deste descarte também foi observada nas ostras coletadas ao longo do rio, pois no ponto 3, a coleta foi realizada em sua foz e a concentração de LABs foi de 364 ng g^{-1} , uma concentração quase 5 vezes menor que no ponto 4 (1849 ng g^{-1}). O ponto 4 está localizado a aproximadamente 600 metros do ponto 3, e esta variação na concentração ao longo do rio pode estar associada a efeitos de degradação dos LABs na coluna d'água por microorganismos (TSUTSUMI et al., 2002) e como estes moluscos se alimentam por filtração a quantidade disponível no ambiente pode acabar refletindo na concentração acumulada nas ostras. Cabe lembrar que para os sedimentos estudados nesse rio, esse padrão também foi observado.

A concentração de LABs encontradas nas amostras coletadas próximas a Base de Pesquisas do IO-USP identificadas como amostras 1 e 2 tiveram concentrações variando de $131,4$ a $188,8 \text{ ng g}^{-1}$. Observa-se que estas ostras também estiveram expostas ao esgoto, embora em níveis bem menores que as amostras coletadas no rio Olaria.

A amostra 5 localizada na Ilha do Pai Matos e a amostra 6 (Rio do Maria Rodrigues), estão localizadas em áreas de baixa urbanização com extensas faixas de vegetação. Apesar disso, na amostra 5 foi observado em nível de concentração de LABs (383 ng g^{-1}) próximo ao encontrado na foz do Rio Olaria e a amostra 6 apresentou o valor mais baixo de LABs neste estudo (90 ng g^{-1}).

Estudos de remoção natural promovida por microorganismos evidenciam o metabolismo oxidativo do LAS levando a formação do LAB por dessulfonação microbiológica (EGANHOUSE et al. 1983). Esse processo de dessulfonação microbiológica poderia explicar os níveis altos de LAB observados em algumas regiões onde não existem fontes aparentes de introdução de esgotos (CONNEL et al. 1998).

Na Figura 44, pode-se observar que as concentrações de LABs no estuário de Cananéia, à medida que se afasta da malha urbana as concentrações de LABs vão diminuindo.

Figura 44: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de ostras *Crassostrea brasiliana* no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.

Em relação aos homólogos de LABs, houve predominância dos homólogos C₁₃ seguidos de C₁₂, C₁₁ e C₁₀. A composição da maioria dos detergentes comerciais possui em sua formulação os LABs de 11 a 13 átomos de carbono (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a). No trabalho de Serrazanetti et al. (1997) em relação aos LABs individuais as maiores concentrações foram de C₁₃-LAB, C₁₄-LAB, C₁₂-LAB e C₁₁-LAB. As maiores concentrações de C₁₃ são

atribuídas às coletas realizadas em locais rasos, onde o efeito da temperatura acaba por diminuir a concentração dos LABs mais voláteis (C_{12} , C_{11} , C_{10}), concentrando o C_{13} e C_{14} no ambiente que por serem mais hidrofóbicos acabam por se ligar com a matéria orgânica se sedimentando ou ficando disponível na coluna d'água.

Foi verificada a correlação entre I/E baseados nos isômeros C_{13} e C_{12} (Figura 45).

Figura 45: Correlação entre índices I/E baseados no isômeros de C_{13} e C_{12} para amostras de ostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Observa-se que existe uma alta correlação entre as razões I/E baseadas nos isômeros de C_{13} e C_{12} nas amostras analisadas, baseando-se nesta informação o índice I/E poderia ser calculado utilizando-se os isômeros de C_{13} ou C_{12} .

A Tabela 19 contém a razão I/E calculada para as amostras deste estudo. Houve uma ampla variação nesse índice, com valores entre 1,0 a 5,3. Nas amostras coletadas no rio Olaria os índices I/E das amostras 3 e 4 foram de 2,9 e 5,3. Segundo Tsutsumi et al. (2002), a medida que as amostras de mexilhão coletadas em Tóquio no Japão iam se afastando da Baía (maiores

valores de concentração de LABs, possível fonte com aporte constante) a razão I/E ia aumentando.

A Figura 46, avalia a distribuição do índice I/E nas amostras analisadas. Observa-se que em relação ao rio Olaria, a medida que o rio seguiu o curso em direção a foz e outras regiões analisadas neste estudo, o índice I/E diminui. Somente na amostra Base 1 o índice tem um aumento

Figura 46: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de ostras estudadas no Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape.

Não existe um estudo que avaliou a degradação dos LABs no interior dos organismos. Apesar de serem organismos com baixo metabolismo, pode ocorrer alguma degradação destes LABs em seu interior o que pode gerar esta variação do índice I/E.

Na análise estatística verificou-se a correlação entre os homólogos de LABs e a quantidade de lipídeos e observou-se que existe uma moderada correlação ($r=0,56$) entre os LABs e lipídeos.

Na análise de agrupamento (Figura 47), observa-se que houve formação de grupos entre as ostras de Cananéia: as ostras coletadas próximas a base do IO-USP com comportamento semelhante provavelmente devido a mesma fonte de introdução de LABs no ambiente. O rio Olaria (meio) por possuir fontes muito próximas e ser uma introdução constante acaba por acumular mais LABs, tendo um comportamento diferente dos outros locais. Estatisticamente Paimatos foi isolado dos outros grupos e foi formado um grupo entre rio Olaria

(foz) e rio do Maria Rodrigues, o que se observa é que parece que a concentração de LABs vai diminuindo do rio Olaria (fz) até o rio do Maria Rodrigues (local com menor influência antrópica)

No Anexo 11, é apresentado um agrupamento com as amostras calculadas em peso lipídico (dividiu-se as concentrações em peso seco pela massa de lipídeos extraídos de cada amostra), para verificar se existe influência dos lipídeos na distribuição de LABs ao longo do estuário. Observa-se que o agrupamento é similar ao da Figura 47, indicando que os lipídeos podem ter influência na distribuição de LABs nas amostras estudadas.

Não existem comprovações de que a presença de LABs no ambiente cause toxicidade, mas a sua detecção pode indicar a presença de outros contaminantes ou patógenos, pois a fonte principal de introdução destes hidrocarbonetos no ambiente seria o esgoto.

Figura 47: Análise de Agrupamento em ostras do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape.

No Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, as concentrações de LABs variaram de 110 a 3339 ng g⁻¹(peso seco) (média de 793 ± 934 ng g⁻¹) (Figura 48 e Tabela 20). O ponto 4 (Ilha Barnabé, próximo ao Canal de Bertioga) apresentou concentrações de 50495 ng g⁻¹ (peso seco). No Anexo 12, estão apresentadas as concentrações de LABs em relação aos lipídeos extraídos de cada amostra.

As amostras situadas no Ferry Boat (2), Vicente de Carvalho (3), Canal da Cosipa (6), Lixão da Alemoa (7), Ponte dos Barreiros (9) e na Ilha de Urubuqueçaba (11) apresentaram concentrações de LABs que variaram de 110 a 540 ng g⁻¹. Concentrações semelhantes foram encontradas por Pereira et al. (2009) avaliando LABs em mexilhões *Perna perna* em Caraguatatuba, Canal de São Sebastião e Baía de Santos, SP, durante as 4 estações do ano obtendo concentrações que variaram de 149 a 576 ng g⁻¹ (média: 272 ± 131 ng g⁻¹) e segundo o autor, as concentrações são atribuídas a descarte de esgoto doméstico próximo as regiões de estudo.

O ponto 9 localizado na Ponte dos Barreiros recebe descargas de águas do Rio Mariana podendo apresentar contaminação por esgotos descartados na região (LAMPARELLI, 2001).

Figura 48: Concentrações de LABs em amostras de mexilhões *Mytella charruana* e *Mytella guyanensis* do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Tabela 20: Distribuição de LABs (ng g⁻¹) em mexilhões *Mytella charruana* e *Mytella guyanensis* no Estuário de Santos – São Vicente – SP

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5-C ₁₀ -LAB	41,0	35,4	6,1	2806	112	11,9	10,2	633	22,9	14,0	6,73
4-C ₁₀ -LAB	11,9	8,03	<0,98	641	23,3	3,79	1,90	118	6,86	6,00	3,17
3-C ₁₀ -LAB	4,09	2,42	<0,98	163	6,65	2,39	1,12	32,3	<0,98	3,21	1,67
2-C ₁₀ -LAB	5,91	<0,98	<0,98	238	9,23	<0,98	<0,98	33,3	7,91	7,85	<0,98
6-C ₁₁ -LAB	56,9	43,3	7,26	4444	141	18,9	18,7	461	36,2	29,0	17,5
5-C ₁₁ -LAB	79,2	55,4	8,37	5427	165	22,1	21,7	521	42,6	43,7	24,7
4-C ₁₁ -LAB	34,7	17,1	2,61	2264	65,5	10,3	8,69	174	18,0	20,9	10,0
3-C ₁₁ -LAB	13,9	5,39	<1,01	707	19,9	5,68	3,91	57,2	9,09	14,3	5,26
2-C ₁₁ -LAB	17,2	9,47	3,94	724	25,4	8,85	10,6	51,8	19,3	47,1	16,7
6-C ₁₂ -LAB	114	73,9	13,9	7413	153	46,9	52,8	365	90,8	97,6	65,2
5-C ₁₂ -LAB	115	30,5	8,09	5183	95,1	29,9	33,6	234	50,1	66,9	34,4
4-C ₁₂ -LAB	44,3	14,4	4,05	3167	53,9	16,3	20,5	136	32,3	43,2	19,5
3-C ₁₂ -LAB	17,0	6,29	2,00	858	14,1	7,88	8,27	37,8	14,3	31,0	9,46
2-C ₁₂ -LAB	14,9	7,22	5,05	311	13,7	11,2	12,4	26,6	22,4	76,4	19,8
(7+6)-C ₁₃ -LAB	197	75,1	19,7	7390	111	67,5	58,9	210	77,4	90,2	64,6
5-C ₁₃ -LAB	90,5	20,9	6,28	4306	54,7	34,1	31,3	109	31,1	40,5	24,6
4-C ₁₃ -LAB	41,3	15,4	4,07	3267	37,4	21,9	22,8	86,5	26,3	25,3	10,2
3-C ₁₃ -LAB	15,8	3,71	3,12	877	10,7	8,01	8,00	27,6	9,48	18,0	5,45
2-C ₁₃ -LAB	23,0	11,7	15,3	310	16,0	21,3	19,9	24,8	22,7	68,6	18,5
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	62,8	45,8	6,06	3848	151	18,1	13,3	817	37,6	31,0	11,6
ΣC ₁₁ -LAB	202	131	22,2	13565	417	65,9	63,6	1265	125	155	74,2
ΣC ₁₂ -LAB	305	132	33,1	16932	329	112	128	799	210	315	148
ΣC ₁₃ -LAB	368	127	48,4	16150	230	153	141	458	167	243	123
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	938	436	110	50495	1127	349	345	3339	540	744	357
I/E (C ₁₂ -LAB)	3,01	3,74	1,99	2,91	3,03	2,17	2,10	3,00	2,04	1,09	2,04
I/E (C ₁₃ -LAB)	3,59	3,11	1,16	2,63	2,58	1,98	1,78	2,30	1,85	1,17	2,61
Lipídeos(mg)	53,0	52,0	59,0	115,0	93,0	74,0	70,0	84,0	86,0	108,0	72,0

$$I/E (C_{12}\text{-LAB}) = (6\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{12}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{12}\text{-LAB})$$

$$I/E (C_{13}\text{-LAB}) = ((7+6)\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{13}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{13}\text{-LAB})$$

Segundo Young e Fusco (2006), houve na região uma expansão urbana desordenada, fruto das acentuadas desigualdades sociais que se estabeleceram nas últimas décadas, o que acabou agravando os problemas ambientais.

As amostras coletadas no Largo da Pompeba (8) e Ilha Porchat (10) com concentração de 3339 e 744 ng g⁻¹ respectivamente, são regiões com grandes áreas urbanizadas. O ponto 8 localizado no Largo da Pompeba recebe influência da descarga do Rio Branco, um rio que segundo Lamparelli (2001) recebe águas de drenagem contaminadas por esgotos domésticos. O ponto 10 (Ilha Porchat) recebe descargas de água provenientes do Canal de São Vicente. Esses valores são comparáveis aos resultados obtidos na região metropolitana de Tóquio (TSUTSUMI et al., 2002). Apesar do ponto 8 estar próximo a moradias de população de baixa renda (favelas), estudos de Bosquilha (2002), identificaram fosfatos provenientes de surfactantes nesse ponto, o que pode indicar o aporte de detergentes domésticos.

Os mexilhões coletados na Ilha Barnabé (ponto 4) tiveram a maior concentração de LABs (50495 ng g⁻¹) deste estudo. Existe uma indústria de surfactantes na região, próxima a Ilha Barnabé localizada em Santos e esta indústria pode gerar resíduos que são lançados no Canal de Santos que por influência das correntes no local (HARARI et al., 2002) acaba por atingir a Ilha Barnabé.

O movimento turbilhonar (Figura 39), já descrito na discussão sobre sedimentos, também pode contribuir para o aumento na concentração de LABs na região. O local recebe ainda influências dos Terminais de Granéis Líquidos da Hamilton Fox, Granel e Brasterminais e do Terminal para produtos químicos (LAMPARELLI, 2001).

Esse valor obtido foi mais elevado do que os dados observados por Tsutsumi et al. (2002) na região metropolitana de Tóquio, cuja maior concentração foi de 1760 ng g⁻¹, uma região com grande influência antrópica.

No estudo de Sherblom e Eganhouse (1991) as concentrações de LABs encontradas na coluna d'água e nos tecidos de mexilhões foram similares. O autor concluiu que os LABs presentes nos mexilhões teriam origem via material particulado dos esgotos e também poderia sofrer influência dos LABs acumulados na coluna d'água.

Este estudo sugere que os LABs encontrados na Ilha Barnabé poderiam ser originários tanto do material particulado filtrado pelos mexilhões como dos encontrados na coluna d'água, pois apesar da hidrofobicidade dos LABs eles ainda permanecem presentes na coluna d'água.

Um estudo realizado por Murray et al. (1991) também analisou mexilhões *Mytilus edulis* para avaliar o grau de bioconcentração de LABs. Foram analisados LABs em amostras de água (material particulado e dissolvido) e nos mexilhões. O autor concluiu que apesar da grande abundância de LABs encontrado no material particulado, os mexilhões assimilaram principalmente os LABs encontrados na fase dissolvida.

A amostra 5, próxima a Ilha dos Bagres, apresentou concentração de $1126,7 \text{ ng g}^{-1}$. É uma região próxima a armazéns e terminais de cargas que podem descartar o esgoto diretamente nessa região, além da limpeza dos porões de navios que lançam os resíduos nesse ponto.

Na Figura 49, estão indicadas as concentrações de LABs em organismos coletados ao longo do estuário de Santos – São Vicente.

Figura 49: Distribuição das concentrações de LABs em amostras de mexilhões *Mytella charruana* e *guyanensis* do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Para os LABs individuais, as maiores concentrações foram dos LABs com 13 átomos de carbono (C_{13} -LAB), seguido de C_{12} -LAB e C_{11} -LAB, sequência idêntica às encontradas em ostras de Cananéia. A composição da maioria dos detergentes comerciais possui em sua formulação os LABs de 11 a 13 átomos de carbono (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a).

Um estudo (SASAKI et al., 2009) realizado na Baixada Santista com mexilhões de diferentes praias do Guarujá – SP avaliou a concentração de LABs nesses organismos (Figura 50) e observou-se que em 2 praias (Pitangueiras e Perequê) as maiores concentrações de LABs foram dos homólogos C_{12} -LAB e C_{11} -LAB, não houve a detecção do homólogo C_{13} -LAB. Uma hipótese que pode ser levantada é que os mexilhões estão absorvendo estes compostos que são menos hidrofóbicos do que o homólogo C_{13} -LAB, ou seja os mexilhões estariam absorvendo compostos mais solúveis.

Figura 50: Proporção relativa de LABs em amostras de mexilhões da Enseada do Guarujá, SP, Brasil.

A fisiologia destes animais, como o metabolismo e/ou a excreção, pode determinar a extensão da acumulação dos compostos assimilados (PREST et al., 1995). Os mexilhões apresentam uma atividade enzimática muito baixa se comparada com outros organismos marinhos, permitindo que xenobióticos

sejam acumulados em seu tecido, refletindo a situação local, e tornando-os adequados para programas de monitoramento (FARRINGTON et al., 1987).

Figura 51: Avaliação do índice de biodegradação I/E nas amostras de mexilhões estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Os valores da razão I/E variaram de 1,1 a 3,7 (Figura 51), observa-se que foi uma variação menor do que nas amostras coletadas nas ostras de Cananéia (I/E: 1,0 a 5,3) quando utilizado os isômeros de C_{12} para calcular este índice. Observou-se que na distribuição do índice I/E, os isômeros internos apresentam-se maiores que os externos, mostrando um sinal de degradação dos LABs. Porém, como esses dados são avaliados em organismos, estes compostos podem ter sido absorvidos já degradados ou, apesar da baixa capacidade metabólica, o mexilhão pode ter iniciado uma degradação no interior de seu organismo.

Houve uma moderada correlação ($r=0,62$) entre os lipídeos extraídos dos mexilhões e as concentrações de LABs na amostras, indicando que os lipídeos podem contribuir no acúmulo dos LABs nos mexilhões.

Foi verificada a correlação entre a razão I/E para isômeros C_{12} e C_{13} (Figura 52). Observa-se que existe uma alta correlação positiva entre os dados, de maneira que ambos os isômeros poderiam ser utilizados para calcular este índice.

Figura 52: Correlação entre índices I/E baseados no isômeros de C_{13} e C_{12} para amostras de mexilhão do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Na Figura 53, observa-se que houve separação entre os mexilhões do Canal de Santos e do Canal de São Vicente. As amostras de Urubuqueçaba, Ilha Porchat e Ponte dos Barreiros, bem como Largo da Pompeba e Ilha dos Bagres foram agrupadas possivelmente por fontes semelhantes de introdução de LABs. As amostras do Ferry Boat e Ilha Barnabé, possivelmente respondem à fontes petrogênicas de introdução de LABs.

Uma análise de agrupamento, apresentada no Anexo 13, foi realizada com os dados das amostras calculadas em peso lipídico, para verificar se existe influência dos lipídeos na distribuição de LABs ao longo do estuário. Observa-se que o agrupamento é similar, não existindo a influência dos lipídeos.

Figura 53: Análise de agrupamento nos mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Os dados obtidos neste trabalho foram comparados aos dados resultantes de outros trabalhos (Tabela 21), para poder traçar parâmetros numéricos que podem indicar o nível de exposição ao esgoto por estes organismos.

A idéia inicial ao escolher estes 2 estuários como áreas de estudo era verificar se a concentração de LABs encontrada, poderia refletir o impacto dos esgotos nos moluscos bivalves, fornecendo indícios do nível de contaminação dos ambientes. Foi suposto que no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape, por ser uma região preservada não haveria contribuição significativa do esgoto nos moluscos bivalves, porém observou-se que existe uma exposição destes moluscos ao esgoto mesmo em regiões distantes da malha urbana de Cananéia.

No Sistema Estuarino de Santos – São Vicente foi caracterizada a influência antrópica nas amostras analisadas através da identificação dos LABs.

Tabela 21: Concentrações de LABs Totais (ng g^{-1} peso seco) em mexilhões e ostras de diversas regiões

Local	$\Sigma\text{LABs (ng g}^{-1}\text{)}$	Referência
<i>Perna viridis</i> , Países da costa Sul e Sudeste asiática	10 - 1640	Tsutsumi et al., 2002
<i>Mytilus edulis</i> , Toquio - Japão	1000 – 1760	Tsutsumi et al., 2002
<i>Mytilus edulis</i> , Toquio – Japão	71 -350	Tsutsumi et al., 2002
<i>Crassostrea rhizophorae</i> , Santa Catarina - Brasil	135 – 382	Zanette, 2009
<i>Crassostrea gigas</i> , Santa Catarina - Brasil	85,8 – 965,0	Nunes, 2008
<i>Mytilus edulis</i> , Porto de Boston - USA	125 – 595 (ng LAB/mg lipídeo)	Sherblom e Eganhouse, 1991
Moluscos, Mar Adriático Central - Italia	3200 - 15900	Serrazanetti et al., 1997
<i>Mytilus edulis</i> , Baía de Porto Phillip - Australia	n.d - 39000	Murray et al., 1991
<i>Crassostrea brasiliana</i> , Cananéia -Brasil	90,1 – 1848,7	Presente estudo
<i>Mytella charruana e guyanensis</i> , Santos - Brasil	109,8 – 3338,9	Presente estudo

n.d: não detectado

6.3 LABs em Peixes

No Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape os tecidos das amostras de *Mugil curema* foram separados em: muscular, tegumentar, hepático e renal. Os LABs foram encontrados em 100% das amostras analisadas. Os dados estatísticos descritivos das amostras estão na Tabela 22. Nos anexos de 14 a 17 estão apresentadas as concentrações baseadas nos lipídeos extraídos de cada amostra.

Tabela 22: Dados estatísticos descritivos das amostras de músculo, pele, fígado e rim do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape

LABs (ng g ⁻¹)	Média (ng g ⁻¹)	Desvio Padrão	Mediana (ng g ⁻¹)	Mínimo (ng g ⁻¹)	Máximo (ng g ⁻¹)	Percentil 25	Percentil 75
Músculo	65	23	64	26	110	51	77
Pele	124	60	147	40	227	81	166
Fígado	164	78	139	72	346	118	175
Rim	9	10	6	<1	32	1	13

Nas amostras de músculo, as concentrações variaram de 26,2 a 110 ng g⁻¹. As concentrações individuais dos homólogos e isômeros estão apresentadas na Tabela 23 e a soma dos LABs totais está apresentada na Figura 54. Cerca de 50% dos tecidos musculares analisados apresentaram-se na faixa de 51,0 a 77,4 ng g⁻¹ de LABs Totais.

Na pele a concentração variou de 39,9 ng g⁻¹ a 227 ng g⁻¹ (Tabela 24 e Figura 55), sendo que 50% das amostras analisadas apresentaram-se na faixa de 80,8 a 166 ng g⁻¹ de LABs totais. Nas amostras de fígado, a concentração variou entre 71,6 a 346 ng g⁻¹ (Tabela 25 e Figura 56), sendo que 50% dos fígados analisados apresentaram-se na faixa de 118 a 175 ng g⁻¹ de LABs totais. No quarto tecido estudado, o renal, a concentração de LABs totais variou de <0,88 a 31,5 ng g⁻¹ (Tabela 26 e Figura 57), sendo que 50% dos rins apresentaram-se na faixa de 1,2 a 12,7 ng g⁻¹ de LABs totais.

Em amostras analisadas em tecido muscular de *Genyonemus lineatus* (PHILLIPS et al., 2001), os níveis de concentração de LABs foram entre 166 a 748

ng g⁻¹ em peso seco. As amostras desta espécie de peixe foram coletadas em locais próximos a uma saída de esgoto e a 2,5 e 5 km deste ponto no sul da Califórnia, EUA. A média de concentração próxima a saída de esgoto foi de 392 ng g⁻¹. Amostras coletadas a 2,5 km apresentaram concentração de 78 ng g⁻¹ (5 vezes menores que na saída de esgoto) e a 5 km as concentrações decaíram para 8,8 ng g⁻¹. Os isômeros de C₁₂-LAB foram encontrados em maior concentração (34 a 47%), nas amostras próximas a saída de esgoto e a 2,5 km desse ponto.

Em trabalho realizado por Venkatesan et al. (2002) com três espécies de peixes coletados próximos ao mesmo ponto de descarga de esgoto do trabalho de Phillips et al. (2001) foram obtidos os seguintes valores de concentração de LABs em músculo: *Scomber japonicus* (257 ng g⁻¹), *Scorpeana guttata* (28,8 ng g⁻¹) e *Citharichtys sordidus* (37,5 ng g⁻¹). Segundo os autores essas diferenças nas concentrações em relação ao trabalho de Phillips et al. (op. cit) podem refletir o tipo de alimentação dos peixes. Enquanto *Scomber japonicus*, *Scorpeana guttata* e *Citharichtys sordidus* se alimentam de pequenos peixes, camarões e pequenos crustáceos, os peixes da espécie *Genyonemus lineatus* usualmente se alimentam de organismos que vivem no fundo marinho.

Tabela 23: Concentrações de LABs em amostras de músculo de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C ₁₀ -LAB	1,56	1,99	2,18	1,40	1,95	1,70	1,60	1,51	1,50	2,17	2,20	1,50	1,01
4-C ₁₀ -LAB	1,29	1,85	1,47	<0,98	1,61	1,01	<0,98	1,04	<0,98	1,63	1,52	1,11	<0,98
3-C ₁₀ -LAB	1,16	1,21	1,12	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	1,30	1,31	1,16	<0,98
2-C ₁₀ -LAB	1,55	2,22	1,83	1,47	2,09	1,47	<0,98	1,43	1,11	2,34	2,08	1,99	1,04
6-C ₁₁ -LAB	1,63	2,09	1,77	1,44	2,02	1,25	<1,01	1,12	1,08	2,50	1,92	1,59	<1,01
5-C ₁₁ -LAB	2,90	4,21	3,85	2,81	3,94	2,93	1,72	2,35	2,07	4,42	3,24	3,50	1,65
4-C ₁₁ -LAB	2,26	3,28	2,76	2,16	2,72	2,41	1,64	1,57	1,76	3,55	2,68	2,64	1,29
3-C ₁₁ -LAB	1,70	2,42	1,60	1,72	2,18	1,65	1,14	1,47	1,11	2,78	1,89	1,98	<1,01
2-C ₁₁ -LAB	3,34	4,76	4,04	3,63	5,24	3,51	2,12	2,64	2,35	5,90	3,67	4,71	1,83
6-C ₁₂ -LAB	3,51	4,30	4,21	2,96	5,24	3,43	2,16	2,65	1,94	5,73	3,35	3,93	1,68
5-C ₁₂ -LAB	3,32	4,28	3,80	3,12	4,94	3,39	2,02	2,61	1,94	6,11	3,19	4,04	1,52
4-C ₁₂ -LAB	2,67	3,69	2,94	2,76	3,04	2,50	1,48	1,77	1,50	4,58	2,13	3,19	1,34
3-C ₁₂ -LAB	2,08	2,78	2,47	1,91	2,78	1,91	1,40	1,48	1,17	3,81	1,96	2,37	<1,01
2-C ₁₂ -LAB	3,30	4,72	4,11	3,42	4,23	3,95	1,92	2,80	2,04	6,38	2,87	4,30	1,48
(7+6)-C ₁₃ -LAB	8,67	13,4	11,5	10,1	14,9	11,4	6,82	7,67	5,90	15,9	7,69	10,3	4,44
5-C ₁₃ -LAB	6,18	8,61	7,37	6,14	9,38	8,60	3,65	4,82	3,95	10,9	4,56	6,64	2,46
4-C ₁₃ -LAB	4,41	5,59	5,37	5,01	7,07	6,47	3,32	3,67	2,41	8,52	3,80	4,77	2,02
3-C ₁₃ -LAB	3,85	4,95	3,44	4,20	4,79	5,45	2,36	3,12	2,91	7,71	2,82	3,98	1,24
2-C ₁₃ -LAB	8,36	7,49	9,41	9,23	9,91	9,29	6,15	7,29	4,76	13,6	5,80	6,84	3,23
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	5,55	7,27	6,60	2,87	5,66	4,19	1,60	3,98	2,60	7,44	7,11	5,75	2,05
ΣC ₁₁ -LAB	11,8	16,8	14,0	11,8	16,1	11,7	6,62	9,15	8,36	19,2	13,4	14,4	4,77
ΣC ₁₂ -LAB	14,9	19,8	17,5	14,2	20,2	15,2	8,98	11,3	8,58	26,6	13,5	17,8	6,02
ΣC ₁₃ -LAB	31,5	40,1	37,1	34,7	46,0	41,2	22,3	26,6	19,9	56,6	24,7	32,5	13,4
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	63,7	83,9	75,3	63,5	88,0	72,3	39,5	51,0	39,5	110	58,7	70,5	26,2
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,85	0,77	0,84	0,75	1,01	0,82	0,87	0,87	0,82	0,80	0,94	0,81	1,13
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,89	1,22	1,04	0,88	1,11	0,94	0,89	0,89	0,98	0,90	0,99	1,09	1,06
Lipídeos(mg)	53,0	85,0	11,0	12,0	80,0	69,0	13,0	17,0	29,0	53,0	95,0	233,0	68,0
I/E (C ₁₂ -LAB) = (6-C ₁₂ -LAB + 5-C ₁₂ -LAB) / (4-C ₁₂ -LAB + 3-C ₁₂ -LAB + 2-C ₁₂ -LAB)													
I/E (C ₁₃ -LAB) = ((7+6)-C ₁₃ -LAB + 5-C ₁₃ -LAB) / (4-C ₁₃ -LAB + 3-C ₁₃ -LAB + 2-C ₁₃ -LAB)													

Tabela 24: Concentrações de LABs em amostras de pele de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C₁₀-LAB	1,39	4,85	1,36	1,29	2,15	2,58	2,32	1,02	1,72	3,54	2,28	3,49	2,73
4-C₁₀-LAB	1,09	3,42	<0,98	<0,98	1,83	2,03	1,55	<0,98	1,15	2,89	1,86	2,89	2,36
3-C₁₀-LAB	1,03	3,19	<0,98	<0,98	1,75	2,20	1,49	<0,98	1,33	2,96	2,27	2,65	1,71
2-C₁₀-LAB	1,90	4,56	1,40	1,40	3,46	4,07	2,65	1,04	2,14	5,46	3,69	4,44	3,70
6-C₁₁-LAB	1,69	4,35	1,07	<1,01	3,42	4,27	1,86	<1,01	2,03	5,26	3,66	4,93	3,27
5-C₁₁-LAB	4,32	9,30	2,54	2,37	7,63	9,30	4,49	2,17	4,63	11,8	8,02	10,2	7,49
4-C₁₁-LAB	3,45	7,17	1,75	1,78	6,22	7,47	3,44	1,74	3,66	9,85	6,56	8,48	5,83
3-C₁₁-LAB	2,49	5,71	1,32	1,31	5,15	5,90	2,69	1,23	3,17	7,69	5,32	6,24	4,65
2-C₁₁-LAB	5,88	12,3	2,87	2,84	12,8	14,2	6,60	3,37	7,88	18,8	12,4	13,0	12,3
6-C₁₂-LAB	5,69	11,3	2,71	2,56	12,2	14,2	5,90	2,73	7,32	17,7	11,7	13,6	11,0
5-C₁₂-LAB	5,57	10,9	2,60	2,35	11,8	13,6	5,55	2,78	7,32	17,2	11,2	12,9	10,9
4-C₁₂-LAB	4,34	8,74	2,06	2,05	9,33	10,6	4,81	2,34	5,71	13,6	8,79	10,1	9,20
3-C₁₂-LAB	3,77	7,29	1,30	1,32	7,37	8,90	4,27	2,01	5,08	11,2	7,37	8,72	7,67
2-C₁₂-LAB	6,91	12,1	3,46	3,12	13,6	14,9	7,57	4,10	9,42	19,6	10,4	10,9	13,3
(7+6)-C₁₃-LAB	9,16	16,1	4,29	4,96	19,3	18,5	10,4	6,51	14,4	24,6	16,3	21,4	20,6
5-C₁₃-LAB	5,71	10,2	2,90	3,05	12,3	12,0	6,70	3,88	8,50	15,4	9,86	12,8	13,1
4-C₁₃-LAB	4,61	8,00	2,48	2,62	9,22	9,39	5,69	3,20	7,29	12,5	8,34	10,2	10,3
3-C₁₃-LAB	3,71	6,67	2,27	2,22	7,37	7,62	4,12	3,15	5,61	9,34	7,11	7,45	8,10
2-C₁₃-LAB	8,13	13,0	3,96	4,69	12,0	12,3	9,73	5,78	9,14	17,9	9,72	9,65	15,9
7-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC₁₀-LAB	5,41	16,0	2,76	2,69	9,18	10,9	8,01	2,06	6,34	14,9	10,1	13,5	10,5
ΣC₁₁-LAB	17,8	38,8	9,54	8,29	35,2	41,1	19,1	8,51	21,4	53,4	36,0	42,9	33,5
ΣC₁₂-LAB	26,3	50,4	12,1	11,4	54,4	62,2	28,1	14,0	34,8	79,4	49,5	56,2	52,1
ΣC₁₃-LAB	31,3	54,0	15,9	17,5	60,1	59,8	36,6	22,5	44,9	79,7	51,3	61,5	67,9
ΣC₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	80,8	159	40,3	39,9	159	174	91,8	47,1	108	227	147	174	164
I/E (C₁₂-LAB)	0,75	0,79	0,78	0,76	0,79	0,81	0,69	0,65	0,72	0,78	0,86	0,89	0,73
I/E (C₁₃-LAB)	0,90	0,95	0,83	0,84	1,10	1,04	0,87	0,86	1,04	1,01	1,04	1,25	0,98
Lipídeos(mg)	92,0	157	12,0	8,0	152	150	33,0	21,0	40,0	114	194	443	146

I/E (C₁₂-LAB) = (6-C₁₂-LAB + 5-C₁₂-LAB) / (4-C₁₂-LAB + 3-C₁₂-LAB + 2-C₁₂-LAB)

I/E (C₁₃-LAB) = ((7+6)-C₁₃-LAB + 5-C₁₃-LAB) / (4-C₁₃-LAB + 3-C₁₃-LAB + 2-C₁₃-LAB)

Tabela 25: Concentrações de LABs em amostras de fígado de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C₁₀-LAB	1,97	2,52	1,75	3,17	4,14	4,95	2,20	6,84	1,53	2,85	5,18	3,84	3,27
4-C₁₀-LAB	1,56	2,86	1,98	2,95	3,70	3,99	2,82	6,04	2,35	2,56	4,21	3,53	3,27
3-C₁₀-LAB	2,35	2,57	2,58	3,38	4,92	4,00	2,71	4,48	1,93	2,73	4,35	4,13	3,99
2-C₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
6-C₁₁-LAB	2,61	3,08	2,27	3,44	3,93	6,78	2,78	6,57	2,31	3,73	7,67	4,60	3,49
5-C₁₁-LAB	4,68	5,20	4,81	7,22	8,60	13,7	4,97	13,6	5,50	8,91	15,2	9,91	7,22
4-C₁₁-LAB	3,37	4,30	4,06	6,01	7,13	11,2	3,31	10,5	4,73	7,59	12,9	8,00	6,16
3-C₁₁-LAB	2,97	3,69	3,21	4,55	6,53	9,15	2,34	7,60	3,15	5,86	9,78	5,68	5,08
2-C₁₁-LAB	7,62	5,40	7,47	10,4	10,2	22,9	5,95	14,0	8,68	14,2	23,7	14,6	10,8
6-C₁₂-LAB	7,59	5,68	8,93	9,50	10,5	22,0	6,21	12,7	8,31	14,2	23,0	13,0	8,78
5-C₁₂-LAB	8,26	6,44	8,34	9,78	10,8	22,3	6,79	12,4	8,71	13,1	23,6	11,3	9,66
4-C₁₂-LAB	5,91	4,65	6,81	8,02	8,21	17,1	4,66	9,58	6,69	11,5	17,5	10,2	7,46
3-C₁₂-LAB	4,80	3,56	6,16	6,64	6,30	13,7	3,35	6,86	4,75	8,76	14,5	7,25	6,70
2-C₁₂-LAB	8,59	5,06	11,1	12,9	7,57	23,7	7,40	10,5	8,31	13,9	24,6	12,4	8,57
(7+6)-C₁₃-LAB	11,7	4,28	16,8	23,2	12,9	33,3	14,0	15,2	21,2	25,1	46,8	14,6	10,6
5-C₁₃-LAB	7,19	3,49	10,7	16,1	9,05	22,5	8,84	9,83	14,0	15,1	30,4	10,3	6,63
4-C₁₃-LAB	6,06	2,59	8,78	12,5	5,64	18,3	7,51	7,11	11,3	11,5	22,6	8,43	5,47
3-C₁₃-LAB	5,24	3,74	8,63	9,95	11,4	13,1	5,02	5,82	8,22	7,70	21,7	6,60	2,13
2-C₁₃-LAB	10,8	2,50	13,9	22,8	6,96	37,9	8,43	11,7	16,0	13,9	38,8	16,6	9,13
7-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC₁₀-LAB	5,87	7,94	6,31	9,49	12,8	12,9	7,73	17,4	5,81	8,13	13,7	11,5	10,5
ΣC₁₁-LAB	21,3	21,7	21,8	31,6	36,4	63,7	19,3	52,2	24,4	40,2	69,2	42,7	32,8
ΣC₁₂-LAB	35,2	25,4	41,4	46,9	43,4	98,7	28,4	52,0	36,8	61,5	103	54,2	41,2
ΣC₁₃-LAB	40,9	16,6	58,8	84,5	46,0	125	43,8	49,6	70,6	73,2	160	56,5	34,0
ΣC₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	103	71,6	128	172	139	300	99,2	171	138	183	346	165	118
I/E (C₁₂-LAB)	0,82	0,91	0,72	0,70	0,96	0,82	0,84	0,93	0,86	0,80	0,82	0,82	0,81
I/E (C₁₃-LAB)	0,86	0,88	0,88	0,87	0,91	0,80	1,09	1,02	0,99	1,22	0,93	0,79	1,03
Lipídeos(mg)	34,0	122	14,0	31,0	104	57,0	16,0	20,0	30,0	52,0	122	129	150

$$I/E (C_{12}\text{-LAB}) = (6\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{12}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{12}\text{-LAB})$$

$$I/E (C_{13}\text{-LAB}) = ((7+6)\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{13}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{13}\text{-LAB})$$

Tabela 26: Concentrações de LABs em amostras de rim de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
4-C₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
3-C₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
2-C₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	1,25	<0,98	<0,98	0,99
6-C₁₁-LAB	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
5-C₁₁-LAB	<1,01	1,16	<1,01	<1,01	1,08	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	2,03	<1,01	<1,01	<1,01
4-C₁₁-LAB	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	1,47	<1,01	<1,01	<1,01
3-C₁₁-LAB	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
2-C₁₁-LAB	<1,01	1,63	<1,01	<1,01	1,39	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	2,49	<1,01	1,15	<1,01
6-C₁₂-LAB	<1,01	1,73	<1,01	<1,01	1,26	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	2,32	<1,01	<1,01	<1,01
5-C₁₂-LAB	<1,01	1,70	<1,01	<1,01	1,54	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	2,40	<1,01	1,03	<1,01
4-C₁₂-LAB	<1,01	1,15	<1,01	<1,01	1,12	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	1,80	<1,01	<1,01	<1,01
3-C₁₂-LAB	<1,01	1,30	<1,01	<1,01	0,00	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	1,69	<1,01	<1,01	<1,01
2-C₁₂-LAB	<1,01	2,37	1,04	<1,01	1,88	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	2,98	1,07	1,33	<1,01
(7+6)-C₁₃-LAB	2,43	3,45	1,31	<0,88	2,77	<0,88	<0,88	<0,88	2,50	3,58	1,12	2,16	1,21
5-C₁₃-LAB	1,52	2,47	0,91	<0,88	2,05	<0,88	<0,88	<0,88	1,41	2,48	<0,88	1,58	1,05
4-C₁₃-LAB	1,19	2,16	0,88	<0,88	1,42	<0,88	<0,88	<0,88	1,04	2,05	<0,88	1,30	0,93
3-C₁₃-LAB	1,09	1,66	<0,88	<0,88	1,40	<0,88	<0,88	<0,88	<0,88	1,31	<0,88	<0,88	<0,88
2-C₁₃-LAB	2,45	3,72	1,61	<0,88	2,67	1,10	1,19	0,00	2,64	3,62	1,24	2,19	1,57
7-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC₁₀-LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	1,25	<0,98	<0,98	0,99
ΣC₁₁-LAB	<1,01	2,79	<1,01	<1,01	2,47	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	5,99	<1,01	1,15	<1,01
ΣC₁₂-LAB	<1,01	8,24	1,04	<1,01	5,80	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	11,18	1,07	2,36	<1,01
ΣC₁₃-LAB	8,68	13,5	4,71	<0,88	10,3	1,10	1,19	<0,88	7,59	13,0	2,36	7,23	4,76
ΣC₁₄-LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	8,68	24,5	5,75	<0,88	18,6	1,10	1,19	<0,88	7,59	31,5	3,43	10,7	5,75
I/E (C₁₂-LAB)	n.c	0,71	n.c	n.c	0,93	n.c	n.c	n.c	n.c	0,73	n.c	n.c	n.c
I/E (C₁₃-LAB)	0,84	0,79	n.c	n.c	0,88	n.c	n.c	n.c	n.c	0,87	n.c	n.c	n.c
Lipideos(mg)	9,00	16,0	4,00	n.c	16,0	6,00	8,00	n.c	1,00	11,0	12,0	18,0	10,0

I/E (C₁₂-LAB) = (6-C₁₂-LAB + 5-C₁₂-LAB) / (4-C₁₂-LAB + 3-C₁₂-LAB + 2-C₁₂-LAB)

I/E (C₁₃-LAB) = ((7+6)-C₁₃-LAB + 5-C₁₃-LAB) / (4-C₁₃-LAB + 3-C₁₃-LAB + 2-C₁₃-LAB)

n.c = não calculado

Figura 54: Concentração de LABs Totais em amostras de músculo de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Figura 55: Concentração de LABs Totais em amostras de pele de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape.

Figura 56: Concentração de LABs Totais em amostras de fígado de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Figura 57: Concentração de LABs Totais em amostras de rim de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape

Para análise comparativa, os resultados da concentração de LABs Totais obtidos para os 4 tecidos estão apresentados na Figura 58. Existe uma grande variabilidade na concentração de LABs nos tecidos, sendo que o elevado desvio padrão entre as amostras analisadas pode estar relacionado com a capacidade natatória dos peixes que podem se alimentar em diversos locais ao longo do estuário. O que pode ser observado pela Figura 58 é que fígado, pele e músculo acumulam LABs em maior quantidade do que nos rins.

O menor acúmulo no rim pode estar associado ao fato que este órgão filtra as impurezas do organismo eliminando-as através da urina, podendo assim diminuir o nível de estocagem de LABs neste tecido.

Figura 58: Concentração de LABs Totais nos 4 tecidos de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape

Para verificar se os LABs estão distribuídos da mesma maneira nos tecidos e órgãos analisados, as concentrações foram comparadas estatisticamente, através da análise não paramétrica de Kruskal Wallis. Em relação ao acúmulo de LABs nos tecidos, observou-se que em 70% das amostras as maiores concentrações apresentaram-se no fígado. Porém, não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações entre fígado e pele (Figura 59).

Figura 59: Gráfico do tipo Box-Whiskers plots para os LABs Totais nos 4 tecidos de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape (n=13) e teste de Kruskal – Wallis.

Foi observado que na análise de correlação entre os tecidos, houve uma forte correlação ($r=0,6$; $p < 0,05$) entre as amostras de músculo e rim (Tabela 27).

Tabela 27: Correlações entre lipídeos e concentração de LABs nos 4 tecidos estudados no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape

	Lipídeos Músculo	Lipídeos Pele	Lipídeos Fígado	Lipídeos Rim	LABs Rim	LABs Músculo	LABs Pele	LABs Fígado
Lipídeos Músculo	1,000							
Lipídeos Pele	0,984							
Lipídeos Fígado	0,878	0,856						
Lipídeos Rim	0,835	0,884	0,757					
LABs Rim	0,435	0,501	0,366	0,723*				
LABs Músculo	0,225	0,275	0,105	0,438	0,605*			
LABs Pele	0,703	0,769*	0,715	0,697	0,550	0,330		
LABs Fígado	0,154	0,132	0,121	-0,113	-0,294	0,148	0,192	1,000

Dados com asterisco representam valores significativos.

Existe uma forte correlação entre a quantidade de lipídeos e as concentração de LABs encontradas no rim e na pele. O que sugere que nestes tecidos a quantidade de lipídeos podem estar auxiliando no acúmulo de LABs. No fígado esta correlação foi de 12%. A concentração de lipídeos no fígado foi variável, isso pode favorecer esta baixa correlação, de forma que não se pode afirmar que a quantidade de lipídeos não está correlacionada com a quantidade acumulada de LABs e também o órgão é o principal responsável pela metabolização de compostos orgânicos o que pode favorecer esta baixa correlação. A porcentagem média de lipídeos nos tecidos seguiu a seguinte ordem pele>fígado>músculo>rim indicando que os lipídeos presentes nos tecidos tem relação com o acúmulo de LABs.

Estudos de Cravedi e Tulliez (1986) avaliando a adsorção, deposição e depuração de hidrocarboneto (esqualeno) em *Salmo gairdneri* R., verificaram que o fígado foi o órgão que acumulou a maior quantidade do hidrocarboneto estudado (esqualeno) $1670 \mu\text{g g}^{-1}$, seguido do rim ($77 \mu\text{g g}^{-1}$), pele ($7 \mu\text{g g}^{-1}$) e músculo ($3 \mu\text{g g}^{-1}$). O autor sugere que nos órgãos (que fazem parte do sistema reticulo-endotelial em peixes) onde ocorreram as maiores quantidades de hidrocarboneto, as células fazem a retomada do hidrocarboneto para os órgãos desse sistema, aumentando a sua concentração. Cerca de 80% do esqualeno retido no peixe foi acumulado no fígado.

Alguns trabalhos relacionam o tipo de dieta alimentar do peixe como forma de acúmulo de xenobiontes nestes organismos (ALBAIGÉS et al., 1987; PHILLIPS et al., 2001; VENKATESAN et al., 2002). O *Mugil curema* alimenta-se de algas microscópicas ou filamentosas como as diatomáceas, de pequenos crustáceos e detritos, sendo que estes itens alimentares são sempre associados com uma grande quantidade de sedimento no estômago, definindo o hábito de alimentação na região bentônica (DEUS et al., 2007).

Albaigés et al. (1987) citam em seu trabalho que o acúmulo de hidrocarbonetos em peixes ocorre em ordem de grandeza: primeiro no fígado, gônadas e músculo. O fígado por possuir maior quantidade de lipídeos poderia acumular os compostos para serem metabolizados e excretados. Segundo os autores, o fígado e o músculo poderiam refletir a introdução de poluentes aguda e crônica no ambiente.

As maiores concentrações de LABs foram encontradas no fígado e na pele. Como foi verificado que não existe diferença significativa entre esses tecidos pode-se eleger um deles como indicador para avaliação da exposição desse organismo ao esgoto. Entretanto a pele seria o tecido mais indicado, já que pode ser mais facilmente removido, apresenta maior porcentagem de lipídeos que acumularia mais compostos orgânicos e por apresentar uma quantidade maior de tecido por organismo, que pode ser analisado individualmente não necessitando de amostras compostas.

Em relação aos isômeros de LABs, os compostos com 13 átomos de carbono (C_{13} -LAB) foram identificados em maior proporção, seguidos dos isômeros de 12 e 11 carbonos. Em análises realizadas por Phillips et al., 2001 e Venkatesan et al. 2002, amostras próximas a saídas de esgoto eram enriquecidas com os isômeros C_{13} e C_{14} , com menores concentrações de C_{11} e C_{12} . Segundo os autores isso pode estar associado ao fato de que os isômeros C_{11} ficam mais solúveis em água do que associados a partículas que se precipitam no sedimento marinho. Phillips (op. cit.) observou que a mesma proporção de LABs encontrada em amostras de sedimento foi observada em tecidos de *Genyonemus lineatus*. Os isômeros C_{13} e C_{14} por serem mais hidrofóbicos, se associam ao sedimento

ficando disponíveis, o que pode explicar este acúmulo nos tecidos estudados, devido ao hábito alimentar, assimilação e metabolização por parte do *Mugil curema*.

Segundo Zagatto e Bertolleti (2006), os organismos que se alimentam na região bentônica podem entrar em contato com contaminantes presentes no sedimento tanto através da ingestão de partículas como através do contato com as paredes do corpo, ou pelas superfícies respiratórias (POWER e CHAPMAN, 1992).

A resposta dos organismos aos contaminantes pode ser afetada, também, pelo estágio de vida e pela saúde dos mesmos (LUOMA, 1983 e LAMBERSON et al., 1992). Além disso, o hábito alimentar, incluindo o tipo de alimento e a taxa de alimentação pode controlar a quantidade de contaminantes à qual o organismo está exposto. É importante lembrar que muitos organismos selecionam como alimento, partículas contendo altas concentrações de matéria orgânica, que podem conter elevadas concentrações de contaminantes. Assim, é importante que esses fatores sejam levados em consideração na escolha do organismo para realização de monitoramento ambiental (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

O homólogo mais abundante neste estudo foi o C₁₃-LAB para todos os tecidos, foi verificado se existia diferenças estatísticas entre os valores calculados utilizando os homólogos C₁₂-LAB e C₁₃-LAB. Não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) de forma que foi utilizado o índice baseado no homólogo C₁₂-LAB para comparação com outros trabalhos.

As médias do índice I/E para os tecidos e órgãos estudados foram: músculo $0,87 \pm 0,11$, pele $0,77 \pm 0,07$, fígado $0,83 \pm 0,08$ e rim $0,79 \pm 0,12$. Phillips et al. (2001) analisando tecidos musculares de *Genyonemus lineatus* obteve valores de 0,72 a 3,55. Venkatesan et al. (2002) analisando tecidos de 3 espécies de peixes obteve valores para a razão I/E que variam de 0,51 a 0,92, valores estes comparáveis ao intervalo encontrado neste estudo. Na Figura 60, observa-se que todas as razões I/E nos 4 tecidos estiveram abaixo de 1,0.

Esta variação na relação I/E é geralmente atribuída ao metabolismo de LABs no interior dos organismos (WERNER e KIMERLE, 1982). O que pode ser

inferido baseando-se nestes valores encontrados é que os LABs encontrados nos tecidos possuem maior quantidade de isômeros externos (isômeros com o grupo fenil nas posições 2, 3 e 4) e que os organismos podem estar consumindo seu alimento em locais próximos a introduções recentes de LABs.

Comparando as concentrações de LABs do presente estudo com outras regiões estudadas (Tabela 28), observa-se que os valores observados são similares a amostras coletadas em regiões de baixo impacto antrópico.

Figura 60: Índice de biodegradabilidade (I/E) para amostras de tecidos de *Mugil curema* do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia -Iguape. Obs.: para o tecido renal alguns pontos não foram calculados.

Tabela 28: Concentrações de LABs Totais (ng g⁻¹ peso seco) em tecidos de peixes em algumas regiões

Espécie, local	ΣLABs (ng g⁻¹)	Referência
<i>Genyonemus lineatus</i> , EUA	166 - 748	Phillips et al., 2001
<i>Scomber japonicus</i> , EUA	257	Venkatesan et al., 2002
<i>Scorpeana guttata</i> , EUA	28,8	Venkatesan et al., 2002
<i>Citharichtys sordidus</i> , EUA	37,5	Venkatesan et al., 2002
<i>Mugil curema</i> (músculo), Cananéia-Brasil	26,2 – 109,8	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (pele), Cananéia-Brasil	39,9 – 227,3	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (fígado), Cananéia-Brasil	71,6 – 346,2	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (rim), Cananéia-Brasil	<0,88 – 31,5	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (músculo), Santos-Brasil	8,9 – 300,5	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (pele), Santos-Brasil	41,0 – 1803,3	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (fígado), Santos-Brasil	136,2 – 747,4	Presente estudo
<i>Mugil curema</i> (rim), Santos-Brasil	15,9 – 138,4	Presente estudo

As análises de LABs em 4 tecidos de *Mugil curema* de 18 amostras do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, variaram de acordo com Tabela 29. Os LABs foram detectados em 100% das amostras. Nos anexos 18 a 21, estão apresentadas as concentrações de LABs em relação aos lipídeos extraídos de cada amostra.

Tabela 29: Dados estatísticos descritivos das amostras de músculo, pele, fígado e rim do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

LABs (ng g ⁻¹)	Média (ng g ⁻¹)	Desvio Padrão	Mediana (ng g ⁻¹)	Mínimo (ng g ⁻¹)	Máximo (ng g ⁻¹)	Percentil 25	Percentil 75
Músculo	95	90	61	9	301	33	111
Pele	438	437	292	41,0	1803	119	673
Fígado	274	147	213	136	747	200	332
Rim	61	36	52	16	138	31	80

A concentração (em peso seco) em músculos de *Mugil curema* variou de 9 a 301 ng g⁻¹ (Tabela 30 e Figura 61), pele (41,0 a 1803 ng g⁻¹) (Tabela 31 e Figura 62), fígado (136 a 747 ng g⁻¹) (Tabela 32 e Figura 63) e rim (16 a 138 ng g⁻¹) (Tabela 33 e Figura 64).

A média das concentrações nos tecidos foram de 95 ± 90 ng g⁻¹ (músculo), 438 ± 437 ng g⁻¹ (pele), 274 ± 147 ng g⁻¹ (fígado) e 61 ± 36 ng g⁻¹ (rim). Phillips et al. (2001) encontrou concentrações de LABs em músculo de *Genyonemus lineatus* que variaram de 166 a 748 ng g⁻¹ (média: 392 ± 215 ng g⁻¹) detectando essas concentrações em locais próximo a descarga de esgotos.

Albaigés et al.(1987) analisando hidrocarbonetos, bifenilo policlorados e DDTs em amostras de músculo, fígado e gônadas em algumas espécies de peixes do mar Mediterrâneo, observou que o tecido que mais absorvia estes xenobiontes era o fígado. Devido às características lipofílicas dos compostos analisados os autores sugerem que esta propriedade acaba por facilitar o acúmulo neste tipo de tecido.

Tabela 30: Concentrações LABs em amostras de músculo de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	4,39	2,00	12,7	2,01	1,70	4,71	14,6	2,39	1,77	7,81	10,3	2,63	1,66	2,43	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
4-C ₁₀ -LAB	1,35	1,26	5,31	1,05	1,11	2,13	5,04	<0,98	1,19	2,73	3,75	<0,98	1,27	1,09	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
3-C ₁₀ -LAB	1,42	1,13	1,90	1,35	1,82	1,69	2,95	1,12	1,46	1,07	2,43	1,03	1,12	1,34	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
2-C ₁₀ -LAB	1,39	1,52	2,44	1,74	1,82	2,05	3,04	1,68	1,73	1,72	2,38	1,53	1,56	1,77	1,52	<0,98	<0,98	1,17
6-C ₁₁ -LAB	4,99	1,63	17,1	3,53	1,80	12,9	22,3	4,82	1,82	10,1	15,4	3,38	2,57	2,84	1,41	1,17	<1,01	<1,01
5-C ₁₁ -LAB	7,25	2,57	25,2	5,85	3,49	20,9	29,2	7,15	3,75	11,8	22,4	4,84	4,36	4,43	2,00	1,66	<1,01	<1,01
4-C ₁₁ -LAB	3,15	1,34	8,44	2,90	1,97	8,49	10,5	3,05	2,19	3,72	6,71	2,57	2,28	2,10	1,02	1,23	<1,01	<1,01
3-C ₁₁ -LAB	1,56	1,05	3,31	<1,01	1,28	3,08	4,82	1,41	1,45	3,00	2,41	<1,01	1,09	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
2-C ₁₁ -LAB	2,87	1,50	4,38	2,61	2,02	5,31	7,50	2,19	2,21	3,75	4,68	2,50	2,67	2,24	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
6-C ₁₂ -LAB	10,4	3,07	32,4	8,37	3,11	40,1	39,9	11,3	4,41	15,0	26,7	11,2	5,95	4,72	2,61	3,07	<1,01	<1,01
5-C ₁₂ -LAB	6,51	1,67	19,6	5,82	2,85	27,0	22,5	6,72	3,92	7,57	14,5	6,20	4,25	3,71	2,07	2,22	<1,01	<1,01
4-C ₁₂ -LAB	3,85	1,42	10,5	3,47	1,63	14,5	13,6	3,97	2,30	5,27	8,56	4,47	2,99	2,12	1,61	1,41	<1,01	<1,01
3-C ₁₂ -LAB	1,53	<1,01	4,35	1,86	1,08	5,23	4,68	1,73	1,30	2,24	3,59	1,53	1,95	1,54	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
2-C ₁₂ -LAB	2,80	<1,01	5,73	2,68	1,86	8,15	9,50	3,69	1,85	4,15	6,16	4,12	2,34	2,54	<1,01	<1,01	<1,01	<1,01
(7+6)-C ₁₃ -LAB	11,7	5,35	39,2	10,4	3,14	65,6	35,13	12,5	6,93	13,3	24,4	18,1	6,25	5,48	4,19	4,03	9,27	2,96
5-C ₁₃ -LAB	5,89	2,34	18,5	4,73	1,17	33,1	16,4	6,02	2,92	6,14	10,7	8,05	2,71	2,66	1,97	1,76	3,17	<0,88
4-C ₁₃ -LAB	4,86	1,68	10,6	3,95	1,57	22,0	12,5	4,53	2,71	5,02	7,01	5,87	3,17	2,38	1,62	1,69	3,64	1,54
3-C ₁₃ -LAB	3,43	0,96	5,46	2,54	<0,88	11,72	6,34	3,62	1,50	3,00	3,18	2,59	1,67	1,65	1,15	1,65	2,66	<0,88
2-C ₁₃ -LAB	3,58	2,54	6,30	3,63	2,17	11,93	10,00	5,50	2,34	3,45	5,85	4,69	3,79	5,74	1,08	<0,88	2,57	3,22
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	8,55	5,91	22,4	6,16	6,46	10,5	25,6	5,19	6,14	13,3	18,9	5,19	5,61	6,63	1,52	<0,98	<0,98	1,17
ΣC ₁₁ -LAB	19,8	8,09	58,4	14,9	10,6	50,7	74,3	18,6	11,4	32,4	51,6	13,3	13,0	11,6	4,43	4,05	<1,01	<1,01
ΣC ₁₂ -LAB	25,1	6,16	72,7	22,2	10,5	95,0	90,2	27,4	13,8	34,2	59,5	27,5	17,5	14,6	6,30	6,69	<1,01	<1,01
ΣC ₁₃ -LAB	29,5	12,9	80,0	25,2	8,05	144	80,4	32,2	16,4	30,9	51,2	39,3	17,6	17,9	10,0	9,13	21,3	7,72
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	82,9	33,0	234	68,5	35,6	301	271	83,4	47,7	111	181	85,2	53,7	50,8	22,3	19,9	21,3	8,89
I/E (C ₁₂ -LAB)	2,07	3,34	2,53	1,77	1,30	2,41	2,24	1,92	1,53	1,94	2,25	1,71	1,40	1,36	2,90	3,76	n.c	n.c
I/E (C ₁₃ -LAB)	1,48	1,48	2,59	1,49	1,15	2,16	1,79	1,36	1,50	1,70	2,19	1,99	1,04	0,83	1,60	1,73	1,40	0,62
Lipídeos(mg)	35,0	14,0	27,0	33,0	17,0	32,0	42,0	23,0	28,0	46,0	32,0	21,0	25,0	11,0	12,0	16,0	15,0	21,0

$$I/E (C_{12}\text{-LAB}) = (6\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{12}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{12}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{12}\text{-LAB})$$

$$I/E (C_{13}\text{-LAB}) = ((7+6)\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 5\text{-}C_{13}\text{-LAB}) / (4\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 3\text{-}C_{13}\text{-LAB} + 2\text{-}C_{13}\text{-LAB})$$

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	8,10	<0,98	21,4	5,00	2,41	36,9	22,4	10,3	5,82	9,58	15,5	10,9	4,90	1,87	3,79	1,52	17,4	3,39
4-C ₁₀ -LAB	3,12	<0,98	9,28	2,30	1,11	16,2	8,04	4,64	2,58	4,35	6,04	4,43	2,52	1,10	1,58	<0,98	6,60	1,93
3-C ₁₀ -LAB	1,28	<0,98	3,03	1,24	1,63	4,44	2,55	2,53	1,60	2,28	1,98	3,12	1,71	<0,98	<0,98	<0,98	3,19	<0,98
2-C ₁₀ -LAB	2,34	1,18	2,85	1,89	1,95	4,36	3,95	2,96	2,37	3,28	2,42	4,49	2,80	1,61	1,29	1,08	3,84	1,74
6-C ₁₁ -LAB	14,1	1,30	43,9	9,28	3,43	77,5	47,8	22,7	11,2	17,5	35,1	21,3	7,06	1,78	7,27	2,33	34,1	6,07
5-C ₁₁ -LAB	21,3	2,03	71,1	14,5	5,84	129	71,1	34,8	18,7	27,2	55,6	34,4	13,4	3,87	12,5	4,39	51,5	8,96
4-C ₁₁ -LAB	7,34	<1,01	24,9	6,34	3,01	47,6	24,9	12,6	7,94	10,9	17,6	14,3	6,70	2,04	4,68	2,34	18,8	4,12
3-C ₁₁ -LAB	3,60	<1,01	8,02	3,49	1,88	17,0	11,5	4,33	3,40	6,52	6,35	6,33	5,00	<1,01	2,14	<1,01	6,74	2,79
2-C ₁₁ -LAB	6,16	<1,01	11,7	6,94	4,21	18,7	17,5	7,79	6,85	9,46	9,82	11,2	6,63	2,26	3,91	1,82	13,1	3,52
6-C ₁₂ -LAB	34,2	3,48	118	22,7	7,26	240	122	57,9	34,0	47,3	97,3	75,0	19,3	4,26	22,6	9,15	87,9	12,8
5-C ₁₂ -LAB	19,5	2,57	73,6	15,8	5,70	151	71,2	36,1	22,6	31,7	57,9	45,1	14,3	3,41	14,7	6,38	53,4	9,37
4-C ₁₂ -LAB	12,6	1,23	41,3	9,54	3,99	82,0	39,6	20,6	13,9	17,6	31,4	25,7	8,54	2,14	7,77	3,35	30,7	5,17
3-C ₁₂ -LAB	4,33	<1,01	13,3	5,81	2,18	25,3	14,0	7,63	7,79	7,97	11,5	9,87	4,23	<1,01	4,16	1,81	13,9	2,39
2-C ₁₂ -LAB	8,28	1,21	23,1	8,58	4,22	39,0	26,4	14,3	11,0	15,3	18,9	18,0	7,65	2,17	6,81	3,17	19,4	4,10
(7+6)-C ₁₃ -LAB	66,1	37,6	204	43,4	7,88	440	169	74,2	55,0	80,8	157	190	30,4	6,12	34,5	24,0	98,6	22,8
5-C ₁₃ -LAB	35,2	18,2	101	23,4	4,14	224	83,1	37,6	29,9	42,0	77,0	89,2	14,3	3,22	14,2	11,5	49,6	11,3
4-C ₁₃ -LAB	19,8	13,8	68,6	15,8	3,32	133	52,6	24,0	22,5	26,1	47,3	54,1	12,8	2,10	11,6	8,64	31,4	7,02
3-C ₁₃ -LAB	14,5	8,99	32,0	8,64	1,31	59,7	26,1	14,1	11,8	19,9	24,2	24,9	5,92	<0,88	5,63	3,64	14,5	3,45
2-C ₁₃ -LAB	14,4	14,7	33,3	13,3	4,97	57,8	30,6	17,0	18,4	24,6	28,7	30,9	10,8	3,09	7,86	6,62	21,8	8,25
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	14,8	1,18	36,6	10,4	7,11	61,9	36,9	20,5	12,4	19,5	26,0	22,9	11,9	4,58	6,66	2,60	31,0	7,06
ΣC ₁₁ -LAB	52,5	3,33	160	40,5	18,4	290	173	82,2	48,1	71,6	125	87,5	38,8	9,95	30,5	10,9	124	25,5
ΣC ₁₂ -LAB	78,9	8,48	269	62,4	23,4	537	273	137	89,3	120	217	174	54,0	12,0	56,0	23,9	205	33,8
ΣC ₁₃ -LAB	150	93,4	439	105	21,6	915	361	167	138	193	334	389	74,2	14,5	73,9	54,4	216	52,7
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	296	106	904	218	70,5	1803	844	406	287	404	702	673	179	41,0	167	91,7	576	119
I/E (C ₁₂ -LAB)	2,13	2,48	2,46	1,61	1,25	2,67	2,41	2,21	1,74	1,93	2,51	2,25	1,64	1,78	1,99	1,86	2,21	1,90
I/E (C ₁₃ -LAB)	2,09	1,49	2,28	1,77	1,25	2,65	2,31	2,03	1,61	1,74	2,34	2,54	1,51	1,80	1,94	1,88	2,19	1,82
Lipídeos(mg)	164	103	143	115	27,0	144	191	52,0	176	87,0	173	100	202	13,0	57,0	41,0	101	118
I/E (C ₁₂ -LAB) = (6-C ₁₂ -LAB + 5-C ₁₂ -LAB) / (4-C ₁₂ -LAB + 3-C ₁₂ -LAB + 2-C ₁₂ -LAB)																		
I/E (C ₁₃ -LAB) = ((7+6)-C ₁₃ -LAB + 5-C ₁₃ -LAB) / (4-C ₁₃ -LAB + 3-C ₁₃ -LAB + 2-C ₁₃ -LAB)																		

$$\begin{aligned} I/E \text{ (C}_{12}\text{-LAB)} &= (6\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 5\text{-C}_{12}\text{-LAB}) / (4\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 3\text{-C}_{12}\text{-LAB} + 2\text{-C}_{12}\text{-LAB}) \\ I/E \text{ (C}_{13}\text{-LAB)} &= ((7+6)\text{-C}_{13}\text{-LAB} + 5\text{-C}_{13}\text{-LAB}) / (4\text{-C}_{13}\text{-LAB} + 3\text{-C}_{13}\text{-LAB} + 2\text{-C}_{13}\text{-LAB}) \end{aligned}$$

Tabela 33: Concentrações de LABs em amostras de rim de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente (ng g⁻¹ peso seco)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
4-C ₁₀ -LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
3-C ₁₀ -LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
2-C ₁₀ -LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
6-C ₁₁ -LAB	3,43	2,20	<1,01	7,02	4,09	5,72	1,34	1,04	1,72	2,76	2,11	4,34	1,90	2,40	10,47	3,28	6,13	3,70
5-C ₁₁ -LAB	2,45	3,20	<1,01	8,95	4,62	7,87	<1,01	1,43	<1,01	1,08	2,39	5,38	3,39	4,65	12,67	6,63	9,94	7,82
4-C ₁₁ -LAB	2,12	2,30	<1,01	9,84	4,35	4,97	<1,01	1,87	<1,01	1,48	1,60	2,68	1,51	3,03	9,77	3,73	6,81	4,59
3-C ₁₁ -LAB	2,45	<1,01	<1,01	5,97	2,82	3,52	<1,01	1,15	<1,01	<1,01	1,62	1,03	1,62	2,94	7,09	3,01	5,49	3,36
2-C ₁₁ -LAB	4,22	2,43	<1,01	15,9	6,62	5,27	<1,01	2,23	<1,01	1,83	2,17	3,02	2,75	4,29	13,1	5,42	9,53	7,20
6-C ₁₂ -LAB	3,99	3,89	<1,01	13,9	6,08	9,61	1,16	1,92	<1,01	3,17	5,06	6,55	3,98	3,73	14,1	6,12	9,23	7,03
5-C ₁₂ -LAB	3,16	2,94	<1,01	12,5	5,45	6,60	1,23	2,16	<1,01	1,98	2,32	3,18	2,68	3,07	11,5	4,28	8,26	4,96
4-C ₁₂ -LAB	3,79	2,36	<1,01	11,7	5,73	6,08	<1,01	1,84	1,02	1,79	3,28	3,50	3,14	3,57	11,3	4,88	8,59	5,39
3-C ₁₂ -LAB	2,30	1,63	<1,01	8,86	3,62	3,20	1,11	<1,01	<1,01	1,20	1,22	1,82	2,39	3,22	8,19	4,45	4,78	3,74
2-C ₁₂ -LAB	4,97	3,19	1,52	14,1	5,96	6,63	1,47	2,59	1,34	2,84	3,00	3,11	3,89	5,60	14,3	5,20	7,80	5,39
(7+6)-C ₁₃ -LAB	3,79	6,08	5,19	5,36	10,3	16,7	2,51	3,58	1,66	1,45	7,09	6,76	5,22	3,38	8,56	6,63	8,56	5,03
5-C ₁₃ -LAB	1,23	3,82	5,78	3,46	5,48	7,73	2,96	2,64	2,90	2,75	3,71	3,76	3,57	2,73	4,37	4,23	4,52	5,12
4-C ₁₃ -LAB	<0,88	2,96	2,78	<0,88	4,23	4,07	1,63	<0,88	0,99	1,39	4,18	3,22	2,98	2,43	3,03	2,99	2,48	2,18
3-C ₁₃ -LAB	1,43	2,69	4,63	3,83	4,11	4,16	2,31	3,88	2,24	1,87	2,50	4,17	1,75	3,26	3,45	3,92	2,79	2,82
2-C ₁₃ -LAB	3,23	6,30	5,19	4,61	6,79	5,04	3,32	4,13	4,07	2,25	7,25	4,65	4,51	6,06	6,39	7,58	2,63	<0,88
7-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
6-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
5-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
4-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
3-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
2-C ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣC ₁₀ -LAB	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98	<0,98
ΣC ₁₁ -LAB	14,7	10,1	<1,01	47,7	22,5	27,3	1,34	7,72	1,72	7,14	9,89	16,4	11,2	17,3	53,1	22,1	37,9	26,7
ΣC ₁₂ -LAB	18,2	14,0	1,52	61,1	26,8	32,1	4,97	8,51	2,37	11,0	14,9	18,2	16,1	19,2	59,5	25,0	38,7	26,5
ΣC ₁₃ -LAB	9,68	21,9	23,6	17,3	31,0	37,7	12,7	14,2	11,9	9,71	24,7	22,6	18,0	17,9	25,8	25,4	21,0	15,2
ΣC ₁₄ -LAB	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05	<1,05
ΣLABs	42,6	46,0	25,1	126	80,3	97,1	19,0	30,5	15,9	27,8	49,5	57,2	45,3	54,4	138	72,4	97,5	68,3
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,65	0,95	n.c	0,76	0,75	1,02	0,93	0,92	n.c	0,88	0,98	1,15	0,71	0,55	0,76	0,72	0,83	0,83
I/E (C ₁₃ -LAB)	1,08	0,83	0,87	1,05	1,05	1,84	0,75	0,78	0,62	0,76	0,78	0,87	0,95	0,52	1,00	0,75	1,66	2,03
Lipídeos(mg)	6,00	8,00	7,00	7,00	7,00	9,00	12,0	5,00	5,00	6,00	3,00	3,00	6,00	4,00	6,00	9,00	8,00	7,00

I/E (C₁₂-LAB) = (6-C₁₂-LAB + 5-C₁₂-LAB) / (4-C₁₂-LAB + 3-C₁₂-LAB + 2-C₁₂-LAB)

I/E (C₁₃-LAB) = ((7+6)-C₁₃-LAB + 5-C₁₃-LAB) / (4-C₁₃-LAB + 3-C₁₃-LAB + 2-C₁₃-LAB)

n.c= não calculado

Figura 61: Concentração de LABs Totais em amostras de músculo de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

Figura 62: Concentração de LABs Totais em amostras de pele de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

Figura 63: Concentração de LABs Totais em amostras de fígado de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

Figura 64: Concentração de LABs Totais em amostras de rim de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

Existe uma elevada variabilidade na concentração de LABs nos peixes estudados em Santos – São Vicente (Figura 65). Assim como em Cananéia essa elevada variabilidade de dados pode ser um padrão para LABs em estuários.

Figura 65: Concentração de LABs Totais nos 4 tecidos de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

Avaliou-se a distribuição dos LABs nos 4 tecidos deste estudos para verificar uma tendência no acúmulo (Figura 66). Em 60% das amostras a maior concentração de LABs foi detectada na pele, porém não houve diferenças significativas entre as concentrações detectadas entre pele e fígado. Nas amostras de rim e músculo estatisticamente também não são apresentadas diferenças.

Para verificar a correlação entre os lipídeos extraídos dos tecidos e as concentrações encontradas nas amostras foi realizada uma análise de correlação apresentada na Tabela 34.

Figura 66: Gráfico do tipo Box-Whiskers plots para os LABs Totais nos 4 tecidos de *Mugil curema* (n=18) no Sistema Estuarino de Santos - São Vicente e teste de Kruskal – Wallis.

Tabela 34: Correlações entre lipídeos e concentração de LABs nos 4 tecidos de *Mugil curema* estudados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

	Lipídeos Músculo	Lipídeos Pele	Lipídeos Fígado	Lipídeos Rim	LABs Rim	LABs Músculo	LABs Fígado	LABs Pele
Lipídeos Músculo	1,000							
Lipídeos Pele	0,613							
Lipídeos Fígado	0,559	0,616						
Lipídeos Rim	0,035	0,084	-0,005					
LABs Rim	-0,471	-0,430	-0,086	0,231				
LABs Músculo	0,702*	0,397	0,412	-0,135	-0,434			
LABs Fígado	0,426	0,294	0,546*	0,062	-0,020	0,676*		
LABs Pele	0,600	0,519*	0,575	0,023	-0,288	0,781*	0,856*	1,000

Dados com asterisco representam valores significativos.

Houve correlação moderada entre os lipídeos e concentrações de LABs nas amostras de pele e fígado e uma forte correlação nas amostras de músculo. Dessa forma existem evidências de que os lipídeos podem auxiliar no acúmulo de LABs nesses tecidos sendo que as porcentagens de lipídeos nos tecidos seguiram a seguinte ordem pele>fígado>músculo>rim.

As maiores concentrações de LABs foram encontradas na pele e no fígado. Como foi verificado que não existe diferença significativa entre esses tecidos e pode-se eleger um deles como indicador para avaliação da exposição desse organismo ao esgoto. Entretanto a pele seria o tecido mais indicado, conforme discutido para os peixes de Cananéia.

Avaliando-se os LABs como marcadores de exposição ao esgoto em organismos como peixes, eles se demonstraram eficientes para este tipo de confirmação. Trabalhos comprovam que os peixes possuem um sistema de enzimas metabolizadoras de xenobióticos (XME) altamente desenvolvido, localizado no citocromo P-450, capaz de metabolizar compostos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, secretando-os como metabólitos destes hidrocarbonetos ou os absorvendo pelo trato intestinal como formas conjugadas (COLLIER e VARANASI, 1991, BRITVIC et al. 1993, UPSHALL et al. 1993 e YU et al. 1995). A detecção dos LABs nos diversos tecidos estudados fornece indícios de que este tipo de composto permanece no organismo mesmo após os processos metabólicos dos peixes.

Em relação aos isômeros e homólogos de LABs analisados na pele dos peixes, 52% era constituído pelos isômeros de C₁₀, C₁₁ e C₁₂ que segundo Phillips et al., 2001 e Venkatesan et al. 2002, ficam mais solúveis em água do que associadas a partículas que se precipitam no sedimento marinho. Desta forma a pele pode absorver estes compostos o que pode explicar o aumento desta concentração neste tipo de tecido. As maiores concentrações foram dos isômeros C₁₃-LAB que podem se associar ao material orgânico sendo ingerido pelos organismos.

Em relação ao índice I/E o homólogo mais abundante neste estudo foi o C₁₃-LAB para todos os tecidos. Foi verificado se existiam diferenças estatísticas entre os valores calculados utilizando os homólogos C₁₂-LAB e C₁₃-LAB. Não houve diferenças significativas ($p > 0,05$) de forma que foi utilizado o índice baseado no homólogo C₁₂-LAB para comparação com outros trabalhos.

As médias do índice I/E para os tecidos estudados foram: $2,15 \pm 0,71$ (músculo), $2,05 \pm 0,38$ (pele), $1,03 \pm 0,23$ (fígado) e $0,74 \pm 0,31$ (rim). Phillips et al. (2001) analisando tecidos musculares de *Genyonemus lineatus* obteve valores de 0,72 a 3,55. Venkatesan et al. (2002) analisando tecidos de 3 espécies de peixes obteve valores para a razão I/E que variam de 0,51 a 0,92.

Observa-se através da Figura 67 que os índices I/E são maiores do que 1,0 para músculo e pele e menores quando foram analisados fígado e rim.

Esta variação na relação I/E é geralmente atribuída ao metabolismo de LABs no interior dos organismos e também a dieta alimentar de cada espécie (PHILLIPS et al. 2001 e SERRAZANETTI et al., 1997).

Pelos níveis observados da concentração de LABs nos tecidos estudados de *Mugil curema*, percebe-se que houve maior exposição do peixe ao esgoto neste estuário quando comparado com as concentrações encontradas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape.

Comparando as concentrações de LABs do presente estudo com outras regiões estudadas (Tabela 28), observa-se que os valores observados são similares a amostras coletadas em regiões de baixo, impactada e alto impacto antrópico.

Figura 67: Índice de biodegradabilidade (I/E) para amostras de tecidos de *Mugil curema* do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Com o objetivo de verificar se existe diferenças entre os organismos coletados em Cananéia e Santos foi realizada uma análise não paramétrica de Kruskal - Wallis. Em primeira análise, foram utilizados os dados das concentrações de LABs em peso seco.

Primeiro foram verificadas se existiam diferenças entre os machos e fêmeas de cada local, e não houveram diferenças significativas, dessa forma os dados foram agrupados para verificar as diferenças entre cada tecido estudado em Santos e Cananéia.

A análise estatística forneceu os seguintes valores para p: 0,936 (músculo), 0,007 (pele), 0,0031 (fígado) e 0,0001 (rim). Com estes resultados pode-se afirmar que com exceção do músculo, existem diferenças significativas entre as concentrações de LABs encontradas em Santos e em Cananéia.

Uma segunda análise foi realizada utilizando agora as concentração de LABs em peso lipídico. Novamente não houve diferenças significativas entre machos e fêmeas.

Foi verificada novamente se existia diferenças significativas entre as amostras de peixes de Santos e Cananéia: 0,0306 (músculo), 0,0302 (pele), 0,0001 (fígado) e 0,00001 (rim). Observa-se que quando foi levado em conta os lipídeos extraídos, as diferenças entre locais foram significativamente diferentes.

O que pode ser concluído a partir dessa análise estatística é que machos e fêmeas acumulam LABs da mesma forma. Além disso, os LABs puderam comprovar a sua eficiência como marcadores moleculares, pois puderam diferenciar 2 áreas com introduções antrópicas bem diferenciadas.

Mesmo os peixes tendo capacidade natatória, a análise de LABs pode comprovar que seus tecidos refletem o que pode estar acontecendo no ambiente ao seu redor, ou seja é um indicador da “saúde” do ambiente, seja em ambientes mais impactados ou menos, pode-se verificar que este marcador responde bem a esses efeitos.

6.4 Análise comparativa entre matrizes diferentes

Após a análise de todas as matrizes, será apresentada nessa seção uma visão geral de todos os resultados. As Tabelas 35 e 36 apresentam a soma das concentrações de LABs (em peso seco) de seus homólogos e isômeros de todas as matrizes analisadas no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Na Tabela 37 e Tabela 38 temos os dados da proporção relativa de soma de homólogos e isômeros em relação ao total de LABs para cada matriz analisada.

A Figura 68 e Figura 69 apresentam as proporções relativas da soma de isômeros para cada homólogo de LABs. As 3 matrizes estudadas estão representadas nas figuras, exceto quando a concentração de LABs estave abaixo do limite de detecção do método. Para peixes, foram escolhidos os tecidos de pele e músculo, pois estatisticamente não são significativamente diferentes. Como pele e fígado não possuem diferenças significativas foi optado por um só tecido, e como músculo e rim possuem boa correlação foi também optado por um só tecido nesta análise comparativa de proporções relativas.

Na Figura 70 e Figura 71 estão representadas as proporções relativas da soma de cada isômeros dependendo da posição do anel benzênico na cadeia alquílica. Sutton e Calder (1975) e Sherblom et al. (1992) sugerem que a solubilidade dos LABs varia de acordo com a quantidade de carbonos e posição do anel benzênico na cadeia alquílica: cadeias alquílicas maiores apresentam menor solubilidade e quanto mais interno for o anel benzênico na cadeia, menor a solubilidade do composto.

Bruggeman (1982) evidenciou que pequenas diferenças na hidrofobicidade dos compostos podem determinar diferentes taxas de adsorção e acumulação, evidenciadas também pelo trabalho de Murray et al. (1991) que estudou os fatores de bioconcentração de LABs. Nesse trabalho, esses autores, constataram que os moluscos bivalves estudados acumulavam LABs da fase aquosa onde os LABs estavam dissolvidos, sendo que em proporção relativa a ordem era $C_{10} > C_{11} > C_{12}$.

Tabela 35: Resultados Gerais de LABs (ng g⁻¹) para 3 matrizes no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape.

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros						ΣLABs
		ΣC ₁₀ -LAB	ΣC ₁₁ -LAB	ΣC ₁₂ -LAB	ΣC ₁₃ -LAB	Σ 7C _n LAB	Σ 6C _n LAB	Σ 5C _n LAB	Σ 4C _n LAB	Σ 3C _n LAB	Σ 2C _n LAB	
Sedimento	Canal	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	Base	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	Ilha Comprida	<LDM	4,95	9,00	9,36	2,65	4,74	5,17	4,38	2,19	6,60	25,7
	Paimatos	<LDM	3,69	8,33	8,68	1,32	3,13	4,47	3,95	2,22	6,67	21,8
	Maria Rodrigues	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	Barra 1	<LDM	4,71	5,21	3,11	0,78	2,20	2,71	2,23	0,86	4,25	13,0
	Barra 2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	Barra 3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	Rio Olaria (Cabeceira)	1,94	16,7	25,6	36,3	7,69	19,6	22,4	12,8	6,4	11,7	80,6
	Rio Olaria (Meio)	1,96	16,1	22,9	30,9	5,81	15,4	19,5	11,9	6,78	12,4	71,9
Ostra (n=20) (Crassostrea brasiliana)	Rio Olaria (foz)	<LDM	5,76	8,09	11,22	2,23	6,11	7,00	4,92	<LDM	4,81	25,1
	Base1	9,08	39,6	32,7	44,0	13,3	42,3	26,2	11,9	4,92	27,0	126
	Base2	22,9	57,1	47,1	61,7	14,9	51,6	48,1	23,0	16,3	35,0	189
	Olaria (foz)	28,3	81,0	98,0	157	46,5	119,3	84,7	41,1	24,9	47,6	364
	Olaria (meio)	330	588	459	471	172	637	586	244	117	92,6	1849
	Paimatos	49,3	139	113	82,6	15,2	105	136	58,1	24,1	45,3	383
	M.Rodrigues	5,91	21,4	28,4	34,4	5,33	17,3	19,8	12,8	8,87	25,9	90,1
Peixe (n=13) (Mugil curema Valenciennes, 1836)	Músculo	4,82	12,2	15,0	32,8	4,95	9,83	14,6	10,7	8,14	16,6	64,8
	Pele	8,64	28,1	40,8	46,4	7,17	19,1	26,6	21,1	17,3	32,8	124
	Fígado	10,0	36,7	51,4	66,1	9,60	25,3	36,1	29,0	24,3	40,0	164
	Rim	0,17	0,95	2,28	5,73	0,79	1,20	1,88	1,27	0,65	3,35	9,13

sendo que na soma dos homólogos: $\bar{n}$ pode variar de 10 a 14

LDM: Limite de Detecção do Método

Tabela 36: Resultados Gerais de LABs (ng g⁻¹) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros						ΣLABs
		ΣC ₁₀ -LAB	ΣC ₁₁ -LAB	ΣC ₁₂ -LAB	ΣC ₁₃ -LAB	Σ 7C _n LAB	Σ 6C _n LAB	Σ 5C _n LAB	Σ 4C _n LAB	Σ 3C _n LAB	Σ 2C _n LAB	
Sedimento	Ferry	5,32	18,3	26,6	18,6	4,24	18,3	21,7	13,0	3,49	8,11	68,9
	Rio Sta Cruz	<LDM	6,53	10,4	9,6	2,91	9,65	7,76	2,61	<LDM	3,54	26,5
	Rio Icanhema	2,72	23,0	52,2	50,2	14,7	50,0	41,0	12,8	3,63	5,97	128
	Rio Sto Amaro	19,9	98,8	191	237	58,6	172	168	84,8	29,6	33,8	547
	Rio Pouca Saude	13,2	47,4	72,9	85,5	20,4	62,6	71,3	39,0	13,3	12,4	219
	Vic. Carvalho	<LDM	5,68	9,93	11,7	3,42	9,75	9,25	4,91	<LDM	<LDM	27,3
	Barnabe	132	306	392	404	98,8	328	440	253	82,4	31,1	1234
	Bagres	2,16	9,26	10,6	14,5	4,17	11,8	13,7	5,96	<LDM	0,92	36,6
	Cosipa	<LDM	5,50	6,58	8,03	2,79	8,08	7,74	1,50	<LDM	<LDM	20,1
	Alemoa	8,13	29,3	44,0	49,6	12,8	39,0	45,3	24,6	6,55	2,88	131
	Pompeba	<LDM	14,4	25,4	53,6	14,3	27,0	21,1	10,9	5,9	14,2	93,4
	Rio Branco	8,45	39,2	71,5	102	24,3	60,7	67,0	37,1	14,7	17,1	221
	Rio Mariana	<LDM	0,86	3,12	2,68	1,34	3,11	2,21	<LDM	<LDM	<LDM	6,66
	Pte Barreiros	3,89	25,4	50,9	98,4	26,8	58,1	56,7	25,7	7,21	4,01	179
	Ilha Porchat	6,71	29,9	65,3	112,4	28,7	64,3	66,3	35,9	12,7	6,44	214

sendo que na soma dos homólogos: n pode variar de 10 a 14

LDM: Limite de Detecção do Método

Tabela 36 (continuação): Resultados Gerais de LABs (ng g⁻¹) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros						ΣLABs
		ΣC ₁₀ -LAB	ΣC ₁₁ -LAB	ΣC ₁₂ -LAB	ΣC ₁₃ -LAB	Σ 7C _n LAB	Σ 6C _n LAB	Σ 5C _n LAB	Σ 4C _n LAB	Σ 3C _n LAB	Σ 2C _n LAB	
Mexilhão (n=30) (<i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i>)	Congavo	62,8	202	305	368	98,6	270	325	132	50,8	61,1	938
	Ferry	45,8	131	132	127	37,5	155	142	55,0	17,8	28,4	436
	Vic.Carvalho	6,06	22,2	33,1	48,4	9,84	31,1	28,8	10,7	5,12	24,3	110
	Barnabe	3848	13565	16932	16150	3695	15552	17721	9339	2605	1582	50495
	Bagres	151	417	329	230	55,4	349	426	180	51,3	64,4	1127
	Cosipa	18,1	65,9	112	153	33,7	99,6	98,0	52,3	24,0	41,3	349
	Alemoa	13,3	63,6	128	141	29,5	101	96,9	53,9	21,3	42,9	345
	Pompeba	817	1265	799	458	105	931	1496	515	155	137	3339
	Barreiros	37,6	125	210	167	38,7	166	147	83,4	32,9	72,3	540
	Porchat	31,0	155	315	243	45,1	172	165	95,4	66,4	200	744
	Urubu.	11,6	74,2	148	123	32,3	115	90,4	42,9	21,8	55,1	357
Peixe (n=18) (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836)	Músculo	8,29	22,1	29,4	35,2	7,72	26,1	27,4	14,8	7,33	11,6	95,0
	Pele	18,6	77,3	132	2111	48,4	125	126	66,9	29,7	42,6	438
	Fígado	15,2	49,1	72,2	138	17,8	50,1	63,7	39,1	44,3	59,0	274
	Rim	<LDM	18,6	22,1	20,0	3,00	12,1	12,8	10,0	8,31	14,6	60,7

sendo que na soma dos homólogos: n pode variar de 10 a 14

LDM: Limite de Detecção do Método

Tabela 37: Resultados Gerais de LABs (proporção relativa) para 3 matrizes no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros					
		ΣC_{10} -LAB	ΣC_{11} -LAB	ΣC_{12} -LAB	ΣC_{13} -LAB	$\Sigma 7CnLAB$	$\Sigma 6CnLAB$	$\Sigma 5CnLAB$	$\Sigma 4CnLAB$	$\Sigma 3CnLAB$	$\Sigma 2CnLAB$
Sedimento	Canal	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Base	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Ilha Comprida	n.c	0,19	0,35	0,45	0,10	0,18	0,20	0,17	0,09	0,26
	Paimatos	n.c	0,17	0,38	0,45	0,06	0,14	0,21	0,18	0,10	0,31
	Maria Rodrigues	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Barra 1	n.c	0,36	0,40	0,24	0,06	0,17	0,21	0,17	0,07	0,33
	Barra 2	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Barra 3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
	Rio Olaria (Cabeceira)	0,02	0,21	0,32	0,45	0,10	0,24	0,28	0,16	0,08	0,15
	Rio Olaria (Meio)	0,03	0,22	0,32	0,43	0,08	0,21	0,27	0,17	0,09	0,17
Ostra (n=20) (<i>Crassostrea brasiliana</i>)	Rio Olaria (foz)	n.c	0,23	0,32	0,45	0,09	0,24	0,28	0,20	0,00	0,19
	Base1	0,07	0,32	0,26	0,35	0,11	0,34	0,21	0,10	0,04	0,21
	Base2	0,12	0,30	0,25	0,33	0,08	0,27	0,25	0,12	0,09	0,19
	Olaria (foz)	0,08	0,22	0,27	0,43	0,13	0,33	0,23	0,11	0,07	0,13
	Olaria (meio)	0,18	0,32	0,25	0,25	0,09	0,34	0,32	0,13	0,06	0,05
	Paimatos	0,13	0,36	0,29	0,22	0,04	0,27	0,35	0,15	0,06	0,12
	M.Rodrigues	0,07	0,24	0,31	0,38	0,06	0,19	0,22	0,14	0,10	0,29
Peixe (n=13) (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836)	Músculo	0,07	0,19	0,23	0,51	0,08	0,15	0,23	0,16	0,12	0,26
	Pele	0,07	0,22	0,32	0,39	0,06	0,15	0,22	0,17	0,14	0,27
	Fígado	0,07	0,23	0,32	0,39	0,06	0,15	0,22	0,18	0,15	0,24
	Rim	0,01	0,11	0,24	0,64	0,09	0,13	0,21	0,14	0,07	0,37

n.c: não calculado

Tabela 38: Resultados Gerais de LABs (proporção relativa) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros					
		ΣC_{10} -LAB	ΣC_{11} -LAB	ΣC_{12} -LAB	ΣC_{13} -LAB	$\Sigma 7CnLAB$	$\Sigma 6CnLAB$	$\Sigma 5CnLAB$	$\Sigma 4CnLAB$	$\Sigma 3CnLAB$	$\Sigma 2CnLAB$
Sedimento	Ferry	0,08	0,27	0,39	0,27	0,06	0,27	0,32	0,19	0,05	0,12
	Rio Sta Cruz	0,00	0,25	0,39	0,36	0,11	0,36	0,29	0,10	0,00	0,13
	Rio Icanhema	0,02	0,18	0,41	0,39	0,11	0,39	0,32	0,10	0,03	0,05
	Rio Sto Amaro	0,04	0,18	0,35	0,43	0,11	0,31	0,31	0,16	0,05	0,06
	Rio Pouca Saude	0,06	0,22	0,33	0,39	0,09	0,29	0,33	0,18	0,06	0,06
	Vic. Carvalho	0,00	0,21	0,36	0,43	0,13	0,36	0,34	0,18	0,00	0,00
	Barnabe	0,11	0,25	0,32	0,33	0,08	0,27	0,36	0,21	0,07	0,03
	Bagres	0,06	0,25	0,29	0,40	0,11	0,32	0,37	0,16	0,00	0,03
	Cosipa	0,00	0,27	0,33	0,40	0,14	0,40	0,38	0,07	0,00	0,00
	Alemoa	0,06	0,22	0,34	0,38	0,10	0,30	0,35	0,19	0,05	0,02
	Pompeba	0,00	0,15	0,27	0,57	0,15	0,29	0,23	0,12	0,06	0,15
	Rio Branco	0,04	0,18	0,32	0,46	0,11	0,27	0,30	0,17	0,07	0,08
	Rio Mariana	0,00	0,13	0,47	0,40	0,20	0,47	0,33	0,00	0,00	0,00
	Pte Barreiros	0,02	0,14	0,28	0,55	0,15	0,33	0,32	0,14	0,04	0,02
	Ilha Porchat	0,03	0,14	0,30	0,52	0,13	0,30	0,31	0,17	0,06	0,03

Tabela 38 (continuação): Resultados Gerais de LABs (proporção relativa) para análise de 3 matrizes no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Matriz	Estação	Homólogos				Isômeros					
		ΣC_{10} -LAB	ΣC_{11} -LAB	ΣC_{12} -LAB	ΣC_{13} -LAB	$\Sigma 7CnLAB$	$\Sigma 6CnLAB$	$\Sigma 5CnLAB$	$\Sigma 4CnLAB$	$\Sigma 3CnLAB$	$\Sigma 2CnLAB$
Mexilhão (n=30) (<i>Mytella charruana</i> e <i>guyanensis</i>)	Congavo	0,07	0,22	0,33	0,39	0,11	0,29	0,35	0,14	0,05	0,07
	Ferry	0,11	0,30	0,30	0,29	0,09	0,36	0,33	0,13	0,04	0,07
	Vic.Carvalho	0,06	0,20	0,30	0,44	0,09	0,28	0,26	0,10	0,05	0,22
	Barnabe	0,08	0,27	0,34	0,32	0,07	0,31	0,35	0,18	0,05	0,03
	Bagres	0,13	0,37	0,29	0,20	0,05	0,31	0,38	0,16	0,05	0,06
	Cosipa	0,05	0,19	0,32	0,44	0,10	0,29	0,28	0,15	0,07	0,12
	Alemoa	0,04	0,18	0,37	0,41	0,09	0,29	0,28	0,16	0,06	0,12
	Pompeba	0,24	0,38	0,24	0,14	0,03	0,28	0,45	0,15	0,05	0,04
	Barreiros	0,07	0,23	0,39	0,31	0,07	0,31	0,27	0,15	0,06	0,13
	Porchat	0,04	0,21	0,42	0,33	0,06	0,23	0,22	0,13	0,09	0,27
	Urubu.	0,03	0,21	0,42	0,34	0,09	0,32	0,25	0,12	0,06	0,15
Peixe (n=18) (<i>Mugil curema</i> Valenciennes, 1836)	Músculo	0,09	0,21	0,27	0,43	0,09	0,25	0,26	0,17	0,08	0,16
	Pele	0,05	0,18	0,29	0,48	0,11	0,27	0,28	0,15	0,07	0,13
	Fígado	0,05	0,17	0,26	0,52	0,07	0,17	0,23	0,14	0,17	0,22
	Rim	0,00	0,26	0,33	0,41	0,04	0,15	0,16	0,13	0,11	0,22

Figura 68: Proporção relativa de homólogos de LABs nas 3 matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape

Figura 69: Proporção relativa de homólogos de LABs nas 3 matrizes estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Figura 70: Proporção relativa da soma dos isômeros de LABs em função da posição do anel benzênico na cadeia alquílica nas 3 matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape

Figura 71: Proporção relativa da soma dos isômeros de LABs em função da posição do anel benzênico na cadeia alquílica nas 3 matrizes estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente

Em relação às matrizes estudadas em Cananéia, as ostras coletadas próximas a malha urbana de Cananéia (Base, Olaria Cabeceira, Olaria Meio e Olaria Foz) possuem proporções relativas variáveis de LABs. No Rio Olaria (foz) e na Base do IO-USP (base), as amostras possuem maior concentração de LABs com 13 carbonos (C_{13}) que pode estar associado ao material particulado, enquanto que no Rio Olaria (meio) as maiores concentrações foram de C_{11} que pode estar associado a fase aquosa (MURRAY et al., 1991).

As ostras da Ilha de Paimatos exibem perfil semelhante ao rio Olaria (meio), com o decréscimo das proporções relativas de $C_{13} < C_{12} < C_{11}$, indicando que as ostras desse local têm absorvido os LABs com cadeias menores, apesar de serem mais suscetíveis a biodegradação, essas moléculas também são mais solúveis em água. Também ocorre o processo de dessulfonação microbiológica de LAS que poderia explicar os níveis de LAB observados em algumas regiões onde não existem fontes aparentes de introdução de esgotos (CONNEL et al. 1998).

No Rio do Maria Rodrigues não houve presença de LABs no sedimento, porém as amostras de ostras apresentaram proporções relativas de LABs, embora seja a estação amostral com a menor concentração de LABs deste estudo nessa região. Conforme já descrito para a Ilha de Paimatos, pode estar ocorrendo um transporte de LAS pelo Canal vindo das regiões mais urbanizadas de Cananéia que sofrem dessulfonação e acabam por atingir essas regiões mais remotas.

O que se observa em peixes e sedimento é a proporção relativa seguindo a seguinte ordem $C_{13} > C_{12} > C_{11}$. Estudos realizados por Murray et al. (1991) observaram que as concentrações dos homólogos com maior quantidade de carbono estava correlacionada com a quantidade de LABs encontrada em amostras de material particulado.

Como os peixes dessa espécie se alimentam no fundo marinho (CERGOLE, 1986 e DEUS et al., 2007), esse aumento na concentração e homólogos maiores pode estar relacionado com a concentração encontrada nos sedimentos.

Em relação as amostras de Santos (Figura 69), os mexilhões parecem indicar uma tendência em relação a absorção de LABs: as amostras do Ferry Boat, Ilha dos Bagres, Ponte dos Barreiros e Ilha Porchat foram coletadas em substratos fixos como pontes e pilastras. Nestes locais os homólogos C_{13} não aparecem em maior proporção, o que pode estar relacionado com a alimentação baseada na zona entre-marés, com a entrada da maré, os LABs dissolvidos (de menor cadeia alquílica) acabam sendo filtrados pelos organismos.

Os pontos Vicente de Carvalho, Ilha Barnabé, Canal da Cosipa, Alemoa e Pompeba já apresentam um perfil diferente com incorporação em maior proporção dos homólogos C_{13} , que podem estar associados ao material particulado. Esses organismos foram coletados na superfície d'água formando colônias entrelaçadas e segundo pescadores locais esses mexilhões são denominados “mariscos de penca”.

As Figura 70 e Figura 71 trazem os dados dos isômeros de LABs para as 2 regiões deste estudo. Em relação a proporção relativa da soma dos isômeros, o aumento ou diminuição na concentração de um isômero pode estar relacionado com a interação entre bactérias seletivas que degradam os isômeros de LABs mais próximo do final da cadeia alquílica (BAYONA et al., 1986).

Segundo Murray et al. (1991) os moluscos bivalves como mexilhões apresentam enzimas que poderiam degradar os LABs no interior do organismo, porém a atividade dessas enzimas é extremamente baixa e provavelmente a mistura de LABs no interior do mexilhão não se modificaria.

Os gráficos expostos na Figura 70 e Figura 71 indicam que em todas as matrizes, existe uma tendência em acumular isômeros com o grupo fenil nas posições 4, 5 ($4C_n$ -LAB e $5C_n$ -LAB, sendo $n= 10$ a 14). Observa-se também que os LABs com os grupos fenil nas posições 6 e 7 aparecem em menor quantidade.

Como já discutido, as bactérias conseguem degradar mais facilmente as moléculas cujo grupo fenil esteja mais próximo ao fim da cadeia, assim seria de se esperar que os isômeros com anéis benzênicos nas posições 6 e 7 fossem proporcionalmente maiores que os isômeros da posições, 2, 3, 4. Existe uma

hipótese que poderia explicar esse fato que seria o despejo recente de esgoto no local de coleta que aumentaria os isômeros 2, 3 e 4.

Bayona et al. (1986) propõem que existem bactérias seletivas em relação aos isômeros, tendo preferência por isômeros cujo anel benzênico esteja nas posições 2,3 e 4, porém nas amostras ambientais estudadas essa tendência não foi observada.

Essas tendências de acumular mais isômeros, 4, 5 e degradar mais 6 e 7 podem gerar novos estudos para verificar que fator ambiental poderia estar acarretando esse tipo de resultados.

A Figura 72 avalia a concentração de cada matriz estudada em Cananéia. Observa-se que segundo a análise de Kruskal – Wallis nas amostras de pele e fígado não existem diferenças significativas, nas demais amostras as diferenças são significativas.

A análise de ostras proporcionou as maiores concentrações encontradas entre as 3 matrizes.

Figura 72: Gráfico de Box- Whisker plots e correlações de Kruskal-Wallis para as matrizes estudadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia - Iguape

Em Santos (Figura 73) a variação já não foi tão significativa, exceto para os mexilhões da Ilha Barnabé. As análises estatísticas de pele e fígado e músculo e rins não apresentaram variações significativas.

Figura 73: Gráfico de Box-Whiskers plots e correlações de Kruskal-Wallis para as matrizes estudadas no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

7. CONCLUSÕES

O estudo de LABs em sedimentos, moluscos bivalves e peixes do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape e do Sistema Estuarino de Santos-São Vicente mostrou que estes compostos são bons marcadores e podem refletir o grau de introdução de esgotos em regiões com baixa ou alta interferência antrópica.

As amostras de sedimento dos dois sistemas estuarinos estudados possuem alta correlação entre a %COT e %silte+argila (porção de sedimento fino), porém não existem correlações entre as concentrações de LABs, a granulometria e %COT. O que pode estar influenciando na variação de LABs é a distância em relação a fonte de introdução de esgoto.

As amostras de sedimento analisadas em ambos os sistemas estuarinos indicam que existe a disponibilidade de LABs no ambiente de acordo com o nível de antropização. Entretanto, foi possível verificar uma maior introdução de esgotos no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente comprovado pelos maiores níveis de LABs neste ambiente.

As taxas de degradação microbiana dos LABs em sedimentos de Cananéia – Iguape foram menores que em Santos – São Vicente, possivelmente causadas pela maior quantidade de organismos aeróbicos em Santos – São Vicente que favorecem a degradação de compostos orgânicos.

Em relação aos LABs individuais em sedimentos dos dois estuários, as maiores concentrações foram de LABs com treze átomos de carbono na cadeia alquílica que possuem menor solubilidade em água e maior afinidade pela matéria orgânica.

Os moluscos bivalves analisados (mexilhões e ostras), também refletiram os perfis de introdução de esgotos em diferentes ambientes. As ostras analisadas no Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape puderam indicar o grau de introdução de esgoto na malha urbana da cidade e mesmo em locais distantes da fonte, pode ser observada a exposição da ostra ao esgoto. Os mexilhões analisados no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente apresentaram valores superiores aos encontrados em Cananéia – Iguape por ser uma região mais densamente povoada e com diversas fontes de introdução de LABs.

Novamente em relação aos LABs individuais, as maiores concentrações de LABs foram de homólogos com 13 átomos de carbonos, que por serem mais hidrofóbicos pode se agregar ao material particulado e ser absorvido pelos moluscos bivalves.

A alta concentração de LABs em amostras da Ilha Barnabé no Sistema Estuarino Santos – São Vicente também pode estar associada a introdução de petróleo bruto ou degradado, que pode conter LABs em sua composição, oriundo de reservatórios próximos a este ponto de coleta.

Os estudos para a avaliação de duas áreas com diferentes níveis de antropização indicam que em peixes da espécie *Mugil curema* Valenciennes, 1838 (parati), as amostras coletadas no Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape em média possuem menor concentração de LABs em todos os tecidos estudados (muscular, tegumentar, hepático e renal) quando comparadas com o Sistema Estuarino de Santos - São Vicente.

O perfil da variabilidade de LABs dos tecidos de peixes em ambos os sistemas estuarinos foi similar e as maiores concentrações de LABs foram encontradas no fígado ou na pele. Por esses motivos esses dois tecidos podem ser propostos com indicadores ideais para avaliação da exposição desse organismo ao esgoto. Entretanto a pele seria o tecido mais indicado, já que pode ser mais facilmente removida, apresenta maior porcentagem de lipídeos, e se apresenta com maior quantidade de tecido por organismo, que pode ser analisado individualmente não necessitando amostras compostas.

O acúmulo de LABs no parati foi associado a dieta alimentar desses organismos que se alimentam na região bentônica, local onde este tipo de composto está mais disponível.

Em geral a quantidade de lipídeos esteve correlacionada com a concentração de LABs nos tecidos estudados, sendo um fator a ser considerado quando da análise de compostos orgânicos em peixes.

Os LABs demonstraram ser uma ferramenta importante na avaliação de exposição de esgoto em organismos que possuem o sistema enzimático desenvolvido e que conseguem metabolizar xenobiontes, pois ao mesmo tempo em que os LABs foram detectados, eles também foram distribuídos em diversos tecidos que puderam avaliar o grau de exposição do peixe ao esgoto.

Apesar da capacidade natatória dos peixes deste estudo, a análise de LABs pôde comprovar que seus tecidos refletem o que pode estar acontecendo no ambiente ao seu redor, ou seja é um indicador da “saúde” do ambiente seja em ambientes com alto ou baixo grau de introdução de esgotos..

O estudo da interação entre estas três matrizes forneceu uma visão geral do que pode estar ocorrendo no ambiente quanto a introdução de esgoto e a acumulação diferenciada de LABs.

A relação entre isômeros internos e externos (I/E) para as três matrizes pode ser avaliada não só para os isômeros propostos pela literatura (n-C₁₂-LAB) como também para isômeros de n-C₁₃-LAB, pois neste estudo foi verificado que ambos tem uma alta correlação.

Através deste estudo foi possível estabelecer parâmetros de comparação que poderão auxiliar em trabalhos futuros ao verifica-se o nível de exposição ao esgoto para cada matriz analisada uma vez que são escassos os dados de LABs principalmente em matrizes biológicas.

8. REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M. S. **Avaliação da qualidade de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil**. 2002. 260 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

ABESSA, D. M. S.; CARR, R. S.; RACHID, B. R. F.; SOUSA, E. C. P. M.; HORTELANI, M. A.; SARKIS, J. E. Influence of a brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 875-885, 2005.

AGEM. Agência Metropolitana da Baixada Santista. Relatórios técnicos sobre monitoramento de áreas de habitação desconforme. Relatórios finais: Guarujá, Santos e São Vicente. 2011. Disponível em: <http://www.agem.sp.gov.br/projetos_primahd.htm>. Acesso em: 10 out. 2011.

AGUIRRE, A.; GALLARDO-CABELLO, M. Reproduction of *Mugil cephalus* and *M. curema* (Pisces: Mugilidae) from a coastal lagoon in the Gulf of Mexico. **Bulletin of Marine Science**, v. 75, n. 1, p. 37-49, 2004

ALBAIGES, J.; FARRAN, A.; SOLER, M.; GALLIFA, A.; MARTIN, P. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes. **Marine Environmental Research**, v. 22, n. 1, p. 1-18, 1987.

AL-YOUSUF, M. H.; EL-SHAHAWII, M. S.; AL-GHAIS, S. M. Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. **Science of the Total Environment**, v. 256, n. 2/3, p. 87-94, 2000.

American Public Health Association (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**: Section 9060. **Samples**. 2005. Disponível em: <<http://www.standardmethods.org>>. Acesso em: 11 fev. 2011.

ANDRES, S.; RIBEYRE, F.; TOURENCQ, J. N.; BOUDOU, A. Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (Lot River, France). **Science Total Environmental**, v. 248, n. 1, p. 11-25, 2000.

AZEVEDO, J. S. **Biomarcadores de contaminação ambiental em *Cathorops spixii* nos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, São Paulo, Brasil**. 2008. 218 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

BARBOSA, A. C. R. A. **Avaliação da biodisponibilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) na Baía de Santos através de metabólitos biliares**. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

BARCELLOS, R. L. **Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual nos sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape(SP)**. 2005. 2 v. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

BARCENA, A. An overview of the oceans in Agenda 21 of the 1992 United Nations Conference of Environment and Development. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, n. 1-4, p. 107-11, 1992

BARRERA-ALBA, J. J.; GIANESELLA, S. M. F.; MOSER, G. A. O.; SALDANHA-CORREA, F. M. P.; RICCI, F. P.; TOMA, A. E. F. Antropogenic eutrophication processes in a well preserved subtropical estuary. In: TUBIELEWICZ, A. **Living marine resources and coastal habitats**. Gdansk: Coastal Zone Conference Press, 2006 p. 91-98.

BARTLET, P. D. Degradation of coprostanol in a experimental system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 1, p. 27-29, 1987.

BAINY, A. C. D.; ALMEIDA, E. A.; MULLER, I. C.; VENTURA, E. C.; MEDEIROS, I. D. Biochemical responses in farmed mussel *Perna perna* transplanted to contaminated sites on Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 50, n. 1-5, p. 411-416, 2000.

BAY, S. M.; ZENG, E. Y.; LORENSON, T. D.; TRAN, K.; ALEXANDER, C. Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay, California. **Marine Environmental Research**, v. 56, n. 2, p. 255-276, 2003.

BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J.; SOLANAS, A. M.; GRIFOLL, M. Selective aerobic degradation of linear alkybenznes by pure microbial cultures. **Chemosphere**, v. 15, n. 15, p. 595-598, 1986.

BEEBY, A. What do sentinels stand for? **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 285-298, 2001.

BERNA, J. L.; CAVALLI, L.; RENTA, C. A life-cycle inventory for the production of linear alkylbenzene sulphonates in Europe. **Tenside Surfactant, Detergents**, v. 32, n. 2, p. 122-127, 1995.

BIACHI, T. S. **Biogeochemistry of estuaries**. New York: Oxford University Press, 2007. 706 p.

BICEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOUNG, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediment of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1784-1832, 2006.

BINETTI, R.; ATTÍAS, L.; DI MARZIO, G.; CALCINAI, D.; CAVALLI, L. Environmental risk assessment of linear alkyl benzene, an intermediate for

the detergency industry. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 10, n. 2, p. 153-172, 2000.

BOCK, K. J.; STACHE, H. Surfactants. In: HUTZINGER, O. (Ed.). **The handbook of environmental chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1982. v. 3, p. 163-197.

BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1335-1351, 2000.

BOFFI, A. V. **Moluscos brasileiros de interesse médico e econômico**. São Paulo: Hucitec, 1979.

BOND, C. E. **Biology of fishes**. Saunders College Publishing, 514 p. 1979.

BONNER, T. **Identification and information for Texas fish**. Disponível em: < <http://www.bio.txstate.edu/~tbonner/txfishes/mugil%20curema.htm>>. Acesso em jun 2011.

BONETTI, C. **Foraminíferos como bioindicadores do gradiente de estresse ecológico em ambientes costeiros poluídos. Estudo aplicado ao Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (SP, Brasil)**. 2000. 229 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

BOSQUILHA, G. E. **Estudo da distribuição de surfactantes aniônicos e de polifosfatos no Sistema Estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (SP, Brasil) e avaliação das metodologias aplicadas**. 2002. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Macro diagnóstico da zona costeira e marinha do Brasil**. Brasília: MMA, 2008. 242 p.

BRITVIC, S.; LUCI, D.; KURELEC, B. Bile fluorescence and some early biological effects in fish as indicators of pollution by xenobiotics. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 12, n. 4, p. 765-773, 1993.

BROWNAWELL, B. J.; FARRINGTON, J. W. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 157-169, 1986.

BRUGGEMAN, W. A. Hydrophobic interactions in the aquatic environment. In: **The book of environmental chemistry**, v. 2B, p. 83-102, 1982.

BURGUESS, M. R.; SCOTT, K. J. The significance of in place contaminated marine sediments on the water column: process and effects. In: Burton, Jr., A.G. (Ed.) **Sediment toxicity assessment**. Boca Raton: Lewis. cap. 7, p. 129-165, 1992.

CAJARAVILLE, M. P.; BEBIANNO, M. J.; BLASCO, J.; PORTE, C.; SARASQUETE, C.; VIARENGO, A. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach. **Science of the Total Environment**, v. 247, p. 295-311, 2000.

CALISTO, V.; ESTEVES, V. I. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1257-1274, 2009.

CAMPOS-GARCIA, J.; ESTEVE, A.; VAZQUEZ-DUHALT, R.; RAMOS, J. L.; SOBEÓN-CHÁVEZ, G. The branched-chain dodecylbenzene sulfonate degradation pathway of *Pseudomonas aeruginosa* W51D involves a novel route for degradation of the surfactant lateral alkyl chain. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 8, p. 3730-3734, 1999.

CERGOLE, M. C. **Aspectos sobre a biologia de *Mugil Curema Valenciennes*, 1836 (pisces, mugilidae) no estuário de São Vicente,**

S.P. 1986. 272 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

CESAR, A.; CHOUERI, R. B; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; ABESSA, D. M. S.; DELVALLS, T. A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 429–435, 2007.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Resíduos sólidos gerados no Porto de Santos**. São Paulo: CETESB, 1979. (Relatório Técnico).

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Síntese sobre poluição na Baixada Santista**. São Paulo: CETESB, 1990. (Relatório Técnico).

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de ar no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2000. (Relatório Técnico).

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2002.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Emissários Submarinos: projeto, avaliação de impacto ambiental e monitoramento**. São Paulo: CETESB, 2007.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**. Disponível em: <http: www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 20 abr. 2011.

CHEUNG, C. C. C.; ZHENG, G. J.; LI, A. M. Y.; RICHARDSON, B. J.; LAM, P. K. S. Relationships between tissue concentrations of polycyclic aromatic

hydrocarbons and antioxidative responses of marine mussels, *Perna viridis*. **Aquatic Toxicology**, v. 52, n. 3/4, p. 189-203, 2001.

CHEUNG, C. C. C.; ZHENG, G. J.; LAM, P. K. S.; RICHARDSON, B. J. Relationships between tissue concentrations of chlorinated hydrocarbons (polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides) and antioxidative responses of marine mussels, *Perna viridis*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1-12, p. 181-191, 2002.

CHEUNG, K. C.; LEUNG, K. Y.; KONG, K. Y.; WONG, M. H. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment. **Chemosphere**, v. 66, n. 3, p.460-468, 2007.

CONNEL, D. W.; WU, R. S. S.; RICHARDSON, B. J.; LEUNG, K.; LAM, P. S. K.; CONNEL, P. A. Fate and risk evaluation of persistent organic contaminants and related compounds in Victoria Harbor, Hong Kong. **Chemosphere**, v. 36, n. 9, p. 2019-2030, 1998.

COLLIER, T. K.; JOHNSON, L. L.; STEHR, C. M.; MYERS, M. S.; STEIN, J. A. Comprehensive assessment of the impacts of contaminants on fish from an urban waterway. **Marine Environmental Research**, v. 46, n. 1-5, p. 243-247, 1998.

COLLIER, T. K.; VARANASI, U. Hepatic activities of xenobiotic metabolizing enzymes and biliary levels of xenobiotics in English sole (*Parophrys vetulus*) exposed to environmental contaminants. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 20, n. 4, p.462-473, 1991.

COLLINS, M. Species profiles: life histories and environmental requirements of coastal fishes and invertebrates (South Florida) White Mullet. Biological Report 82 (11.39). Department of Zoology University of Florida Gainesville. 1985.

COLOMBO, J. C.; CAPPELLETTI, M. C.; SPERANZA, E. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Rio de la Plata estuary: 1-Aliphatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 68, n. 11, p. 2128-2135, 2007.

CONNEL, D. W.; HAWKER, D. W. **Pollution in tropical aquatic systems**. Boca Raton: CRC, 1991.

CRAVEDI, J. P.; TULLIEZ, J. Fate of a Hydrocarbon Pollution Indicator in fish: absorption, deposition and depuration of Squalene in *Salmo gairdneri* R. **Environmental Pollution**, v. 42, n. 3, p. 247-259, 1986.

DARLING, P. S.; FAKSNESS, L. G.; HANSEN, A. B.; STOUT, S. A. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. **Environmental Forensics**, v. 3, n. 3/4, p. 263-278, 2002.

DEB, S. C.; ARAKI, T.; FUKUSHIMA, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 10, p. 882-885, 2000.

DEUS, A. A. L.; ROCHA, D. F.; RIBAS, D. T.; NOVELLI, R. Estudo do conteúdo estomacal da tainha *Mugil Curema* Valenciennes, 1836 (Pisces; Mugilidae) na Lagoa Açú, norte do Estado do Rio de Janeiro. CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 8., 2007, Caxambu. **Ecologia no tempo de Mudanças Globais**. Caxambu: Sociedade de Ecologia do Brasil, 2007. Disponível em: <http://www.seb-ecologia.org.br/viiiiceb/pdf/1911.pdf>. Acesso em 1 jul. 2009.

DIAS, J. M. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. 2004. e-book. Disponível em: http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/eb_Sediment.html. Acesso em out. 2011.

DIEGUES, A. C. S. Conservação e desenvolvimento sustentado de ecossistemas litorâneos no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS

DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1., 1987. **Anais ...** São Paulo : ACIESP, 1987. v. 3, p. 196-243.

DIEZ, S.; JOVER, E.; ALBAIGES, J.; BAYONA, J. M. Occurrence and degradation of butyltins and wastewater marker compounds in sediments from Barcelona Harbor, Spain. **Environmental International**, v. 32, n. 7, p. 858-865, 2006.

DUTTA, T. K.; HARAYAMA, S. Analysis of Long –Side-Chain Alkylaromatics in Crude Oil for Evaluation of their Fate in the Environment. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2001.

EGANHOUSE, R. P.; BLUMFIELD, D. L.; KAPLAN, I. R. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. **Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 9, p. 523-530, 1983.

FARRINGTON, J. W.; TRIPP, B. W.; TEAL, J. M.; MILLE, G.; TJESSEM, K.; DAVIS, A. C.; LIVRAMENTO, J. B.; HAYWARD, N. A.; FREW, N. M. Biogeochemistry of aromatic hydrocarbons in the benthos of microcosmos. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 5, n. 3/4, p. 331-346, 1982.

FARRINGTON, J. W. Bivalves as sentinels of coastal chemical pollution: the Mussel (and Oyster) Watch. **Oceanus**, v. 26, n. 2, p. 18-29, 1983.

FARRINGTON, J. W.; DAVIS, A. C.; TRIPP, B. W.; PHELPS, D. K.; GALLOWAY, W. B. "Mussel Watch" – measurements of chemical pollutants in bivalves as one indicator of coastal environmental quality. In: BOYLE, T. P. (Ed.). **New approaches to monitoring aquatic ecosystems**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1987. p. 125-139.

FEIJTEL, T. C. J.; WEBBS, F.; MATTHIJS, E. Predictive Exposure Modelling: a case study with a detergent surfactant. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. 43-50, 2000. Supplement 1.

FERREIRA, M. M. C. Polycyclic Hydrocarbons: QSPR study. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 125-146, 2001.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos river bar, a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentology and Petrology**, v. 27, p. 3-26, 1957.

FOSTER, C. N. **Sulfonation and sulfation process chemithon**. New York: CRC, 1997.

FOWLER, B. A. Molecular biomarkers: challenges and prospects for the future. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 206, n. 2, p. 97, 2005.

FÚLFARO, V. J.; PONÇANO, W. L. Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 1., 1976, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABGE, 1976. v. 2, p. 67-90.

GELBER, R. D.; LAVIN, P. T.; MEHTA, C. R.; SCHOENFELD, D. A. Statistical analysis. In: RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. Washington: Hemisphere, 1985. p. 110-123.

GEORGE, A. L.; WHITE, G. F. Optimization of the methylene blue assay for anionic surfactants added to estuarine and marine water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 2232-2236, 1999.

GIRARDI, E. P. **Proposição teórico-metodológica de uma cartografia geográfica crítica e sua aplicação no desenvolvimento do atlas da questão agrária brasileira**. 2008. 347 f. Tese (Doutorado) – Universidade

Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente.

GOLDBURG, R. J.; ELLIOT, M. S.; NAYLOR, R. L. In: **Marine Aquaculture in United States**: environmental impacts and policy options. Arlington: PEW Oceans Commission, 2001. 44 p.

GONÇALVES, F. B.; SOUZA, A. P. **Disposição oceânica de esgotos sanitários**: história, teoria e prática. Rio de Janeiro: ABES, 1997. 325 p.

HANSEN, B. G.; MUNN, S. J.; SCHOENING, G.; LUATAMO, M.; VAN HAELEST, A.; HEIDORN, C. J. A.; PELLEGRINI, G.; ALLANOU, R.; LOONEN, H. **European Union Risk Assessment Report: Benzene C10-13 Alkyl Derivs.** Luxembourg: Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, 2000.

HARARI, J.; MESQUITA, A. R.; MARONE, E.; FRANÇA, C. A. S.; CAMARGO, R.; PEREIRA, J. E. R.; ADÃO, C. J. G. P.; SÁ JUNIOR, I. L. Technical report of the project flow measurements in the Bay of Santos. São Paulo: FUNDESPA, 1990. 56 p.

HARARI, J.; CAMARGO, R. Simulações da circulação de maré na região costeira de Santos (SP) como modelo numérico hidrodinâmico. **Pesquisa Naval**, n. 10, p. 173-188, 1997.

HARARI, J.; CAMARGO, R.; MIRANDA, L. B. Modelagem numérica hidrodinâmica tridimensional da região costeira e estuarina de São Vicente e Santos (SP). **Pesquisa Naval**, n. 15, p. 79-97, 2002.

HARTMANN, P. C.; QUINN, J. G.; KING, J. W.; TAKADA, H. Intercalibration of LABs in Marine Sediment SRM 1941a and their application as a molecular marker in Narragansett Bay sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 5, p. 900-906, 2000.

HEATH, A. G. **Water pollution and fish physiology**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 1995.

HORTELLANI, M. C.; SARKIS, J. E. S.; BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos-São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6a, p. 1140-1149, 2005.

HOUSEHOLD & COSMÉTICOS. Oils & Fats Editora Ltda, v. 4, p. 18, 2003.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Demográfico. **Agregado de setores censitários dos resultados do universo**. Brasília: IBGE: 2000.

INSTITUTO TRATA BRASIL. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/>>. Acesso em dez. 2011.

ISOBE, K. O.; ZAKARIA, M. P.; CHIEM, N. H.; MINH, L. Y.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; SAHA, M.; SARKAR, S.; TAKADA, H. Distribution of linear alkybenzenes (LABs) in riverine and coastal environments in South and Southeast Asia. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2449-2459, 2004.

ISOBE, T.; TAKADA, H.; KANAI, M.; TSUTSUMI, S.; ISOBE, K. O.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M. P. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and phenolic endocrine disrupting chemicals in South and Southeast Asian mussels. **Environmental Monitoring Assessement**, v. 135, p. 423-440, 2007.

JOBLING, M. **Environmental biology of fishes**. London: Chapman & Hall, 1996. 445 f. (Fish and fisheries Series, 16).

JOHNSON, S. J. **Microbial degradation of linear alkylbenzene cable oil in soil and aqueous culture under aerobic and anaerobic conditions.** 2003. 314 f. Thesis (Ph. D.) - University of Edinburgh.

KANG, I. J.; YOKOTA, H.; OSHIMA, Y.; TZURUDA, Y.; YAMAGUCHI, T.; MAEDA, M.; IMADA, N.; TADOKORO, H.; HONJO, T. Effect of 17 β -estradiol on the reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Chemosphere**, v. 47, n. 1, p. 71-80, 2002.

KENNISH, M. J. **Practical handbook of estuarine and marine pollution.** Boca Raton: CRC, 1997. 524 p.

KIM, G. B.; MARUYA, K. A.; LEE, R. F.; LEE, J. H.; KOH, C. H. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 10, p. 7-15, 1999.

KOCAL, J. A.; VORA, B. V.; IMAI, T. Production of linear alkylbenzenes. **Applied Catalysis A-General**, v. 221, n. 1 /2, p. 295–301, 2001.

LAMBERSON, J. O.; DE WITT, T. H.; SWARTZ, C. Assessment of sediment toxicity to marine benthos. In: BURTON JR., G. A. (Ed.). **Sediment toxicity assessment.** Boca Raton: Lewis Publishers, 1992. cap. 9, p. 183-211.

LAMPARELLI, M. C.; COSTA, M. P.; PRÓSPERI, V. A.; BEVILACQUA, J. E.; ARAUJO, R. P. A.; EYSINK, G. G. J.; POMPEIA, S. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. São Paulo: CETESB, 2001. 178 p.

LAU, P. S.; WONG, H. L. Effect of size, tissue parts and location on six biochemical markers in the green-lipped mussel, *Perna viridis*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 1563-1572, 2003.

LAUENSTEIN, G. G. Comparison of organic contaminants found in mussels and oysters from a current mussel watch project with those from archived

mollusc samples of the 1970s. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 12, p. 826-833, 1995.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Buletin**, v. 29, n. 4/5, p. 235-241, 1994.

LE CREN, E. D. The length-weight relationship and seasonal cycle in gonadal weight and condition in the perch (*Perca fluviatilis*). **Journal of Animal Ecology**, v. 20, n. 2, p. 201-219, 1951.

LEONARDO, M. F. **Contribuição ao estudo do sistema carbonato em três estações fixas no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape**. 2001. 226 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

LEE, R. F.; SAUERHEBER, R.; BENSON, A. A. Petroleum Hydrocarbons: Uptake and Discharge by the Marine Mussel *Mytilus edulis*. **Science**, v. 177, n. 4046, p. 344-346, 1972.

LEE, K.; KRUSE, H.; WASSERMANN, O. The pattern of organochlorines in mussels *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, v. 31, n. 1, p. 68-76, 1996.

LIBES, S. M. **An introduction to marine biogeochemistry**. New York: Wiley, 1992. 734 p.

LIVINGSTONE, D. R. Biotechnology and pollution monitoring: use of molecular biomarker in the aquatic environment. [Journal of Chemical Technology & Biotechnology](#), v. 57, n. 3, p. 195-211, 1993.

LIVINGSTONE, D. R. The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by

invertebrates and fish. **Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology**, v. 120, n. 1, p. 43-49, 1998.

LUO, X. J.; CHEN, S. J.; NI, H. G.; YU, M.; MAI, B. X. Tracing sewage pollution in the Pearl River Delta and its adjacent coastal area of South China Sea using linear alkylbenzenes (LABs). **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 1, p. 136-162, 2008.

LUOMA, S. N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms: a review. **Science of Total Environment**, v. 28, p. 1-22, 1983.

MACHADO, I. C.; KOGA, S. M.; WOIOECHOVSKY, E.; GELLI, D. S. Estudo da ocorrência de contaminação orgânica no estuário de Cananéia-SP, Brasil, como subsídio para a extração, manejo e cultivo da ostra do mangue *Crassostrea brasiliana*. 2. Análise da ostra (tecidos moles e líquido intervalvar). **Higiene Alimentar**, v. 14, n. 72, p. 66-75, 2000.

MACIAS-ZAMORA, J. V.; RAMIREZ-ALVAREZ, N. Tracing sewage pollution using linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediment at the south and Southern California Bight. **Environmental Pollution**, v. 130, n. 2, p. 229-238, 2004.

MACLEOD JR, W. D.; BROWN, D. W.; FRIEDMAN, A. J.; BURROWS, D. G.; MAYNES, O.; PEARCE, R. W.; WIGREN, C. A.; BOGAR, R. G. **Standard analytical procedures of the NOAA National Analytical Facility, 1985-1986**: extractable toxic organic compounds. 2. ed. Seattle: NOAA, 1986. 51 p.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; LOPES, R. C.; LAVENÉRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape system (SE Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 4, p. 325-337, 2009.

MARIN B. J.; QUINTERO, A.; BUSSIÈRE, D.; DODSON, J. J. Reproduction and recruitment of white mullet (*Mugil curema*) to a tropical lagoon (Margarita Island, Venezuela) as revealed by otolith microstructure. **Fishery Bulletin**, v.101, p.809-821, 2003.

MARTINS, C. C.; VENKATESAN, M. I.; MONTONE, R. C. Sterols and linear alkybenzenes in marine sediments from Admiralty Bay, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 14, n. 3, p. 244-252, 2002.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 16, n. 2, p. 117–122, 2004.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos de testemunhos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho.** 2005. 199 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, C. C.; FERREIRA, J. A.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M. M.; BICEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Spatial distribution of sedimentary linear alkybenzenes and faecal steroids of Santos Bay and adjoining continental shelf, SW Atlantic, Brazil: origin and fate of sewage contamination in the shallow coastal environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 7, p. 1359-1363, 2008.

MARTINS, C. C.; BICEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 158, n. 11, p. 3355-3364, 2010.

MARTINS, C. C.; BICEGO, M. C.; FIGUEIRA, R.C.L.; ANGELLI, J.L.F.; COMBI, T.; GALLICE, W.C.; MANSUR, A.V.; NARDES, E.; ROCHA, M.L.; WISNIESKI, E.; CESCHIM, L.M.M.; RIBEIRO, A.P. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 417, n. 15, p. 158-168, 2012.

MARQUES, L. A. **Criação comercial de mexilhões**: métodos e etapas a produção e seus custos a colheita e a comercialização. São Paulo: Nobel, 1998. 111 p.

MATOS, M. A. C. **Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilo policlorados em sedimentos e algas de Santos e Cananéia, Sp. Brasil**. 2002. 200 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de São Paulo.

MCCALLEY, D. V.; COOKE, M.; NICKLESS, G. Effect of sewage treatment on fecal sterols. **Water Research**, v. 15, n. 8, p. 1019-1025, 1981.

MCLUSKY, D. S.; ELLIOTT, M. **The estuarine ecosystem**: ecology, threats and management. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 2004. 214 f.

MEDEIROS, P. M. **Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos**. 2000. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9/10, p. 761-769, 2004a.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers.

II. São Sebastião, SP-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11/12, p. 892-899, 2004b.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELÃO, R. M.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environmental International**, v. 31, n. 1, p. 77-87, 2005.

MENDONÇA, J. T.; KATSURAGAWA, M. Caracterização da pesca artesanal no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil (1995-1996). **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 2, p. 535-547, 2001.

MENDONÇA, J. T.; PIRES, A. D.; CALASANS, G. C.; XAVIER, S. C.; HOFF, E. A.; SENA, R. J. (INSTITUTO DE PESCA). Produção pesqueira marinha do litoral sul do Estado de São Paulo no período de 1995 a 2002. **Relatório Técnico**, São Paulo, n. 18, p. 1-75, 2004.

MENEZES, N. A. Guia prático para conhecimento e identificação de tainhas e paratis (Pisces, Mugilidae) do litoral brasileiro. **Revista Brasileira Zoologia**, v. 2, n. 1, p. 1-12, 1983.

MENEZES, N. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil**: v. Teleostei (4). São Paulo: Museu de Zoologia da Universidade de São Paulo. 1985. 105 p.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y quimiometría para química analítica**. 4ª Ed. Madrid. Prentice Hall. 296 p. 2002.

MIRANDA, L. B.; MESQUITA, A. R.; FRANÇA, C. A. S. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do Mar de Cananéia: condições de dezembro de 1991. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 43, n. 2, p. 153-164, 1995.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. 6. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972. 1394 p.

MOSER, G. A. O.; GIANESELLA, S. M. F.; ALBA, J. J. B.; BÉRGAMO, A. L.; CORREA, F. M. P. S.; MIRANDA, L. B.; HARARI, J. Instantaneous transport of salt, nutrients, suspended matter and chlorophyll: a in the tropical estuarine system of Santos. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 53, n. 3/4, p. 115-127, 2005.

MOZETO, A. A.; ZAGATTO, P. A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2008. cap. 2, p. 15-38.

MUGIL curema. In: FISHBASE. [2010]. Disponível em: <<http://www.fishbase.org/summary/Mugil-curema.html>>. Acesso em 01 out. 2010.

MURRAY A. P.; RICHARDSON, B. J.; GIBBS, C. F. Bioconcentration factors for petroleum hydrocarbons, PAHs, LABs and biogenic hydrocarbons in the blue mussel. **Marine Pollution Bulletin**, v. 22, n. 12, p. 595-603, 1991.

NASCIMENTO, I. A.; LEITE, M. B. N.; SANSONE, G.; PEREIRA, S. A.; SMITH, D. H. Stress protein accumulation as an indicator of impact by the petroleum industry in Todos os Santos Bay, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 1, p. 101-108, 1998.

NATOCHIN, Y. V.; CHERNIGOVSKAYA, T. V. Evolutionary Physiology: history and principles. **Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology**, v. 118, p. 63-79, 1997.

NIRCHIO, M.; CIPRIANO, R.; CESTARI, M.; FENOCCHIO, A. Cytogenetical and morphological features reveal significant differences among

Venezuelan and Brazilian samples of *Mugil curema*. **Neotropical Ichthyology**, v. 3, p. 107-110, 2005.

NISHIDA, A. K.; LEONEL, R. M. V. Occurrence, population dynamics and habitat characterization of *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) (Mollusca, Bivalvia) in the Paraíba do Norte river estuary. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 43, n. 1, p. 41-49, 1995.

NISHIGIMA, F. N. **Aplicação da cromatografia a líquido de alto desempenho na purificação e separação de hidrocarbonetos de sedimentos das regiões de Santos e Cananéia-São Paulo, Brasil**. 1999, 89 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

NUNES, F. F. **Avaliação *in situ* da contaminação e dos efeitos de efluentes domésticos sobre biomarcadores bioquímicos em ostra do Pacífico *Crassostrea gigas* na Baía Norte da Ilha de Santa Catarina**. 2008. 55 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina.

O'CONNOR, T. P. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. **Marine Environmental Research**, v. 53, n. 2, p. 117–143, 2002.

OECD (The Organization for Economic Co-operation and Development) Screening Information Dataset. **Dodecylbenzene and undecylbenzene (isomers Benzenes, C10-C16 alkyl derivatives)**. Geneva: UNEP, 2002. 79 p.

OLIVER, B. G. Uptake of chlorinated organics from antropogenically contaminated sediments by oligochaete worms. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 41, p. 878-883, 1984.

PASCHOAL, C. M. R. B. **Avaliação da qualidade ambiental de Cubatão**. 1996. 144 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.

PATIRE, V. F. **Avaliação da biodisponibilidade dos HPAs em Mugil curema do Estuário de Santos e de Cananéia através da análise de metabólitos de HPAs em bile de peixes**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

PEREIRA, O. M.; MACHADO, I. C.; HENRIQUES, M. B.; GALVÃO, M. S. N.; BASTOS, A. A. Avaliação do estoque da ostra *Crassostrea brasiliana* no manguezal da região estuarino-lagunar de Cananéia (25°S;48°W). **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 26, p. 49-62, 2000.

PEREIRA, O. M.; HENRIQUES, M. B.; MACHADO, I. C. Estimativa da curva de crescimento da ostra *Crassostrea brasiliana* em bosques de mangue e proposta para sua extração ordenada no estuário de Cananéia, SP, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 29, p. 19 - 28, 2003.

PEREIRA, C. D. S.; ABESSA, D. M. D. S.; BAINY, A. C. D.; ZARONI, L. P.; GASPARRO, M. R.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; FURLEY, T. H.; DE SOUSA, E. C. P. M. Integrated assessment of multilevel biomarker responses and chemical analysis in mussels from São Sebastião, São Paulo, Brazil. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 26, p. 462-469, 2007.

PEREIRA, C. D. S. **Biomarcadores de exposição, efeito e bioacumulação de xenobióticos em mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758) transplantados ao longo do litoral de São Paulo**. 2008. 180 f. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

PEREIRA, C. D. S.; MARTÍN-DÍAZ, M. L.; CATHARINO, M. G. M.; CESAR, A.; CHOUERI, R. B.; TANIGUCHI, S.; ABESSA, D. M. S.; BÍCEGO, M. C.; VASCONCELLOS, M. B. A.; BAINY, A. C. D.; SOUSA, E. C. P. M.;

DELVALLS, T. A. Chronic contamination assessment integrating biomarkers' responses in transplanted mussels: seasonal monitoring. **Environmental Toxicology**, 2009. In press. Doi: 10.1002/tox.20638.

PEREIRA, O. M.; GRAÇA LOPES, R. Fixação de sementes de *Mytella falcata* (sururu) em coletores artificiais no Canal de Bertioxa, Estuário de Santos, Estado de São Paulo, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 22, p. 165 – 173, 1995.

PHILLIPS, C. R.; VENKATESAN, M. I.; LIN, T. Linear alkylbenzenes in muscle tissues of white croaker near a large ocean outfall in southern California, USA. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 20, p. 231-238, 2001

POWER, E. A.; CHAPMAN, P. M. Assessing sediment quality. In: BURTON JR., A. G. (Ed.). **Sediment toxicity assessment**. Boca Raton: Lewis, 1992. cap. 1, p. 1-18, 1992.

PREST, W. F.; RICHARDSON, B. J.; JACOBSON, L. A.; VEDDER, R.; MARTIN, M. Monitoring organochlorines with semipermeable membrane devices (SPMDs) and mussels (*Mytilus edulis*) in Coro Bay, Victoria, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 8, p. 543-54, 1995.

PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MARTIN, K.; MACQUARRIE, D. J.; BASTOCK, T. W. Enhanced Selectivity in the Preparation of Linear Alkylbenzenes Using Hexagonal Mesoporous Silica Supported Aluminium Chloride. **Organic Process Research & Development**, v. 2, p. 221-225, 1998.

PRITCHARD, D. W. Salinity distribution and circulation in the Chesapeake bay estuarine system. **Journal of Marine Research**, v. 11, p. 106-123, 1952.

PRÓSPERI, V. A.; NASCIMENTO, I. A. Avaliação ecotoxicológica de ambiente marinhos e estuarinos. In ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.

Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2006. p. 269-292.

RADASEWSKY, A. Considerações sobre a captura de peixes por um cerco fixo em Cananéia, São Paulo, Brasil. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 25, p. 1-28, 1976.

RAMASWAMY, V.; BIRGIT, G.; SHIRODKAR, P. V.; RAO, P. S.; CHIVAS, A. R.; WHEELER, D.; THWIN, S. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, v. 111, p. 137–150, 2008.

RAYMUNDO, C. C.; PRESTON, M. R. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the Western North Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 3, p. 138-146, 1992.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, C. A. O.; VOLLAIRE, Y.; SANCHEZ-CHARDI, A.; ROCHE, H. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. **Aquatic Toxicology**, v. 74, p. 53-69, 2005.

RUSSELL, J. B. **Química geral**. McGraw-Hill, 1982 . cap. 12, p. 343-390.

SAOUTER, E.; PITTINGER, C.; FEIJEL, T. Aquatic Environmental Impact of Detergents: From Simple to More Sophisticated Models. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 50, p. 153-159, 2001.

SANZ, J. L.; CULUBRET, E.; FERRER, J.; MORENO, A.; BERNA, J. L. Anaerobic biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in upflow

anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biodegradation**, v.14, n. 1, p.57-64, 2003.

SÃO PAULO. Instituto de Pesca. **Estatística pesqueira**. Disponível em: <<http://www.pesca.sp.gov.br/estatistica.php>>. Acesso em: 1 dez. 2011.

SASAKI, S. T.; CASCAES, M. J.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C. Avaliação da contaminação por esgotos através da análise de alquilbenzeno lineares em mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758) na Baixada Santista, São Paulo. Oceanografia e Mudanças Globais. III Simpósio Brasileiro de Oceanografia. IOUSP/FAPESP (Ed.), 784p., 2009.

SC5. Portal de Notícias. Disponível em: <[http:// http://sc5.com.br/?p=262](http://http://sc5.com.br/?p=262)>. Acesso em out 2011.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemistry. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, Inc. 681 p. 1993.

SCIENTIFIC COMMITTEE FOR TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT: Benzene, C10-13 alkyl-derivs carried out in the framework of Council Regulation (EEC) 793/93 on the evaluation and control of the risks of existing substances – Opinion expressed at the 6th SCTEE plenary meeting, Brussels, 1998.

SCOTT, J. M.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1508, p. 235-251, 2000.

SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas). Estudo setorial Psicultura no Estado do Ceará, 2009. Disponível em: <<http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/d086c43daf01071b03256e6e004897a0/942e08a72a23f2fb83257627004fe8bd?OpenDocument&TableRow=1.0#1>>. Acesso em: 3 maio 2012.

SERAFIM, C. F. S.; HAZIN, F. O ecossistema costeiro. In CHAVES, P.T. (Org.). Geografia: O mar no espaço demográfico. Brasília: Ministério da Educação, 2006. Cap.4, 103 f.

SERICANO, J. L. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gás chromatography/electron capture detection in geochemical and environmental research group – Standard Operation Procedures, SOP-9810, revision nº1, October 29. 21 f., 1998.

SERRAZENETTI, G. P.; ARTUSI, R.; PAGNUCCO, C. Aliphatic hydrocarbons, linear alkybenzenes and highly branched isoprenoids in molluscs of the Adriatic Sea, Italy. In EGANHOUSE, R. P. (Ed.). **Molecular markers in Environmental Geochemistry**. Washington: American Chemical Society, 1997. p. 276-290.

SHALAIJA, M. S.; RAJAMANICHMAM, R.; WAHIDULLA, S. Increased formation of carcinogenic PAH metabolites in fish promoted by nitrite. **Environmental Pollution**, v. 143, p. 174-177, 2006.

SHEEHAN, D.; POWER, A. Effects of seasonality on xenobiotic and antioxidant defence mechanisms of bivalve molluscs. **Comparative Biochemistry and Physiology**. Part C, v. 123, p. 193 – 199, 1999.

SHEPARD, F. P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentology and Petrology**, v. 24, p. 151-158, 1954.

SHERBLOM, P. M.; EGANHOUSE, R. P. Bioaccumulation of Molecular Markers for Municipal Wastes by *Mytillus edulis*. **Organic Substances and Sediments in Water. Biological**. BAKER, R. A. (Ed.). v. 3, p. 139-158, 1991.

SHERBLOM, P. M.; GSCHWEND, P. M.; EGANHOUSE, R. P. Aqueous solubility, vapor pressure, and n-octanol-water partition coefficients for C9-

C14 linear alkylbenzenes. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 37, p. 394-399, 1992.

SILVA, J. F. Dados climatológicos de Cananéia e Ubatuba (Estado de São Paulo). Série de 1956 a 1985. **Boletim Climatológico [do] Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 6, p. 1-21, 1989.

SMITH, E. H.; BAILEY, H. C. Preference/avoidance testing of waste discharges on anadromous fish. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 9, p. 77-86, 1990.

SMITHSONIAN MARINE STATION AT FORT PIERCE (SMSFP). Disponível em: <http://www.sms.si.edu/irl_spec/Mugil_curema.htm>. Acesso em: abr 2010.

SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br>>. Acesso em dez 2011.

SOLÉ, M.; PORTE, C.; ALBAIGES, J. Hydrocarbons, PCBs and DDT in the NW Mediterranean deep-sea fish *Mora moro*. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 48, p. 495-513, 2001.

SORIANO, J. A.; VINAS, L.; FRANCO, M. A.; GONZÁLES, J. J.; ORTIZ, L.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by *Prestige* oil Spill. **Science Total Environmental**, v. 370, p. 80-90, 2006.

SPACIE, A.; MCCARTY, L. S.; RAND, G. M. Bioaccumulation and bioavailability in multiphase systems. In: RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment**. 2. ed. Boca Raton: CRC, 1995. p. 493-521.

SUTTON, C.; CALDER, J. A. Solubility of Alkylbenzenes in Distilled Water and Seawater at 25°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 20, n. 3, p. 320-322, 1975.

TAKADA, H.; ISHIWATARI, R. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, source and behavior. **Environmental Science Technology**, v. 21, n. 9, p. 875-883, 1987.

TAKADA, H.; ISHIWATARI, R. Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): isomeric composition of C₁₂LABs as an indicator of degree of LABs degradation in the aquatic environment. **Environmental Science Technology**, v. 24, n. 1, p. 86-91, 1990.

TAKADA, H.; ISHIWATARI, R.; OGURA, N. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Sciences**, v. 35, n. 2, p. 141-156, 1992.

TAKADA, H.; SATOH, F.; BOTHNER, M. H.; TRIPP, B. W.; JOHNSON, C. G.; FARRINGTON, J. W. Anthropogenic Molecular Markers: Tools to identify the sources and transport pathways of pollutants. In EGANHOUSE, R. P. (Ed.). **Molecular markers in Environmental Geochemistry**. Washington: American Chemical Society, 1997. p. 178-195.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. Molecular markers of anthropogenic waste: Their use in determining sources transport pathways and fate of wastes in the environment. In: MEYERS, R. (Ed.). **The Encyclopedia of environmental analysis and remediation**. New York: Wiley and Sons, 1998. p. 2883-2940.

TANIGUCHI, S. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro**. 2001. 160 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

TOMMASI, L. R. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos, São Paulo**. 1979. Tese (Livre Docência) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

TSUTSUMI, S.; YAMAGUCHI, Y.; NISHIDA, I.; AKIYAMA, K.; ZAKARIA, M. P.; TAKADA, H. Alkybenzenes in mussels from South and South East Asian coasts as a molecular tool to assess sewage impact. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1-12, p. 325-331, 2002.

UNEP - United Nations Environment Programme. Determination of DDTs and PCBs in selected marine organisms by packed column gas chromatography. Reference Methods for Marine Pollution Studies. n.14, 20 f., 1986.

UNEP. United Nations Environment Programme. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediment. **Reference methods for marine pollution studies**, n. 20, p. 1-75, 1992.

UNEP. United Nations Environment Programme. **Screening Information Datasets (SIDS) for High Volume Chemicals**. Disponível em: <<http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OEDSIDS/INDEXCHEMIC.htm>>. Acesso em 1 fev. 2011.

UNITED STATES. National Research Council. Committee on the Assessment of Polychlorinated Biphenyls in the Environment. **Polychlorinated biphenyls: a report**. Washington: National Academy of Sciences, 1979. 182 p.

UPSHALL, C.; PAYNE, J. F.; HELLOU, J. Induction of MFO enzymes and production of bile metabolites in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to waste crankcase oil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 2105-2112, 1993.

UYSAL, K.; EMRE, Y.; KOSE, E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). **Microchemical Journal**, v. 90, n. 1, p. 67-70, 2008.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environmental toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. 2, p. 57-149, 2003.

VENKATESAN, M. I.; MIRSADEGHI, F. H. Coprostanol as sewage tracer in McMurdo Sound, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 25, n. 9-12, p. 328-333, 1992.

VENKATESAN, M. J.; NORTHRUP, T.; PHILLIPS, C. R. Determination of linear alkylbenzenes in fish tissue by gel permeation chromatography and gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 942, n. 1/2, p. 223-230, 2002.

VIEIRA, J. P.; SCALABRIN, C. Migração reprodutiva da “Tainha” (*Mugil platanus*, Günther, 1880) no sul do Brasil. **Atlântica**, v. 13, n. 1, p. 131-141, 1991.

VIZZINI, S.; TRAMATI, C.; MAZZOLA, A. Comparison of stable isotope composition and inorganic and organic contaminant levels in wild and farmed bluefin tuna, *Thunnus thynnus*, in the Mediterranean Sea. **Chemosphere**, v. 78, n. 10, p. 1236-1243, 2010.

WADE, T. I.; CANTILLO, Y. A. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbons residues: chemistry workbook. **IOC Technical series**, n. 45, p. 1-59, 1996.

WATARAI, H.; TANAKA, M.; SUZUKI, N. Determination of Partition Coefficients of Halobenzenes in Heptane/Water and 1-Octano/Water

Systems and Comparison with the Scaled Particle Calculation. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 702-705, 1982.

WEBER, R. R. Sistemas costeiros e oceânicos. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 137-143, 1992.

WERNER, A. F.; KIMERLE, R. A. Uptake and distribution of C₁₂ alkylbenzene in bluegill (*Lepomis macrochirus*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 1, n. 2, p.143-146, 1982.

WIDDOWS, J.; BAKKE, T.; BAYNE, B. L.; DONKIN, P.; LIVINGSTONE, D. R.; LOWE, D. M.; MOORE, M. N.; EVANS, S. V.; MOORE, S. L. Responses of *Mytilus edulis* on Exposure to the water-accommodated fraction of North Sea Oil. **Marine Biology**, v. 67, n. 1, p. 15-31, 1982.

WIDDOWS, J.; MOORE, S. L.; CLARKE, K. R.; DONKIN, P. Uptake, tissue distribution and elimination of [1-¹⁴C] Naphthalene in the Mussel *Mytilus edulis*. **Marine Biology**, v. 76, n. 2, p. 109-114, 1983.

YOUNG, A. F.; FUSCO, W. Espaços de vulnerabilidade sócio-ambiental para a população da Baixada Santista: identificação e análise de áreas críticas. **XV Encontro Nacional de Estudos Populacionais**, Caxambu, MG, 2006.

YU, Y.; WADE, T. L.; FRANG, J.; MCDONALD, S.; BROOKS, J. M. Gas chromatography – mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in Antarctic fish (*Notothenia gibberifrons*) injected with diesel fuel arctic. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 29, n. 2, p. 241-246, 1995.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006. 464 p.

ZAID, T. A.; BENMAZA, K.; CHITOUR, C. E. Sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 76, n. 2, p. 99–102, 2000.

ZANARDI-LAMARDO, E.; BICEGO, M. C.; PRÓSPERI, V. A.; CASTRO, B. M.; MIRANDA, L. B. Southern Brazil. In: SHEPPARD, C. R. C. (Ed.). **Seas at millenium: an environmental evaluation**. Amsterdam: Pergamon, 2000. v. 1, p. 731-747.

ZANETTE, J. **Identificação e caracterização de marcadores moleculares para estudos ecotoxicológicos em moluscos bivalves e peixes**. 2009. 172 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina.

ZARONI, L. P. Teste de toxicidade com embriões de mexilhão *Perna perna* (LINNAEUS, 1758). In: NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E. C. M.; NIPPER, M. **Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicação no Brasil**. São Paulo, 2002. p. 83-90.

ZENG, E. Y.; KHAN, A. R.; TRAN, K. Organic pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 196-201, 1997.

ANEXOS

Anexo 1: Identificação, sinônimos e estruturas moleculares de alquilbenzeno lineares de C₁₀ a C₁₄

DECILBENZENOS

1C₁₀

Decil-1-benzeno
1-Fenildecano

Massa Molecular = 218,39

Formula Molecular = C₁₆H₂₆

Composição Molecular = C: 88,00% H: 12,00%

2C₁₀

Decil-2-benzeno
2-Fenildecano

Massa Molecular = 218,39

Formula Molecular = C₁₆H₂₆

Composição Molecular = C: 88,00% H: 12,00%

3C₁₀ *Decil-3-benzeno*
3-Fenildecano

Massa Molecular = 218,39
 Fórmula Molecular = C₁₆H₂₆
 Composição Molecular = C: 88,00% H: 12,00%

4C₁₀ *Decil-4-benzeno*
4-Fenildecano

Massa Molecular = 218,39
 Fórmula Molecular = C₁₆H₂₆
 Composição Molecular = C: 88,00% H: 12,00%

5C₁₀ *Decil-5-benzeno*
5-Fenildecano

Massa Molecular = 218,39
 Fórmula Molecular = C₁₆H₂₆
 Composição Molecular = C: 88,00% H: 12,00%

UNDECILBENZENOS

1C₁₁ *Undecil-1-benzeno*
1-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

2C₁₁ *Undecil-2-benzeno*
2-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

3C₁₁ *Undecil-3-benzeno*
3-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

4C₁₁

Undecil-4-benzeno
4-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

5C₁₁

Undecil-5-benzeno
5-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

6C₁₁

Undecil-6-benzeno
6-Fenilundecano

Massa Molecular = 232,41

Formula Molecular = C₁₇H₂₈

Composição Molecular = C: 87,86% H: 12,14%

DODECILBENZENOS

1C₁₂

Dodecil-1-benzeno
1-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

2C₁₂

Dodecil-2-benzeno
2-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

3C₁₂

Dodecil-3-benzeno
3-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

4C₁₂

Dodecil-4-benzeno
4-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

5C₁₂

Dodecil-5-benzeno
5-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

6C₁₂

Dodecil-6-benzeno
6-Fenildodecano

Massa Molecular = 246,44

Formula Molecular = C₁₈H₃₀

Composição Molecular = C: 87,73% H: 12,27%

TRIDECILBENZENOS

1C₁₃*Tridecil-1-benzeno*
1-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

2C₁₃*Tridecil-2-benzeno*
2-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

3C₁₃

Tridecil-3-benzeno
3-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

4C₁₃

Tridecil-4-benzeno
4-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

5C₁₃

Tridecil-5-benzeno
5-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

6C₁₃

Tridecil-6-benzeno
6-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

7C₁₃

Tridecil-7-benzeno
7-Feniltridecano

Massa Molecular = 260,47

Formula Molecular = C₁₉H₃₂

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

TRETRADECILBENZENOS

1C₁₄

Tetradecil-1-benzeno
1-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

2C₁₄

Tetradecil-2-benzeno
2-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

3C₁₄

Tetradecil-3-benzeno
3-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

4C₁₄

Tetradecil-4-benzeno
4-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

5C₁₄

Tetradecil-5-benzeno
5-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

6C₁₄

Tetradecil-6-benzeno
6-Feniltetradecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

7C₁₄

Tridecil-7-benzeno
7-Feniltridecano

Massa Molecular = 274,50

Formula Molecular = C₂₀H₃₄

Composição Molecular = C: 87,62% H: 12,38%

Anexo 2: Cromatogramas de amostras de sedimentos do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape: Barra 1 (A) e rio Olaria Meio (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeaia\Sedimento\
 Data File : BAR1 LAB.D
 Acq On : 29 Sep 2009 2:08 (#1); 29-9-2009 02:08:06 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Barra 1 - Cananeaia - Sedimento - LABs
 Misc :
 ALS Vial : 12 Sample Multiplier: 50

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeaia\Sedimento\
 Data File : OLAM LAB.D
 Acq On : 29 Sep 2009 6:57 (#1); 29-9-2009 06:57:58 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Olaria Meio - Cananeaia - Sedimento - LABs
 Misc :
 ALS Vial : 16 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 3: Cromatogramas de amostras de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente: Vicente de Carvalho (A) e Ilha Barnabé (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Sedimento\
 Data File : 6F1.D
 Acq On : 18 Mar 2010 1:34 (#1); 18-3-2010 01:34:13 (#2)
 Operator :
 Sample : Sedimento 6 - Vicente de Carvalho
 Misc :
 ALS Vial : 66 Sample Multiplier: 50

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 4: Cromatogramas de amostras de ostras do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape: rio Maria Rodrigues (A) e Olaria Meio (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeia\Ostras\
Data File : OYSTER6.D
Acq On : 12 Mar 2010 12:52 (#1); 12-3-2010 12:52:31 (#2)
Operator :
Sample : Ostra 6 Cananeia - Rio Maria Rodrigues
Misc :
ALS Vial : 43 Sample Multiplier: 1000

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeia\Ostras\
Data File : OYSTER4.D
Acq On : 12 Mar 2010 10:26 (#1); 12-3-2010 10:26:55 (#2)
Operator :
Sample : Ostra 4 Cananeia - Rio Olaria(Meio)
Misc :
ALS Vial : 41 Sample Multiplier: 1000

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 5: Cromatogramas de amostras de mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente: Vicente de Carvalho (A) e Ilha Barnabé (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Mexilhao\
 Data File : CF1.D
 Acq On : 12 Mar 2010 19:10 (#1); 12-3-2010 19:10:39 (#2)
 Operator :
 Sample : Mexilhao C - Vicente de Carvalho
 Misc :
 ALS Vial : 48 Sample Multiplier: 1000
 Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
 Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Mexilhao\
 Data File : DF1.D
 Acq On : 12 Mar 2010 20:22 (#1); 12-3-2010 20:22:47 (#2)
 Operator :
 Sample : Mexilhao D - Ilha Barnabe
 Misc :
 ALS Vial : 49 Sample Multiplier: 1000
 Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
 Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 6: Cromatogramas de amostras de músculos de *Mugil curema* Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeaia\Parati\Musculo\2a extracao\
 Data File : M28.D
 Acq On : 14 Mar 2009 6:50 (#1); 14-3-2009 06:50:16 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Musculo Parati - Amostra 28 - Cananeaia
 Misc :
 ALS Vial : 15 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Parati\Musculo\1a extracao\
 Data File : MS46.D
 Acq On : 20 Jan 2010 10:43 (#1); 20-1-2010 10:43:20 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Musculo 46 - Santos - LABs
 Misc :
 ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 7: Cromatogramas de amostras de peles de *Mugil curema* Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeaia\Parati\Pele\
 Data File : P28.D
 Acq On : 24 Jul 2009 10:42 (#1); 24-7-2009 10:42:42 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Pele Parati Cananeaia 28
 Misc :
 ALS Vial : 65 Sample Multiplier: 1
 Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
 Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Parati\Pele\la extracao\
 Data File : PS46.D
 Acq On : 21 Jan 2010 9:42 (#1); 21-1-2010 09:42:47 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Pele 46- Santos - LABs
 Misc :
 ALS Vial : 31 Sample Multiplier: 1
 Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped
 Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeaia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 8: Cromatogramas de amostras de fígados de *Mugil curema* Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)

Anexo 9: Cromatogramas de amostras de rins de *Mugil curema* Valenciennes, 1838, do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia – Iguape (A) e Sistema Estuarino de Santos – São Vicente (B)

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Cananeia\Parati\Rim\
 Data File : R16_CAN.D
 Acq On : 11 Aug 2009 7:31 (#1); 11-8-2009 07:31:54 (#2)
 Operator : SILVIO
 Sample : Amostra Rim 16 - Cananeia - LABs
 Misc :
 ALS Vial : 17 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Santos\Parati\Rim\
 Data File : R45.D
 Acq On : 11 Mar 2010 12:43 (#1); 11-3-2010 12:43:36 (#2)
 Operator :
 Sample : Rim 45 Santos
 Misc :
 ALS Vial : 23 Sample Multiplier: 4000

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation 6890 Scale Mode: Large solvent peaks clipped

Method : C:\msdchem\1\METHODS\LAB2712010b.M
 Title : Curva de LABs - Analise de Sedimento de Cananeia -Fri Oct 07 20:32:56 2011

Anexo 10: Concentrações de LABs em ostras (*Crassostrea brasiliiana*) do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹)

Composto	1	2	3	4	5	6
5-C₁₀-LAB	45,3	164	258	1725	551	68,4
4-C₁₀-LAB	47,4	99,7	155	1049	113	42,4
3-C₁₀-LAB	<ldm	39,2	74,0	351	36,3	<0,98
2-C₁₀-LAB	<ldm	49,7	77,6	281	69,2	48,9
6-C₁₁-LAB	45,6	158	304	1428	686	87,8
5-C₁₁-LAB	137	361	686	3074	835	174
4-C₁₁-LAB	26,6	83,5	131	606	340	86,8
3-C₁₁-LAB	<ldm	74,5	135	464	119	65,7
2-C₁₁-LAB	195	200	364	494	185	166
6-C₁₂-LAB	250	407	1151	3360	716	236
5-C₁₂-LAB	44,9	98,3	299	622	479	138
4-C₁₂-LAB	31,7	70,8	160	325	282	112
3-C₁₂-LAB	39,1	84,9	201	350	116	88,9
2-C₁₂-LAB	28, 8	63,9	141	73,3	168	191
(7+6)-C₁₃-LAB	271	457	1861	3554	474	288
5-C₁₃-LAB	39,5	117	450	619	253	157
4-C₁₃-LAB	47,8	100	376	537	172	105
3-C₁₃-LAB	11,1	51,5	87,0	41,7	106	85,1
2-C₁₃-LAB	80,1	224	368	106	286	295
7-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC₁₀-LAB	92,7	352	565	3406	770	160
ΣC₁₁-LAB	404	878	1619	6066	2165	580
ΣC₁₂-LAB	395	725	1952	4730	1762	767
ΣC₁₃-LAB	449	950	3141	4858	1290	929
ΣC₁₄-LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	1341	2904	7278	19059	5987	2435
I/E (C₁₂-LAB)	2,96	2,30	2,89	5,33	2,11	0,95
I/E (C₁₃-LAB)	2,23	1,53	2,78	6,09	1,29	0,92

ldm: limite detecção do método

Anexo 11: Análise de Agrupamento em ostras do Complexo Estuarino – Lagunar de Cananéia – Iguape. Análise realizada com as concentrações em peso lipídico

Anexo 12: Concentrações de LABs em mexilhões (*Mytella charruana* e *guyanensis*) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹)

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5-C ₁₀ -LAB	773	680	103	24403	1205	160	119	5864	317	388	140
4-C ₁₀ -LAB	224	154	<ldm	5575	250	51,2	22,1	1094	95,3	167	66,0
3-C ₁₀ -LAB	77,2	46,5	<ldm	1418	71,6	32,4	13,0	299	<ldm	89,1	34,9
2-C ₁₀ -LAB	112	<ldm	<ldm	2069	99,2	<ldm	<ldm	308	110	218	<ldm
6-C ₁₁ -LAB	1073	834	123	38640	1517	256	217	4267	503	805	365
5-C ₁₁ -LAB	1494	1066	142	47188	1770	299	253	4822	592	1213	515
4-C ₁₁ -LAB	655	330	44,3	19688	704	139	101	1615	249	581	209
3-C ₁₁ -LAB	263	104	<ldm	6147	214	76,8	45,5	530	126	396	109
2-C ₁₁ -LAB	325	182	66,8	6293	274	120	123	480	268	1308	347
6-C ₁₂ -LAB	2159	1421	236	64464	1641	634	614	3383	1261	2712	1357
5-C ₁₂ -LAB	2161	586	137	45067	1022	404	391	2164	696	1858	717
4-C ₁₂ -LAB	835	276	68,7	27539	580	220	238	1255	448	1199	406
3-C ₁₂ -LAB	320	121	33,9	7457	151	107	96,1	350	198	860	197
2-C ₁₂ -LAB	282	139	85,5	2704	148	151	145	246	311	2123	413
(7+6)-C ₁₃ -LAB	3721	1444	334	64262	1192	912	685	1948	1075	2505	1345
5-C ₁₃ -LAB	1707	401	106	37440	588	461	364	1005	432	1125	511
4-C ₁₃ -LAB	779	297	69,1	28410	402	296	265	801	366	702	212
3-C ₁₃ -LAB	299	71,3	52,8	7629	115	108	93,1	255	132	499	114
2-C ₁₃ -LAB	434	225	259	2691	173	287	231	230	315	1907	386
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	1186	881	103	33464	1626	244	154	7565	523	862	241
ΣC ₁₁ -LAB	3810	2515	376	117957	4479	890	740	11713	1738	4304	1546
ΣC ₁₂ -LAB	5758	2543	562	147231	3542	1516	1484	7398	2915	8753	3090
ΣC ₁₃ -LAB	6940	2438	821	140432	2469	2064	1638	4240	2320	6739	2569
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	17693	8378	1861	439085	12115	4714	4016	30916	7495	20657	7447
I/E (C ₁₂ -LAB)	3,01	3,74	1,99	2,91	3,03	2,17	2,1	3	2,04	1,09	2,04
I/E (C ₁₃ -LAB)	3,59	3,11	1,16	2,63	2,58	1,98	1,78	2,3	1,85	1,17	2,61

ldm: limite detecção do método

Anexo 13: Análise de Agrupamento em mexilhões do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente . Análise realizada com as concentrações em peso lipídico.

Anexo 14: Concentrações de LABs em tecidos musculares de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g^{-1}).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C ₁₀ -LAB	29,43	23,4	199	117	24,4	24,7	123	88,7	51,6	41,0	23,1	6,42	14,91
4-C ₁₀ -LAB	24,3	21,7	134	<ldm	20,2	14,7	<ldm	61,2	<ldm	30,7	16,0	4,74	<ldm
3-C ₁₀ -LAB	21,8	14,2	102	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	24,5	13,8	4,97	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	29,2	26,2	167	122	26,2	21,3	<ldm	84,1	38,1	44,2	21,9	8,54	15,3
6-C ₁₁ -LAB	30,7	24,6	161	120	25,2	18,1	<ldm	65,8	37,2	47,1	20,3	6,81	<ldm
5-C ₁₁ -LAB	54,7	49,6	350	234	49,2	42,4	132	138	71,3	83,4	34,1	15,0	24,3
4-C ₁₁ -LAB	42,7	38,5	251	180	34,0	34,9	126	92,5	60,5	67,0	28,2	11,3	18,9
3-C ₁₁ -LAB	32,1	28,5	145	143	27,3	23,9	88,0	86,4	38,1	52,5	19,8	8,48	<ldm
2-C ₁₁ -LAB	63,0	56,0	368	302	65,5	50,9	163	155	81,1	111	38,6	20,2	27,0
6-C ₁₂ -LAB	66,2	50,6	383	247	65,5	49,7	166	156	66,8	108	35,3	16,9	24,7
5-C ₁₂ -LAB	62,6	50,3	345	260	61,8	49,2	155	154	66,8	115	33,5	17,4	22,4
4-C ₁₂ -LAB	50,3	43,4	267	230	38,0	36,2	114	104	51,6	86,3	22,4	13,7	19,7
3-C ₁₂ -LAB	39,3	32,7	225	159	34,8	27,7	108	87,2	40,3	71,9	20,7	10,2	<ldm
2-C ₁₂ -LAB	62,3	55,5	373	285	52,8	57,3	148	164	70,4	120	30,2	18,5	21,8
(7+6)-C ₁₃ -LAB	164	158	1048	839	186	165	525	451	203	299	81,0	44,2	65,3
5-C ₁₃ -LAB	117	101	670	512	117	125	281	284	136	205	48	28,5	36,2
4-C ₁₃ -LAB	83,2	65,8	488	418	88,4	93,8	255	216	83,1	160,8	40	20,5	29,7
3-C ₁₃ -LAB	72,6	58,2	313	350	59,9	79,0	182	184	100	145	29,7	17,1	18,2
2-C ₁₃ -LAB	158	88,1	855	769	124	135	473	429	164	257	61,1	29,4	47,5
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC_{10} -LAB	105	85,5	600	239	70,7	60,7	123	234	89,7	140	74,9	24,7	30,2
ΣC_{11} -LAB	223	197	1274	979	201	170	509	538	288	361	141	61,8	70,2
ΣC_{12} -LAB	281	233	1593	1181	253	220	691	665	296	502	142	76,5	88,5
ΣC_{13} -LAB	594	471	3375	2888	575	597	1715	1563	687	1067	260	140	197
ΣC_{14} -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	1202	987	6842	5287	1100	1048	3038	3001	1361	2071	618	303	386
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,85	0,77	0,84	0,75	1,01	0,82	0,87	0,87	0,82	0,8	0,94	0,81	1,13
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,89	1,22	1,04	0,88	1,11	0,94	0,89	0,89	0,98	0,9	0,99	1,09	1,06

ldm: limite detecção do método

Anexo 15 : Concentrações de LABs em tecidos tegumentares de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C ₁₀ -LAB	15,1	30,9	113,0	161	14,1	17,2	70,2	48,5	43,0	31,1	11,8	7,9	18,7
4-C ₁₀ -LAB	11,9	21,8	<ldm	<ldm	12,0	13,6	47,0	<ldm	28,7	25,4	9,61	6,53	16,2
3-C ₁₀ -LAB	11,2	20,3	<ldm	<ldm	11,5	14,7	45,1	<ldm	33,3	25,9	11,7	5,97	11,7
2-C ₁₀ -LAB	20,7	29,1	117	175	22,7	27,1	80,3	49,4	53,6	47,9	19,0	10,0	25,4
6-C ₁₁ -LAB	18,4	27,7	89,2	<ldm	22,5	28,5	56,5	<ldm	50,8	46,1	18,9	11,1	22,4
5-C ₁₁ -LAB	47,0	59,2	211	296	50,2	62,0	135,9	103,4	115,7	103,7	41,4	23,1	51,3
4-C ₁₁ -LAB	37,5	45,7	146	222	40,9	49,8	104,2	82,7	91,5	86,4	33,8	19,2	39,9
3-C ₁₁ -LAB	27,1	36,3	110	164	33,9	39,3	81,5	58,7	79,3	67,5	27,4	14,1	31,9
2-C ₁₁ -LAB	63,9	78,0	239	355	84,2	94,7	200	161	197	164,5	64,0	29,4	83,9
6-C ₁₂ -LAB	61,9	71,9	226	320	80,4	94,7	179	130	183	156	60,3	30,8	75,6
5-C ₁₂ -LAB	60,5	69,7	217	294	77,8	90,6	168	132	183	151	57,6	29,1	74,6
4-C ₁₂ -LAB	47,2	55,7	172	256	61,4	70,3	146	112	143	120	45,3	22,8	63,0
3-C ₁₂ -LAB	41,0	46,4	108	165	48,5	59,3	129	95,8	127	98,4	38,0	19,7	52,5
2-C ₁₂ -LAB	75,1	77,0	288	390	89,7	99,4	229	195	235	172	53,7	24,6	90,8
(7+6)-C ₁₃ -LAB	99,6	103	358	620	127	123	315	310	359	216	84,1	48,4	141
5-C ₁₃ -LAB	62,1	65,1	242	381	80,7	79,9	203	185	213	135	50,8	28,9	89,7
4-C ₁₃ -LAB	50,1	51,0	207	328	60,7	62,6	172	152	182	109	43,0	22,9	70,3
3-C ₁₃ -LAB	40,3	42,5	189	278	48,5	50,8	125	150	140	81,9	36,7	16,8	55,5
2-C ₁₃ -LAB	88,4	82,7	330	586	79,0	82,3	295	275	229	157	50,1	21,8	109
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	58,8	102	230	337	60,4	72,5	243	97,9	159	130	52,1	30,4	72,0
ΣC ₁₁ -LAB	194	247	795	1037	232	274	578	405	534	468	185	96,8	229
ΣC ₁₂ -LAB	286	321	1011	1425	358	414	852	665	871	696	255	127	357
ΣC ₁₃ -LAB	340	344	1325	2193	395	399	1110	1072	1123	699	265	139	465
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	879	1014	3361	4990	1045	1160	2782	2240	2687	1993	757	393	1123
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,75	0,79	0,78	0,76	0,79	0,81	0,69	0,65	0,72	0,78	0,86	0,89	0,73
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,9	0,95	0,83	0,84	1,1	1,04	0,87	0,86	1,04	1,01	1,04	1,25	0,98

ldm: limite detecção do método

Anexo 16: Concentrações de LABs em tecidos hepáticos de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia - Iguape. Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C ₁₀ -LAB	57,9	20,6	125	102	39,8	86,8	138	342	50,9	54,9	42,5	29,8	21,8
4-C ₁₀ -LAB	45,7	23,4	142	95,0	35,6	69,9	176	302	78,3	49,2	34,5	27,4	21,8
3-C ₁₀ -LAB	69,1	21,1	184	109	47,3	70,2	170	224	64,4	52,4	35,7	32,0	26,6
2-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₁ -LAB	76,7	25,2	162	111	37,8	119	174	329	77,0	71,7	62,8	35,6	23,3
5-C ₁₁ -LAB	138	42,7	344	233	82,7	240	311	678	183	171	125	76,8	48,1
4-C ₁₁ -LAB	99,2	35,2	290	194	68,6	196	207	524	158	146	105	62,0	41,0
3-C ₁₁ -LAB	87,4	30,2	229	147	62,8	160	146	380	105	113	80,2	44,0	33,9
2-C ₁₁ -LAB	224	44,3	533	335	98,3	402	372	698	289	272	194	113	72,1
6-C ₁₂ -LAB	223	46,6	638	307	101	386	388	634	277	272	188	101	58,5
5-C ₁₂ -LAB	243	52,8	596	315	104	391	424	618	290	252	193	87,5	64,4
4-C ₁₂ -LAB	174	38,1	486	259	78,9	299	291	479	223	222	144	79,3	49,7
3-C ₁₂ -LAB	141	29,2	440	214	60,6	240	209	343	158	168	119	56,2	44,7
2-C ₁₂ -LAB	253	41,5	794	416	72,8	415	462	525	277	267	201	95,8	57,1
(7+6)-C ₁₃ -LAB	343	35,1	1201	748	124	584	873	760	707	482	384	113	70,6
5-C ₁₃ -LAB	211	28,6	762	520	87,0	394	553	492	465	291	249	79,9	44,2
4-C ₁₃ -LAB	178	21,2	627	402	54,2	321	469	356	375	220	185	65,4	36,5
3-C ₁₃ -LAB	154	30,7	616	321	110	230	314	291	274	148	178	51,2	14,2
2-C ₁₃ -LAB	316	20,5	996	735	66,9	665	527	583	533	267	318	129	60,9
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	173	65,1	451	306	123	227	483	868	194	156	113	89,2	70,2
ΣC ₁₁ -LAB	625	178	1558	1019	350	1118	1208	2609	812	774	567	331	218
ΣC ₁₂ -LAB	1034	208	2953	1511	417	1731	1776	2598	1226	1182	845	420	274
ΣC ₁₃ -LAB	1203	136	4203	2726	442	2194	2735	2481	2354	1408	1313	438	226
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	3035	587	9166	5562	1332	5270	6202	8556	4585	3520	2838	1278	789
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,82	0,91	0,72	0,7	0,96	0,82	0,84	0,93	0,86	0,8	0,82	0,82	0,81
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,86	0,88	0,88	0,87	0,91	0,8	1,09	1,02	0,99	1,22	0,93	0,79	1,03

ldm: limite detecção do método

Anexo 17: Concentrações de LABs em tecidos renais de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia - Iguape.

Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₁ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₁ -LAB	<ldm	72,4	<ldm	<ldm	67,5	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	184	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₁ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	134	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₁ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₁ -LAB	<ldm	102	<ldm	<ldm	87,1	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	226	<ldm	63,7	<ldm
6-C ₁₂ -LAB	<ldm	108	<ldm	<ldm	79,0	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	211	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₂ -LAB	<ldm	106	<ldm	<ldm	96,2	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	218	<ldm	57,3	<ldm
4-C ₁₂ -LAB	<ldm	71,8	<ldm	<ldm	70,2	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	164	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₂ -LAB	<ldm	80,9	<ldm	<ldm	<1,01	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	153	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₂ -LAB	<ldm	148	<ldm	<ldm	117	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	271	89,2	73,9	<ldm
(7+6)-C ₁₃ -LAB	270	216	328	<ldm	173	<ldm	<ldm	<ldm	2500	325	93,3	120	121
5-C ₁₃ -LAB	169	154	228	<ldm	128	<ldm	<ldm	<ldm	1410	225	<ldm	87,8	105
4-C ₁₃ -LAB	132	135	220	<ldm	88,8	<ldm	<ldm	<ldm	1040	186	<ldm	72,2	93
3-C ₁₃ -LAB	121	104	<0,88	<ldm	87,5	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	119	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₃ -LAB	272	233	403	<0,88	167	183	149	0	2640	329	103	122	157
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	113	<ldm	<ldm	98,8
ΣC ₁₁ -LAB	<ldm	174	<ldm	<ldm	155	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	544	<ldm	63,7	<ldm
ΣC ₁₂ -LAB	<ldm	515	261	<ldm	363	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	1016	89,2	131	<ldm
ΣC ₁₃ -LAB	964	841	1178	<ldm	644	183	149	0	7590	1185	197	402	476
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	964	1530	1439	0	1162	183	149	0	7590	2859	286	597	575
I/E (C ₁₂ -LAB)	n.c	0,71	n.c	n.c	0,93	n.c	n.c	n.c	n.c	0,73	n.c	n.c	n.c
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,84	0,79	n.c	n.c	0,88	n.c	n.c	n.c	n.c	0,87	n.c	n.c	n.c

ldm: limite detecção do método

n.c: não calculado

Anexo 18: Concentrações de LABs em tecidos musculares de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	126	143	472	61,0	100	147	347	104	63,1	170	322	125	66,5	221	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₀ -LAB	38,5	89,8	197	31,8	65,5	66,5	120	<ldm	42,6	59,3	117	<ldm	50,8	98,9	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₀ -LAB	40,5	80,8	70,3	41,0	107	52,8	70,3	48,6	52,0	23,2	76,0	48,9	44,7	122	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	39,7	109	90,5	52,8	107	64,2	72,4	72,9	61,8	37,3	74,3	73,1	62	161	127	<ldm	<ldm	55,7
6-C ₁₁ -LAB	142	117	633	107	106	403	532	209	64,8	220	481	161	103	258	118	72,8	<ldm	<ldm
5-C ₁₁ -LAB	207	184	932	177	205	654	694	311	134	257	701	231	175	403	166	104	<ldm	<ldm
4-C ₁₁ -LAB	90,0	95,9	313	88,0	116	265	249	132	78,1	80,9	210	122	91,2	191	84,8	76,6	<ldm	<ldm
3-C ₁₁ -LAB	44,5	74,9	123	<ldm	75,5	96,2	115	61,4	51,9	65,2	75,4	<ldm	43,5	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₁ -LAB	82,1	107	162	79,2	119	166	179	95,0	79,0	81,4	146	119	107	203	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₂ -LAB	297	219	1201	254	183	1254	951	491	157	326	833	531	238	429	218	192	<ldm	<ldm
5-C ₁₂ -LAB	186	119	727	176	168	844	535	292	140	165	454	295	170	337	173	139	<ldm	<ldm
4-C ₁₂ -LAB	110	101	390	105	95,7	453	325	172	82,3	115	267	213	120	193	135	87,9	<ldm	<ldm
3-C ₁₂ -LAB	43,6	<ldm	161	56,5	63,7	163	112	75,4	46,6	48,7	112	72,6	78,2	140	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₂ -LAB	79,9	<ldm	212	81,2	109	255	226	161	66,0	90,2	193	196	93,6	231	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
(7+6)-C ₁₃ -LAB	335	382	1452	314	185	2049	836	544	248	290	763	861	250	498	349	252	618	141
5-C ₁₃ -LAB	168	167	685	143	68,8	1033	391	262	104	133	335	383	108	242	164	110	211	<ldm
4-C ₁₃ -LAB	139	120	391	120	92,4	687	298	197	96,8	109	219	280	127	216	135	106	243	73,3
3-C ₁₃ -LAB	98,0	68,6	202	77,0	<ldm	366	151	157	53,6	65,2	99,4	123	66,8	150	95,8	103	177	<ldm
2-C ₁₃ -LAB	102	181	233	110	128	373	238	239	83,6	75,0	183	223	152	522	90,0	<ldm	171	153
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	244	422	829	187	380	331	610	225	219	290	589	247	224	602	127	<ldm	<ldm	55,7
ΣC ₁₁ -LAB	566	578	2163	451	621	1584	1769	809	408	705	1613	632	519	1055	369	253	<ldm	<ldm
ΣC ₁₂ -LAB	716	440	2692	673	619	2968	2148	1191	492	744	1859	1308	699	1330	525	418	<ldm	<ldm
ΣC ₁₃ -LAB	843	919	2964	764	474	4508	1914	1400	586	672	1599	1871	704	1628	834	571	1421	368
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	2369	2359	8648	2075	2094	9391	6441	3626	1705	2411	5661	4058	2146	4615	1855	1242	1421	423
I/E (C ₁₂ -LAB)	2,07	3,34	2,53	1,77	1,3	2,41	2,24	1,92	1,53	1,94	2,25	1,71	1,4	1,36	2,9	3,76	n.c	n.c
I/E (C ₁₃ -LAB)	1,48	1,48	2,59	1,49	1,15	2,16	1,79	1,36	1,5	1,7	2,19	1,99	1,04	0,83	1,6	1,73	1,4	0,62

ldm: limite detecção do método

n.c: não calculado

Anexo 19: Concentrações de LABs em tecidos da pele de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.
Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	49,4	<ldm	150	43,5	89,4	256	117	199	33,1	110	89,8	109	24,2	144	66,5	37,0	172	28,7
4-C ₁₀ -LAB	19,0	<ldm	64,9	20,0	41,2	113	42,1	89,2	14,7	50,0	34,9	44,3	12,5	84,6	27,7	<ldm	65,3	16,4
3-C ₁₀ -LAB	7,8	<ldm	21,2	10,8	60,3	30,8	13,4	48,6	9,1	26,2	11,5	31,2	8,5	<ldm	<ldm	<ldm	31,6	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	14,3	11,5	19,9	16,4	72,2	30,2	20,7	57,0	13,4	37,7	14,0	44,9	13,8	124	23	26,3	38,0	14,8
6-C ₁₁ -LAB	85,9	12,6	307	80,7	127	538	250	436	63,5	201	203	213	35,0	137	128	56,8	337	51,5
5-C ₁₁ -LAB	130	19,7	497	126	216	897	372	670	106	312	322	344	66,4	298	219	107	510	75,9
4-C ₁₁ -LAB	44,8	<ldm	174	55,1	112	331	130	242	45,1	125	102	143	33,2	157	82,0	57,0	186	34,9
3-C ₁₁ -LAB	21,9	<ldm	56,1	30,4	69,7	118	60,4	83,2	19,3	75,0	36,7	63,3	24,8	<ldm	37,6	<ldm	66,8	23,7
2-C ₁₁ -LAB	37,6	<ldm	81,6	60,4	156	130	91,5	150	38,9	109	56,7	112	32,8	174	68,7	44,4	129	29,9
6-C ₁₂ -LAB	209	33,8	823	197	269	1664	638	1113	193	544	563	750	95,6	327	396	223	870	108
5-C ₁₂ -LAB	119	24,9	515	138	211	1049	373	694	129	364	335	451	70,6	262	258	155	529	79,4
4-C ₁₂ -LAB	76,7	12,0	289	83,0	148	569	208	396	78,8	203	182	257	42,3	165	136	81,8	304	43,8
3-C ₁₂ -LAB	26,4	<ldm	92,8	50,5	80,9	176	73,2	147	44,2	91,6	66,3	98,7	20,9	<ldm	73,0	44,1	138	20,3
2-C ₁₂ -LAB	50,5	11,7	161	74,6	156	271	138	275	62,2	175	109	180	37,9	167	119	77,3	192	34,8
(7+6)-C ₁₃ -LAB	403	365	1429	377	292	3058	884	1427	313	929	909	1902	150	471	606	584	976	193
5-C ₁₃ -LAB	215	177	704	203	153	1555	435	724	170	483	445	892	70,7	248	249	281	491	95,3
4-C ₁₃ -LAB	121	134	480	137	123	922	275	461	128	300	273	541	63,4	162	204	211	311	59,5
3-C ₁₃ -LAB	88,1	87,3	223	75,1	48,5	415	137	271	66,9	229	140	249	29,3	<ldm	98,8	88,8	144	29,2
2-C ₁₃ -LAB	87,5	143	233	116	184	401	160	326	104	283	166	309	53,6	238	138	161	216	69,9
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	90,4	11,5	256	90,6	263	430	193	394	70,3	224	150	229	59,0	352	117	63,3	307	59,9
ΣC ₁₁ -LAB	320	32,3	1116	352	680	2014	905	1581	273	823	720	875	192	766	534	265	1230	216
ΣC ₁₂ -LAB	481	82,3	1880	543	865	3730	1430	2624	507	1378	1254	1736	267	921	983	582	2032	287
ΣC ₁₃ -LAB	914	907	3068	909	801	6350	1891	3209	781	2223	1933	3894	367	1118	1296	1326	2137	447
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	1805	1033	6320	1895	2609	12523	4419	7809	1632	4648	4057	6734	886	3157	2930	2236	5706	1009
I/E (C ₁₂ -LAB)	2,13	2,48	2,46	1,61	1,25	2,67	2,41	2,21	1,74	1,93	2,51	2,25	1,64	1,78	1,99	1,86	2,21	1,9
I/E (C ₁₃ -LAB)	2,09	1,49	2,28	1,77	1,25	2,65	2,31	2,03	1,61	1,74	2,34	2,54	1,51	1,8	1,94	1,88	2,19	1,82

ldm: limite detecção do método

Anexo 20: Concentrações de LABs em tecidos hepáticos de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.

Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	200	533	389	208	212	378	392	176	187	287	169	<ldm	60,7	320	272	223	220	139
4-C ₁₀ -LAB	147	303	232	95,1	176	181	163	97,8	89,1	168	110	<ldm	34,3	147	132	114	71,2	85,6
3-C ₁₀ -LAB	75,9	257	88,7	62,0	185	71,2	93,1	50,3	102	155	49,1	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	82,3	481	232	134	220	72,9	160	100	148	197	115	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₁ -LAB	263	745	675	231	252	533	607	271	191	308	323	164	93,4	265	345	316	435	153
5-C ₁₁ -LAB	409	1472	1218	392	554	878	821	437	419	597	592	218	151	492	561	518	534	199
4-C ₁₁ -LAB	266	1134	618	235	358	379	363	204	215	342	210	165	71,6	337	358	332	214	215
3-C ₁₁ -LAB	153	503	370	90,2	150	146	219	138	141	187	119	121	<ldm	<ldm	165	164	113	<ldm
2-C ₁₁ -LAB	317	1209	732	311	326	258	491	332	279	384	221	230	90,1	<ldm	458	452	298	208
6-C ₁₂ -LAB	562	1913	1566	581	532	979	1010	581	527	743	787	550	176	743	756	678	831	447
5-C ₁₂ -LAB	503	1635	1210	496	555	656	699	446	439	653	537	394	132	590	544	521	426	299
4-C ₁₂ -LAB	357	1212	737	379	247	410	529	333	420	384	324	323	98,6	496	419	377	297	239
3-C ₁₂ -LAB	281	1303	462	319	407	196	345	299	251	309	216	259	72,5	389	382	385	217	225
2-C ₁₂ -LAB	441	1455	1023	497	573	355	726	505	407	601	395	498	143	689	528	635	545	379
(7+6)-C ₁₃ -LAB	993	3620	2347	909	1778	1176	884	959	751	1311	1437	3291	347	1926	1081	918	1236	716
5-C ₁₃ -LAB	602	2393	1417	593	1545	744	484	506	615	632	992	2107	246	1270	1360	1050	604	648
4-C ₁₃ -LAB	477	1196	986	442	651	434	502	323	640	466	516	1273	154	958	859	741	470	422
3-C ₁₃ -LAB	660	3794	1617	557	2951	743	509	883	403	560	1456	2637	277	2005	2828	1904	659	538
2-C ₁₃ -LAB	999	4293	2272	694	2587	637	759	1012	949	1261	1429	2135	<ldm	1755	2428	2103	641	929
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	505	1574	941	500	793	703	808	424	526	808	443	<ldm	95,0	467	405	337	291	224
ΣC ₁₁ -LAB	1408	5063	3612	1259	1640	2194	2501	1382	1245	1817	1465	897	406	1093	1886	1783	1594	775
ΣC ₁₂ -LAB	2144	7517	4997	2271	2314	2596	3309	2164	2044	2689	2258	2025	622	2907	2628	2596	2316	1589
ΣC ₁₃ -LAB	3731	15296	8638	3194	9511	3735	3139	3683	3359	4229	5828	11444	1024	7914	8556	6715	3610	3253
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	7789	29450	18189	7223	14258	9227	9756	7653	7174	9543	9995	14366	2147	12381	13475	11431	7810	5840
I/E (C ₁₂ -LAB)	1,00	0,90	1,20	0,90	0,90	1,70	1,10	0,90	0,90	1,10	1,40	0,90	1,00	0,80	1,00	0,90	1,20	0,90
I/E (C ₁₃ -LAB)	0,70	0,60	0,80	0,90	0,50	1,10	0,80	0,70	0,70	0,80	0,70	0,90	1,40	0,70	0,40	0,40	1,00	0,70

ldm: limite detecção do método

Anexo 21: Concentrações de LABs em tecidos renais de peixes (*Mugil curema* Valenciennes, 1836) do Sistema Estuarino de Santos – São Vicente.
Concentrações calculadas baseadas nos lipídeos extraídos (ng g⁻¹).

Composto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₁ -LAB	572	275	<ldm	1003	585	635	112	208	343	459	704	1445	317	600	1745	365	766	528
5-C ₁₁ -LAB	408	400	<ldm	1278	659	874	<ldm	286	<ldm	180	796	1793	565	1163	2112	736	1243	1117
4-C ₁₁ -LAB	353	288	<ldm	1406	622	552	<ldm	374	<ldm	247	532	892	251	757	1629	414	851	655
3-C ₁₁ -LAB	409	<ldm	<ldm	853	402	391	<ldm	230	<ldm	<ldm	539	344	270	736	1182	334	686	480
2-C ₁₁ -LAB	703	303	<ldm	2274	946	586	<ldm	446	<ldm	305	724	1006	458	1073	2180	603	1191	1029
6-C ₁₂ -LAB	665	486	<ldm	1991	869	1067	96	384	<ldm	528	1685	2184	663	933	2351	680	1154	1005
5-C ₁₂ -LAB	526	367	<ldm	1786	778	734	103	431	<ldm	329	772	1058	447	768	1918	476	1032	708
4-C ₁₂ -LAB	632	295	<ldm	1664	819	676	<ldm	369	205	299	1094	1168	523	892	1890	542	1073	770
3-C ₁₂ -LAB	384	204	<ldm	1265	517	356	92,3	<ldm	<ldm	200	406	605	398	805	1364	495	597	534
2-C ₁₂ -LAB	828	399	218	2015	851	737	123	518	268	473	1000	1035	648	1400	2390	578	975	770
(7+6)-C ₁₃ -LAB	632	760	741	766	1477	1853	209	716	332	242	2363	2253	870	845	1427	737	1070	719
5-C ₁₃ -LAB	205	478	826	494	783	859	247	528	580	458	1237	1253	595	683	728	470	565	731
4-C ₁₃ -LAB	<ldm	370	397	<ldm	604	452	136	<ldm	198	232	1393	1073	497	608	505	332	310	311
3-C ₁₃ -LAB	238	336	661	547	587	462	193	776	448	312	833	1390	292	815	575	436	349	403
2-C ₁₃ -LAB	538	788	741	659	970	560	277	826	814	375	2417	1550	752	1515	1065	842	329	<ldm
7-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
6-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
5-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
4-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
3-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
2-C ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₀ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣC ₁₁ -LAB	2444	1265	<ldm	6814	3215	3038	112	1544	343	1191	3295	5479	1860	4327	8848	2452	4738	3810
ΣC ₁₂ -LAB	3036	1750	218	8721	3833	3569	414	1702	473	1829	4958	6050	2678	4797	9913	2771	4831	3787
ΣC ₁₃ -LAB	1613	2731	3367	2466	4421	4187	1061	2846	2372	1618	8243	7520	3005	4465	4300	2817	2623	2164
ΣC ₁₄ -LAB	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm	<ldm
ΣLABs	7093	5746	3585	18001	11469	10794	1586	6093	3188	4638	16496	19049	7543	13590	23060	8039	12191	9761
I/E (C ₁₂ -LAB)	0,60	1,00	n.c	0,80	0,80	1,00	0,90	0,90	n.c	0,90	1,00	1,20	0,70	0,50	0,80	0,70	0,80	0,80
I/E (C ₁₃ -LAB)	1,10	0,80	0,90	1,00	1,00	1,80	0,80	0,80	0,60	0,80	0,80	0,90	1,00	0,50	1,00	0,70	1,70	2,00

ldm: limite detecção do método

n.c: não calculado