**Universidade de São Paulo
Instituto de Química**

**Avaliação da contaminação por
hidrocarbonetos e organoclorados em
diferentes compartimentos do ambiente
marinho do estado do Rio de Janeiro**

**Satie Taniguchi
Tese de doutorado**

**Dr. Rolf Roland Weber
Orientador**

**São Paulo
26/junho/2001**

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

T164a Taniguchi, Satie
Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados
em diferentes compartimentos do ambiente marinho do Estado do
Rio de Janeiro / Satie Taniguchi. -- São Paulo, 2002.
160p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador : Weber, Rolf Roland

1. Química ambiental 2. Oceanografia química I. T. II.
Weber, Rolf Roland, orientador.

540amb CDD

**"Avaliação da Contaminação por
Hidrocarbonetos e Organoclorados em
Diferentes Compartimentos do Ambiente
Marinho do Estado do Rio de Janeiro"**

SATIE TANIGUCHI

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.*

Aprovada por:

Prof. Dr. ROLF ROLAND WEBER
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. LILIAN ROTHSCILD FRANCO DE CARVALHO
IQ - USP

Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ
IPEN - SP

Profa. Dra. MARY ROSA MARCHI SANTIAGO DA SILVA
IQ - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. MAGDA BERETTA
UFB

SÃO PAULO
31 DE OUTUBRO 2001.

Dedico este trabalho aos meus pais, meus verdadeiros amigos, que sempre me deram tudo e nunca me cobraram nada. Sempre acreditaram na minha capacidade de vencer e souberam compreender todo meu egoísmo sem nunca reclamar e nunca deixar de me amparar nos momentos que precisei. Jamais terei palavras para agradecer por terem cuidado de mim e me amado sempre, em quaisquer circunstâncias.

Foto: Rosalinda Montone

***“If there is magic on this planet,
it is contained in water”***

Loren Giseley

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Profs. Drs. Rolf Roland Weber, Rosalinda Carmela Montone e Márcia Caruso Bicego pelo grande apoio e principalmente por sempre acreditarem em mim. Este trabalho é o resultado de toda a nossa dedicação.

Ao Rolf, por ter me ensinado um pouco da sua grande visão de mundo, não ficando restrito apenas ao mundo maravilhoso da ciência.

A Rosa, por tudo, desde que eu entrei no IO até hoje. Nunca me deixou desamparada em nenhum aspecto, tanto profissional quanto pessoal. Muito obrigada por sua ajuda, preocupação, conselhos, companhia, dedicação e principalmente pela amizade e carinho. Precisaria de muitas páginas para te agradecer e jamais seria o suficiente.

A Márcia, por sua inestimável ajuda para que este trabalho tomasse um rumo. Suas sugestões são sempre muito bem-vindas e, claro, muito racionais. Agradeço pelas oportunidades, pelos papos, principalmente pela amizade e por sempre insistir para que eu valorizasse o que há de melhor em mim.

Ao Lourival por todo o auxílio na parte do laboratório e principalmente por estar tomando conta de tudo e de todos nós com muito carinho.

Ao César, Dora, Gilvan, Bete, Patrícia, Fernando, Silvia, Gleby, Silvio pela amizade, carinho e, é claro, pelas perguntas e discussões sempre importantes. Certamente eu aprendi muito mais com vocês do que o contrário. Admiro toda a perseverança e dedicação de cada um de vocês. Um agradecimento especial a Dora, por ter cuidado do nosso temperamental ECD e a Patrícia, pelos bons papos, e principalmente por ter me ouvido em muitos momentos.

A Sandrinha e a Eliete, que, com o seu jeito todo especial de ser, sempre estão prontas a dar todo o apoio necessário, mostrando-se sempre amigas com muito carinho. Obrigada pelos papos e pela companhia em muitas horas.

A Walkyria Lara, pelo exemplo que nos dá, tanto profissional quanto pessoal.

Ao pessoal do IEAPM, especialmente ao Flávio, Olga e Ricardo, que sempre estão prontos para a dar o apoio necessário.

Ao Marquinhos, do IB e ao Afonso da UFSC, sempre tão ativos, mas que atendem prontamente quando eu necessito de alguma informação.

Ao Marco e ao Pablo, por sempre estarem comigo, mesmo distantes. Sua amizade é muito importante pra mim, pois sei que poderei contar com o apoio e carinho de vocês, a qualquer hora que precisar. “Vocês me fazem rir e pensar que estou tão preocupada por estar tão preocupada assim”

À Solange, Fejfar, Hernani, Silvia, Miriam, Vivian, Bia e Carlos, por sempre se lembrarem de mim com carinho, estejam onde estiverem.

Ao meus irmãos e sobrinhos, que sempre me dão apoio nos momentos mais críticos e compreendem tantos momentos de ausência.

A todo o pessoal do IO (Alcides, Elô, Giba, Rô, Eliete, Angélica, Zilda, Amaro, Valter Kazuo, Neca, Chico, Wilson) por todo o auxílio e carinho.

A todos, que de alguma maneira, me ajudaram neste trabalho, mesmo que tenha sido apenas com um sorriso.

RESUMO

O ambiente marinho é o destino final de muitos contaminantes, como os PAHs, PCBs, DDTs e HCHs, que têm sido detectados em vários compartimentos do ambiente marinho, podendo trazer efeitos deletérios para o ecossistema.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação da contaminação por hidrocarbonetos alifáticos, PAHs, PCBs, DDTs e HCHs através da análise de 15 amostras de sedimento, 6 de mexilhão e 11 de fígado de peixe. Para isso, foi otimizada uma mesma metodologia para todas as matrizes bióticas. A amostragem foi feita ao longo da costa do estado do Rio de Janeiro, no período de 1996 a 1998, durante o Programa de Monitoramento do Ambiente do Meio Ambiente Marinho, promovido pela Marinha do Brasil.

Os controles de qualidade analítica e confiabilidade dos dados gerados seguiram os padrões internacionais. A metodologia utilizada foi considerada satisfatória para análise dos organismos e sedimentos, de acordo com a avaliação feita através da análise de materiais de referência certificados.

Os PCBs e DDTs apresentaram o fenômeno da magnificação com concentrações crescentes: sedimentos < mexilhões < peixes. Os HCHs apresentaram as maiores concentrações nos mexilhões. Os hidrocarbonetos alifáticos apresentaram concentrações similares nas três matrizes amostradas, o mesmo ocorrendo com os PAHs.

As concentrações de hidrocarbonetos do petróleo indicam que as maiores introduções são próximas às áreas urbanas. Os PCBs e pesticidas também foram detectados em grande parte das amostras, mas em baixas concentrações. A fonte desses OCs para o ambiente marinho pode ser oriunda de outras regiões devido ao transporte e à deposição atmosférica.

A comparação entre as matrizes mostrou a importância da análise simultânea de sedimentos e organismos em função da concentração de cada grupo de compostos e sua diferente acumulação.

ABSTRACT

The marine environment is the final recipient of many organic compounds that are widely found in seawater, sediments and organisms.

The purpose of this study was the assessment of the contamination of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, DDTs and HCHs through the analyses of 15 sediments, 6 mussels and 11 fish livers. The same methodology was optimized for biotic matrices. The sampling was performed from 1996 to 1998 along the Coast of the State of Rio de Janeiro, during the Brazilian Navy Environmental Monitoring Program.

Quality assurance and quality control followed the international procedures. The methodology give satisfactory results in accord with the analyses of certified standard reference materials.

Data of PCBs and DDTs from different matrices revealed increasing concentrations: sediment < mussel < fish. HCHs prevailed in mussels. Data of aliphatic hydrocarbons and PAHs were similar between sediments and organisms.

Levels of petroleum hydrocarbons showed major inputs near the urban areas. PCBs and chlorinated pesticides were detected in the majority of samples but in low levels. These inputs can be attributed to long-range atmospheric transport.

Comparison among the sampled matrices showed the importance of simultaneous analyses of sediments and organisms based in the concentration of each group of compounds and their different accumulations.

ÍNDICE

	página
1. Introdução	
1.1. Contaminação do ambiente marinho	01
1.2. Hidrocarbonetos do petróleo	03
1.3. Pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados	05
1.4. Sedimentos	08
1.5. Mexilhões	08
1.6. Peixes	09
02. Objetivos	10
03. Material e Métodos	
3.1. Programa “Monitoramento do Meio Ambiente Marinho” (MOMAM)	11
3.2. Área de estudo	12
3.2.1. Descrição das áreas de coleta	13
3.3. Coleta	
3.3.1. Sedimentos	18
3.3.2. Mexilhões	19
3.3.3. Peixes	19
3.4. Limpeza e preparação do material utilizado	
3.4.1. Vidraria	22
3.4.2. Solventes e reagentes	22
3.5. Análises	
3.5.1. Sedimentos	23
3.5.2. Mexilhões e peixes	25
3.6. Controle de qualidade analítica	26
3.6.1. Condições cromatográficas	27
3.6.2. Limite de detecção do método	29
3.6.3. Padrões de referência certificados	30
3.6.4. Curvas de calibração	32
3.6.5. Material de referência	38
04. Resultados e discussão	

4.1. Hidrocarbonetos e organoclorados em sedimentos	
4.1.1. Hidrocarbonetos alifáticos	43
4.1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	56
4.1.3. Bifenilos policlorados (PCBs)	64
4.1.4. Pesticidas organoclorados - DDTs	72
4.1.4. Pesticidas organoclorados – HCHs	75
4.2. Hidrocarbonetos e organoclorados em mexilhões	79
4.2.1. Hidrocarbonetos alifáticos	79
4.2.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)	87
4.2.3. Bifenilos policlorados (PCBs)	91
4.2.4. Pesticidas organoclorados - DDTs	97
4.2.5. Pesticidas organoclorados - HCHs	101
4.3. Hidrocarbonetos e organoclorados em peixes	
4.3.1. Hidrocarbonetos alifáticos	104
4.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)	109
4.3.3. Bifenilos policlorados	113
4.3.4. Pesticidas organoclorados - DDTs	117
4.3.5. Pesticidas organoclorados - HCHs	121
4.4. Comparação da acumulação de HCs e Ocs em sedimento, mexilhão e peixe	
4.4.1. Hidrocarbonetos alifáticos	123
4.4.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	126
4.4.3. Bifenilos policlorados (PCBs)	130
4.4.4. Pesticidas organoclorados - DDTs	133
4.4.5. Pesticidas organoclorados - HCHs	134
05. Conclusões	135
06. Perspectivas futuras	136
07. Bibliografia	137
08. Curriculum Vitae	158

ÍNDICE DAS TABELAS

Tab. 1	Locais de coleta e número de estações feitas no litoral do Rio de Janeiro	12
Tab. 2	Localização dos pontos de coleta de sedimento	14
Tab. 3	Identificação dos peixes coletados na Costa do Rio de Janeiro.	21
Tab. 4	Limite de detecção (LDM) para pesticidas organoclorados, PCBS, PAHs (ng.g^{-1} peso seco) e hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)	31
Tab.5	Pesticidas organoclorados e PCBs analisados e suas estruturas	34
Tab.6	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos analisados	36
Tab. 7	Avaliação do método para PAHs em sedimento utilizando o SRM 1941a (ng.g^{-1} peso seco).	39
Tab.8	Avaliação do método para pesticidas organoclorados e PCBs no material de referência de sedimento SRM 1941a (ng.g^{-1} em peso seco)	40
Tab. 9	Valores certificados de PAHs, DDTs e PCBs no material de referência de mexilhão SRM 2974 (ng.g^{-1} peso seco)	41
Tab.10	Avaliação do método para organoclorados em fígado de peixe utilizando o óleo de fígado de bacalhau SRM 1588a (ng.g^{-1})	42
Tab. 11	Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento do litoral do estado do Rio de Janeiro ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)	45
Tab. 12	Granulometria dos sedimentos coletados ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro	48
Tab. 13	Concentrações de n-alcanos totais em sedimentos de várias regiões do Brasil e do mundo ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco).	56
Tab. 14	Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em sedimento ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g^{-1})	59
Tab. 15	Concentrações de PAHs totais em sedimentos em diversas regiões do Brasil e do mundo (ng.g^{-1} peso seco).	63
Tab. 16	Concentrações de bifenilos policlorados (PCBs) em amostras de sedimentos ao longo do litoral do Estado do Rio de Janeiro (ng.g^{-1})	65
Tab. 17	Concentração de PCBs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g^{-1} em peso seco)	72

Tab. 18	Concentrações de DDTs em amostras de sedimento ao longo do litoral do Estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹)	73
Tab. 19	Concentração de DDTs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g ⁻¹ em peso seco)	75
Tab. 20	Concentrações de HCHs em amostras de sedimento ao longo do litoral do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹)	76
Tab. 21	Concentração de HCHs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g ⁻¹ em peso seco)	78
Tab. 22	Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em mexilhões <i>Perna perna</i> ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (μg.g ⁻¹ peso seco)	80
Tab. 23	Concentrações de alifáticos resolvidos totais em bivalves de diversas regiões (μg.g ⁻¹ peso seco)	87
Tab. 24	Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em mexilhões ao longo do estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	89
Tab. 25	Concentrações de PAHs totais encontradas em bivalves por diversos autores (ng.g ⁻¹ peso seco)	92
Tab. 26	Concentrações de PCBs em mexilhões ao longo da Costa do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	93
Tab. 27	Concentrações de PCBs totais encontradas em bivalves de diferentes áreas (ng.g ⁻¹ peso seco)	97
Tab. 28	Concentrações de DDTs totais em mexilhões ao longo da Costa do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	99
Tab.29	Concentrações de DDTs totais em bivalves de diversas regiões (ng.g ⁻¹ peso seco)	100
Tab. 30	Concentrações de HCHs em mexilhões <i>Perna perna</i> ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	101
Tab. 31	Concentrações de HCHs totais em bivalves de diversas regiões (ng.g ⁻¹ peso seco)	103
Tab. 32	Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe no litoral do estado do Rio de Janeiro μg.g ⁻¹ peso seco), seus parâmetros de identificação e a concentração de lipídios (mg.g ⁻¹)	105
Tab. 33	Concentrações de n-alcanos totais em fígados de peixes de diferentes áreas (μg.g ⁻¹ peso seco)	108
Tab. 34	Concentrações de (PAHs) em fígado de peixes coletados ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco).	109

Tab. 35	Concentrações de PAHs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g ⁻¹ peso seco)	113
Tab. 36	Concentrações de bifenilos policlorados (PCBs) em fígado de peixes coletados ao longo do litoral do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	114
Tab 37	Concentrações de PCBs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g ⁻¹ peso seco)	117
Tab. 38	Concentrações de DDTs em amostras de fígado de peixes coletados no litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	118
Tab. 39	Concentrações de DDTs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g ⁻¹ peso seco)	120
Tab. 40	Concentrações de HCHs em fígado de peixes coletados no litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g ⁻¹ peso seco)	121
Tab. 41	Concentrações de HCHs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g ⁻¹ peso seco)	122

ÍNDICE DAS FIGURAS

Fig.01 – Fontes de contaminação para o ambiente marinho	02
Fig.02 – Principais fontes de hidrocarbonetos do petróleo para o ambiente marinho	05
Fig.03 – Ciclo dos organoclorados no ambiente marinho	06
Fig.04 – Áreas de coleta ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro	13
Fig.05 – Estações de coleta em Atafona	15
Fig.06 – Estações de coleta em Macaé	16
Fig.07 – Estações de coleta em Arraial do Cabo	16
Fig.08 – Estações de coleta no trecho entre Rio de Janeiro e Angra dos Reis	17
Fig.09 - Estação de coleta em Parati	18
Fig.10 - Pegador de fundo, tipo Petersen modificado	18
Fig.11 – Mexilhão <i>Perna perna</i> (Linnaeus, 1758)	19
Fig.12 – rede de porta (otter trawl)	20
Fig.13 – Peixes coletados no litoral do Rio de Janeiro: a) <i>Zapteryx brevirostris</i> ; b) <i>Dasyatis guttata</i> ; c) <i>Lophius gastrophysus</i>	22
Fig.14 - Fluxograma da análise de sedimento e organismos	24
Fig.15 – Rampa de temperatura para hidrocarbonetos alifáticos (GC-FID) e PAHs (GC-MS)	28
Fig.16 – Rampa de temperatura do GC-ECD para análise de organoclorados	29
Fig.17 - Curva de calibração de alguns compostos estudados	33
Fig.18 – Distribuição de n-alcanos no sedimento de Atafona #1	47
Fig.19 – Distribuição de n-alcanos no sedimento de Macaé #4	49
Fig.20 – Distribuição de n-alcanos em sedimento de Arraial do Cabo #1	50
Fig.21 – Cromatograma apresentando a mistura complexa mal resolvida (UCM) na amostra de sedimento de Arraial do Cabo #1, comparada com uma amostra sem a UCM (Macaé #4)	52
Fig.22 – Distribuição de n-alcanos em sedimento do trecho Rio-Angra #1A	54

Fig.23 – Cromatograma da amostra de sedimento do trecho Rio-Angra #1A (Baía de Guanabara) mostrando uma mistura complexa mal resolvida (UCM) bimodal	55
Fig.24 - Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento de Atafona #2	66
Fig.25 – Cromatogramas com os congêneres predominantes no Aroclor 1254 1260	67
Fig.26 – Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento de Macaé #4	68
Fig.27 – Distribuição de congêneres de PCBs no sedimento de Arraial do Cabo #1	69
Fig.28 – Cromatograma mostrando os congêneres predominantes no Aroclor 1242	70
Fig.29 – Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento do trecho Rio- Angra #1A	71
Fig.30 – Distribuição de n-alcanos em mexilhões <i>Perna perna</i> de Macaé	81
Fig.31 – Cromatograma da amostra de mexilhão de Macaé #1	82
Fig.32 – Distribuição dos n-alcanos em mexilhões de Arraial do Cabo #3	85
Fig.33 – Distribuição de n-alcanos em mexilhões do trecho Rio-Angra #1	86
Fig.34 – Distribuição de n-alcanos em mexilhões do trecho Rio-Angra #2	87
Fig.35 – Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões de Macaé #1	94
Fig.36 – Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões de Arraial do Cabo #1	95
Fig.37 – Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões do trecho Rio- Angra #1	96
Fig.38 – Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe de Atafona #2	106
Fig.39 – Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe de Macaé #2	107
Fig.40 – Distribuição dos congêneres de PCBs em fígado de peixe (<i>Dasyatis guttata</i>) de Atafona #2	115

Fig.41 – Comparação das concentrações em peso seco de n-alcenos em sedimento, mexilhão e peixe de Macaé #2	123
Fig.42 – Distribuição dos n-alcenos nas diversas matrizes analisadas em Macaé #2	125
Fig.43 – Comparação das concentrações de PAHs totais em diversas matrizes de Arraial do Cabo #3	127
Fig.44 – Distribuição das concentrações de PAHs em diversas matrizes	129
Fig.45 – Concentrações de PCBs totais em diversas matrizes	130
Fig.46 – Distribuição dos congêneres de PCBs em diversas matrizes	132
Fig.47 – Concentrações de DDTs totais em diversas matrizes	133
Fig.48 – Concentrações de HCHs totais em diversas matrizes	134

LISTA DAS ABREVIATURAS

CPI	Índice preferencial do carbono (carbon preference index)
DCM	Diclorometano
DDTs	Dicloro-difenil-tricloroetano
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
GC-FID	Cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama
GC-ECD	Cromatógrafo a gás com detetor de captura de elétrons
GC-MS	Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa
GPS	Global position system
HCs	Hidrocarbonetos
HCHs	Hexaclorociclohexano
IAEA	International Atomic Energy Agency
IEAPM	Instituto de Estudos do Mar “Almirante Paulo Moreira”
IMW	International Mussel Watch
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LabQOM	Laboratório de Química Orgânica Marinha
LDM	Limite de detecção do método
MEL	Marine Environment Laboratory
MOMAM	Monitoramento do Meio Ambiente Marinho
NIST	National Institute of Standards and Technology
NS&T	National Status and Trends
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OCs	Organoclorados
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCBs	Bifenilos policlorados
POPs	Poluentes Orgânicos Prioritários
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

SIM	Single ion monitoring
SRM	Standard Reference Material
UCM	Mistura complexa mal resolvida (unresolved complex mixture)
USP	Universidade de São Paulo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contaminação do ambiente marinho

A contaminação do ambiente marinho tem sido uma preocupação crescente, motivada pelas constantes ocorrências e efeitos tóxicos de compostos orgânicos no ecossistema marinho (Benoliel, 1986). Pode-se pesquisar vários tipos de contaminantes nos ambientes marinhos e estuarinos, utilizando-se técnicas analíticas sofisticadas. Esse estudo é importante devido ao fato dessas áreas serem, freqüentemente, os destinos finais de muitos contaminantes, que se distribuem entre a água, sedimentos e organismos. Entretanto, a principal preocupação não é somente saber se os contaminantes estão presentes ou não. É importante saber se esses compostos disseminados no ambiente estão disponíveis para os organismos. Sendo assim, a biota e os sedimentos são os compartimentos mais frequentemente utilizados para monitorar o ambiente, assumindo-se que as suas concentrações refletem os níveis presentes no ambiente marinho (Malins, 1980).

As introduções dos contaminantes podem ocorrer por várias rotas, como derrames, pulverizações, trocas atmosféricas (Figura 1). Pode-se destacar, dentre elas, o despejo de efluentes industriais e domésticos, pois representam uma grande parcela da introdução antrópica no ambiente. Os compostos orgânicos presentes nos efluentes de esgoto tem sido estudados por vários autores (Readman *et al.*, 1986). Dentre os contaminantes encontrados mais freqüentemente estão: hidrocarbonetos aromáticos, compostos organoclorados, aminas, nitrosaminas, fenóis, ésteres, ftalatos, etc (Moreda *et al.*, 1998). A origem desses poluentes é muito diversificada, incluindo desde atividades domésticas até processos industriais (Medeiros, 2000).

Figura 1 – Fontes de contaminação para o ambiente marinho

No Brasil, poucos estudos relativos a contaminantes orgânicos, mais especificamente organoclorados e hidrocarbonetos, no ambiente marinho tem sido realizados ao longo da sua costa. A região Sudeste é a mais estudada nesse aspecto, tendo trabalhos referentes principalmente ao estado de São Paulo (Lara *et al.*, 1980; Montone, 1987, Bícego, 1996; Zanardi *et al.*, 1999; Nishigima *et al.*, 2001) e ao estado do Rio de Janeiro (Hamacher, 1996; Lima, 1996; Brito, 1998; Figueiredo, 1999). Na região Nordeste podem ser citados principalmente os trabalhos realizados

no estado da Bahia (Tavares *et al.*, 1988; Silva *et al.*, 1997; Machado, 1996; Costa, 1997; Bandeira, 1999; Pessoa Neto, 2000) e alguns referentes a algumas amostras dos demais estados (IMW, 1995; Sericano *et al.*, 1995; Taniguchi, 1995; Santos *et al.*, 2001).

Como o ambiente marinho é o repositório final dos organoclorados (OCs) e hidrocarbonetos do petróleo (HCs), a preocupação a respeito de seu comportamento na água do mar, sedimentos e organismos tem sido cada vez maior. Esses produtos químicos podem exercer efeitos tóxicos em várias partes do ecossistema. Sendo assim, eles podem ser prejudiciais à saúde, não só dos organismos que habitam estas áreas como dos seus consumidores (Bainy, 1993).

1.2. Hidrocarbonetos do petróleo

Os hidrocarbonetos constituem uma das principais classes dos compostos orgânicos e são também componentes abundantes da matéria orgânica nas zonas costeiras. A sua entrada no ambiente marinho ocorre tanto pela via aquática quanto pela via atmosférica.

Existem várias fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho. Processos como vazamentos de óleo, submarinos ou costeiros, erosão do solo e sedimentos antigos seguidos dos transportes aéreos ou fluviais, incêndios florestais e, em menor extensão, diagênese prévia da matéria orgânica no ambiente marinho, contribuem com hidrocarbonetos para o mar (NRC, 1985). Muitos dos hidrocarbonetos alifáticos e PAHs tem origens nas bactérias ou nas plantas superiores terrestres. Esses organismos biossintetizam hidrocarbonetos durante o metabolismo ou após a sua morte e decomposição. Eles também são formados pela combustão do carvão, petróleo e madeira (Grimer *et al.*, 1983).

Dentre os hidrocarbonetos, aqueles provenientes do petróleo, que inclui os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (PAHs), apresentam uma relativa persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilicidade, sendo, portanto, preocupantes do ponto de vista ambiental.

O petróleo é uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos e derivados substituídos de hidrocarbonetos, cujos pontos de ebulição podem variar até centenas de graus (Wang & Fingas, 1997). A quantidade de petróleo e derivados que entram no ambiente marinho através de todas as fontes foi estimada em 2,35 milhões de toneladas por ano (GESAMP, 1993). Essas fontes incluem acidentes com grandes petroleiros e outros navios, ruptura de oleodutos, descargas crônicas de operações em refinarias, portos e plataformas de petróleo, dejetos urbanos e industriais e transporte atmosférico.

Dentre esses compostos, os policíclicos aromáticos (PAHs) tem recebido uma atenção especial desde que foram reconhecidos como compostos químicos ambientais perigosos (NRC, 1985). Os PAHs estão incluídos na lista dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (Jones & Voogt, 1999).

Como resultado dessa variedade de fontes, mostrada na Figura 2, os hidrocarbonetos ocorrem como misturas complexas nas amostras ambientais (Gogou *et al.*, 2000).

A = Esgotos e drenagem urbana
 B = Fontes naturais
 C = Exploração e produção
 D = Operações com navios
 E = Acidentes com petroleiros
 F = Trocas atmosféricas

Figura 2 – Principais fontes de hidrocarbonetos do petróleo para o ambiente marinho (ITOPF, 1987).

1.3. Pesticidas Organoclorados e Bifenilos Policlorados

Os organoclorados (OCs) são compostos orgânicos sintéticos, que atendem certos critérios como alta produção, distribuição e modelos de uso que favorecem a dispersão ambiental, persistência no meio ambiente, bioacumulação e toxicidade, podendo causar vários efeitos danosos ao ambiente (Atlas & Giam, 1986). Dentre os OCs, que na sua maioria não ocorre naturalmente (Clark, 1992), incluem-se os pesticidas organoclorados e os bifenilos policlorados (PCBs), que não são facilmente degradados por oxidação química ou ação bacteriológica.

Devido ao fato de tanto os pesticidas organoclorados quanto os PCBs serem altamente persistentes no ambiente (WHO, 1978), os mesmos podem ser

transferidos de um compartimento a outro, como mostra a Figura 3. Esses compostos são hidrofóbicos e extremamente lipofílicos, bioacumulando-se, desta maneira, nos lipídios dos organismos (Nhan *et al.*, 1998). Os OCs têm sido detectados em quase todos os compartimentos do ecossistema global, podendo induzir efeitos adversos em organismos (Brink *et al.*, 2000). Sendo assim, os organoclorados estão incluídos nas listas dos poluentes prioritários (POPs) da EPA (Jones & Voogt, 1999).

**Figura 3 – Ciclo dos organoclorados no ambiente marinho
(Montone, 1995)**

Antes da descoberta das propriedades inseticidas dos organoclorados dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) em 1940 e hexaclorociclohexano (BHC ou HCH) em 1940-1942, o combate aos insetos quase não evoluíra nas últimas décadas, pois era feito apenas com sais inorgânicos como os de cobre e arsênio (Mariconi,

1971). O poder residual dos pesticidas organoclorados era a principal razão do avanço no combate às pragas.

Entretanto, essa persistência e a sua bioacumulação, devido a sua lipofilicidade, acabaram por se tornar um problema ambiental. O HCH e seus isômeros e o DDT e seus derivados atingiram, até mesmo, locais e organismos que não faziam parte do alvo original, como no caso de peixes de lagos alpinos (Ballschmiter 1981), pinguins e focas (Montone *et al.*, 1998). Esses pesticidas tem o seu uso restrito em muitos países, incluindo o Brasil, e estão dentre os compostos orgânicos mais estudados no ambiente marinho, fazendo parte também dos POPs da EPA (Jones & Voogt, 1999).

Os bifenilos policlorados (PCBs) formam uma outra classe de compostos organoclorados importante a ser considerada uma vez que atinge o ambiente de forma semelhante aos pesticidas organoclorados. Esses compostos também estão incluídos na lista dos POPs citados acima.

Na década de 30, os PCBs passaram a ter grande importância para indústrias devido às suas propriedades como alta estabilidade térmica, resistência ao ataque de ácidos, bases e produtos químicos corrosivos. Os seus produtos foram largamente utilizados como fluidos isolantes de capacitores e transformadores, isolantes de fios elétricos, transferentes de calor, lubrificantes, aditivos em tintas do tipo epoxi, resinas, adesivos sintéticos, tintas têxteis e em papel cópia sem carbono. Um outro importante uso dos PCBs foi na condição de agente sinérgico para aumentar o período de vida ativa dos inseticidas organoclorados (Lara, 1976). A produção de PCBs é feita a partir da cloração de bifenilos, na qual é possível formar 209 diferentes compostos, que são chamados

de congêneres. Estes congêneres tem uma numeração que segue as regras da IUPAC e nem todos estão presentes no ambiente marinho (Montone, 1995).

1.4. Sedimentos

No ambiente marinho, os sedimentos agem como um substrato cromatográfico, no qual podem ocorrer adsorção preferencial, fracionamento, eluição e dessorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Brownawell & Farrington, 1985). Em teoria, quanto maior a área superficial do sedimento, maior a tendência para a adsorção de qualquer tipo de contaminante, caso os sítios de adsorção estejam disponíveis para tal (Montone, 1995).

Por serem hidrofóbicos, os compostos orgânicos tendem a ser adsorvidos no material particulado e ser depositado no sedimento subsuperficial (Law & Biscaya, 1994).

Nos sistemas aquáticos tem sido sugerido que os sedimentos são as fontes em potencial de certos contaminantes orgânicos para a vida aquática (Beeton et al., 1979). Muitos trabalhos em laboratório têm mostrado que os organismos aquáticos podem acumular os compostos orgânicos de sedimentos contaminados (Oliver, 1984; Larsson, 1984a, b).

1.5. Mexilhões

Os mexilhões tem sido recomendados por muitos pesquisadores como os melhores organismos para monitorar a bioacumulação dos contaminantes-traço de ambientes costeiros e estuarinos, sendo utilizados como organismos-sentinela em escala mundial (Farrington, 1983). Como animais sésseis que se alimentam por filtração, os mexilhões filtram grandes quantidades de água sendo expostos,

portanto, às substâncias tóxicas solúveis ou associadas a partículas (Granby & Spliid, 1995). O mexilhão *Mytilus edulis*, por exemplo, processa um grande volume de água do mar (aproximadamente 2 litros por hora) e portanto acumula compostos orgânicos por um fator de 2 a 5 ordens de magnitude comparada à água do mar em seu habitat (Lee *et al.*, 1996). Sendo assim, uma relação simples entre a concentração do poluente encontrada no mexilhão e na água circundante tem sido verificada para vários poluentes orgânicos (Farrington, 1983). Este mesmo autor enfatizou que o sistema enzimático para metabolizar hidrocarbonetos aromáticos e bifenilos policlorados, é pouco desenvolvido nos mexilhões, o que o torna adequado para programas de monitoramento.

Muitos bivalves marinhos são fontes de alimentos comercialmente importantes nas áreas costeiras. A maioria é relativamente sedentária e não pode escapar das introduções crônicas ou agudas de poluentes (Farrington *et al.*, 1982a).

1.6. Peixes

Devido ao fato de se tratar de um dos principais componentes da cadeia alimentar aquática e uma importante fonte de alimentos para os humanos, o peixe tem recebido uma atenção especial nos programas de monitoramento.

Por serem lipofílicos, os contaminantes orgânicos tendem a se dissolver ou se ligar na porção lipídica do fígado. Devido ao fato dos lipídios constituírem normalmente uma grande porção do fígado dos peixes, tem sido considerada uma importante parte a ser incluída quando são verificadas tendências espaciais e temporais (Scott *et al.*, 1981 apud Nicholson *et al.*, 1991). Devido ao fenômeno da biomagnificação apresentado por certos compostos, como os organoclorados, por

exemplo, esses contaminantes podem ser mais facilmente detectados em organismos, quanto mais alto for seu nível na cadeia trófica (Kennish & Ruppel, 1996).

2. OBJETIVOS

- Otimização de uma mesma metodologia para análise de hidrocarbonetos e organoclorados em fígado de peixe e mexilhões.
- Estudo da distribuição de hidrocarbonetos e organoclorados em função das matrizes bióticas (peixes e mexilhões) e abióticas (sedimentos marinhos).
- Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados no ambiente marinho do Estado do Rio de Janeiro, através da análise de sedimentos e organismos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Programa “Monitoramento do Meio Ambiente Marinho” (MOMAM)

A Marinha do Brasil, através do Instituto de Estudos do Mar “Almirante Paulo Moreira” (IEAPM), propôs em 1996 um levantamento das concentrações de radionuclídeos no ambiente marinho da Costa Brasileira. O objetivo desse estudo era avaliar os níveis encontrados para melhor controlar suas introduções nos mares brasileiros, provenientes de atividades nucleares realizadas por países desenvolvidos.

O esforço empreendido demandava grande custo e por isso, seria interessante que, além de avaliar as concentrações de radionuclídeos, fossem analisados também outros contaminantes como os hidrocarbonetos do petróleo, pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e os metais pesados, além de se fazer uma avaliação bioquímica causada por esses contaminantes. Sendo assim, várias instituições foram convidadas para participar do programa de Monitoramento do Meio Ambiente Marinho (MOMAM), dentre elas a USP, PUC-RJ, CNEN, UENF, UFRJ e UFSC (IEAPM, 1997). A amostragem inicial foi feita ao longo da Costa do estado do Rio de Janeiro e os contaminantes orgânicos foram analisados pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (LabQOM-IOUSP), cujos resultados são mostrados neste trabalho.

Nessa etapa do programa, realizada entre dezembro de 1996 a dezembro de 1998, foram coletadas amostras de mexilhões, peixes de fundo e sedimentos ao longo da Costa do Rio de Janeiro. As amostragens foram efetuadas em 15

estações nas regiões próximas às cidades de São João da Barra, Macaé, Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, Angra dos Reis e Parati (Tabela 1).

Tabela 1 – Locais de coleta e nº de estações no litoral do Rio de Janeiro

Local e data de coleta	Matriz analisada	Nº de amostras
Atafona (3 estações)	Sedimento	3
17 a 19/11/98	Mexilhão	0
	Fígado de Peixe	1
Macaé (4 estações)	Sedimento	4
29/06 a 03/07/97	Mexilhão	1
	Fígado de Peixe	3
Arraial do Cabo (3 estações)	Sedimento	3
10 a 13/12/96	Mexilhão	3
	Fígado de peixe	3
Rio-Angra (4 estações)	Sedimento	4
29/09 a 03/10/97	Mexilhão	2
	Fígado de Peixe	3
Parati (1 estação)	Sedimento	1
08/12/98	Mexilhão	0
	Fígado de Peixe	1
Total de amostras		32

3.2. ÁREA DE ESTUDO

O Estado do Rio de Janeiro (Figura 4), localizado na Região Sudeste do Brasil, é o segundo parque industrial do país, comporta no seu litoral inúmeras das mais importantes indústrias do país. Encontram-se nesta área, os maiores estaleiros do Brasil, além de várias indústrias de metalurgia, têxtil, de alimentos, e

de bebidas. A primeira usina nuclear brasileira também se localiza nesse litoral. A principal atividade econômica do estado, entretanto, é a extração de petróleo, sendo a bacia de Campos a maior produtora de todo o país (Atlas Geográfico, 1998). Na Figura 4 estão destacadas as regiões estudadas, mostradas em detalhes nas Figuras 5,6,7,8 e 9.

Figura 4 – Áreas de coleta ao longo do litoral do Estado do Rio de Janeiro (Atlas geográfico, 1998)

3.2.1. DESCRIÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA

Na Tabela 2 estão listadas as posições geográficas das estações de coleta, ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro, determinadas com GPS. Estão descritos também alguns pontos de referência visuais de cada estação. As coordenadas são referentes aos locais de coleta de sedimento. A partir desses pontos, foram feitos arrastes de 15 minutos com a rede de porta para a coleta dos

peixes. Os mexilhões foram coletados nos pontos mais próximos da coleta de sedimento.

Tabela 2 – Localização dos pontos de coleta de sedimento

Local	estação	Latitude	Longitude	Profundidade (metros)	Referência visual
Atafona (São João da Barra)	1	21°38,04'S	040°59,09'W	10	Saída do local onde ficam estacionados os barcos de pesca
Atafona	2	21°55,28'S	040°50,52'W	20	
Atafona	3	21°30,66'S	040°53,51'W	20	
Macaé	1	22°21,77'S	041°43,63'W	7	Vista das Ilhas do Arquipélago de Santana, onde se localiza o farol de Macaé
Macaé	2	22°24,64'S	041°38,10'W	30	Próxima ao Arquipélago de Santana
Macaé	3	22°26,27'S	041°46,68'W	20	Vista das ilhas e de uma plataforma de extração de petróleo
Macaé	4	22°26,15'S	041°40,00'W	30	Próxima ao Arquipélago de Santana
Arraial do Cabo	1	22°56,56'S	042°00,16'W	40	Próxima a Prainha
Arraial do Cabo	2	22°58,49'S	041°59,80'W	29	Entre a Ilha dos Porcos e a Ilha de Cabo Frio
Arraial do Cabo	3	23°00,34'S	042°02,33'W	65	Atrás da Ilha de Cabo Frio, do lado da Ponta do leste
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	1	23°05,19'S	043°08,91'W	48	Próxima a Ilha Redonda na direção da saída da Baía de Guanabara
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	1A	Sem marcação		21	Dentro da Baía de Guanabara, próxima a cabeceira da pista do aeroporto Santos Dumont
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	2	23°07,012'S	043°32,31'W	45	Pedra de Guaratiba
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	3	23°08,16'S	044°23,48'W	28	Baía da Ilha Grande, próxima a Angra dos Reis
Parati	1	23°55,63'S	045°41,59'W	43	Próxima à enseada de Juatinga

A seguir estão apresentadas algumas breves descrições dos locais amostrados, com algumas de suas características (Guia de praias, 1993):

Atafona – Localizada em São João da Barra, é uma região voltada para pesca e para o turismo. Possui águas turvas e perigosas. Nos últimos anos, o fenômeno das marés fez o mar avançar e destruir várias casas, bares e o pontal que o separa do rio. Na Figura 5 estão marcadas as estações de coleta desta região.

Figura 5 – Estações de coleta em Atafona (<http://www.mapblast.com>)

Macaé – A cidade abriga um grande terminal da Petrobrás e por isso está sujeita às operações relacionadas à extração do petróleo da Bacia de Campos, como a circulação de grandes navios e a existência do porto que os recebe. As estações amostradas nesta região podem ser vistas na Figura 6.

Figura 6 – Estações de coleta em Macaé

Arraial do Cabo – A Figura 7 mostra as estações deste município, onde se localiza o Instituto de estudos do mar “Almirante Paulo Moreira” (IEAPM) da Marinha do Brasil. É uma região turística tendo vários barcos para passeio, pescarias e mergulhos. Possui somente uma fábrica de soda cáustica e carbonato.

Figura 7 – Estações de coleta em Arraial do Cabo

Rio-Angra – A Figura 8 mostra as estações localizadas no trecho compreendido entre a cidade do Rio de Janeiro e Angra dos Reis. A Baía da Guanabara, localizada na capital fluminense, é considerada uma das áreas mais poluídas do litoral brasileiro. Esta área recebe os dejetos urbanos e industriais em grande quantidade, que é agravado ainda pelas intensas atividades portuárias e petrolíferas (Tommasi, 1987).

As áreas de coleta localizadas fora da Baía de Guanabara estão sujeitas às contaminações provenientes da área de Sepetiba, que possui praias impróprias para banho e de Angra dos Reis, que possui no seu litoral a Usina Nuclear de Angra dos Reis, além de um terminal de petróleo.

Figura 8 – Estações de coleta no trecho entre Rio de Janeiro e Angra dos Reis

Parati – A Figura 9 mostra a área amostrada, que faz parte de uma região voltada para o turismo, após ter sido uma próspera cidade que evoluiu em função dos seus engenhos de açúcar e aguardente, e que viveu posteriormente em função da pesca.

Figura 9 – Estações de coleta em Parati

3.3. COLETA

3.3.1. SEDIMENTOS

Os sedimentos marinhos foram coletados com pegador de fundo de aço inox, tipo Petersen modificado (Figura 10), com 0,04 m² de mandíbula, preso por um cabo de aço a um guincho elétrico operado da embarcação. A parte superficial do sedimento foi retirada com uma colher de aço inox e um mínimo de 100 g de sedimento foi transferido para uma embalagem de alumínio previamente calcinada em mufla a 400°C, por 4 horas. Após a coleta, as amostras foram congeladas em freezer a -15°C até a análise no laboratório.

Figura 10 – Pegador de fundo, tipo Petersen modificado

3.3.2. MEXILHÕES

Os mexilhões *Perna perna* (Figura 11) foram coletados manualmente em locais próximos às praias, onde se pode chegar a pé, ou então em pequenas ilhas e estruturas fixas (pontes, cais e piers) por onde se chegou através de mergulho. Uma vez que esses moluscos ficam fixos nos substratos, através do bisso, foi necessária a utilização de facas ou espátulas para que pudessem ser retirados. Aproximadamente 20 organismos foram coletados, separados de suas conchas e congelados em frascos de vidro previamente lavados e descontaminados com n-hexano.

Os mexilhões *Perna perna* ocorrem da Venezuela até o Uruguai, e no Brasil, são mais abundantes entre o Rio de Janeiro e Santa Catarina. Esses organismos vivem presos pelo bisso a um substrato duro da zona entre marés, tanto em pontos com arrebentação forte como em outros mais abrigados, onde os indivíduos apresentam tamanhos maiores (Boffi, 1979).

Figura 11 – Mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758)

3.3.3. PEIXES

Os peixes foram coletados com uma rede de porta (otter trawl) de 10 metros de boca (Figura 12), arrastada por 20 minutos. A malha do ensacador era

de 1 cm. Logo após a coleta, os peixes foram sacrificados. Os fígados, foram retirados e embrulhados em papel alumínio, previamente descontaminados com n-hexano. As amostras foram congeladas em freezer a -15°C até a análise no laboratório. As espécies coletadas em cada estação foram diferentes. A Tabela 3 lista os nomes de cada espécie coletada e que podem ser vistas na Figura 13.

Figura 12 – rede de porta (otter trawl)

Tabela 3 – Identificação dos peixes coletados na Costa do Rio de Janeiro.

Local de coleta	Nome científico	Nome popular	Comprimento (cm)	Peso (g)
Atafona #1	<i>Dasyatis guttata</i>	Raia lixa	13,1	786,24
Macaé #1	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	47,3	514,7
Macaé #2	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	47,0	530,4
Macaé #3	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	47,2	587,9
Arraial do Cabo #1	<i>Lophius gastrophysus</i>	Peixe-sapo/peixe- diabo	58,4	4527,2
Arraial do Cabo #2	<i>Lophius gastrophysus</i>	Peixe-sapo/peixe- diabo	54,6	2226,2
Arraial do Cabo #3	<i>Lophius gastrophysus</i>	Peixe-sapo/peixe- diabo	40	966,4
Rio-Angra #1	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	42,9	395,0
Rio-Angra #2	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	50,0	673,0
Rio-Angra #3	<i>Zapteryx brevirostris</i>	Viola cara curta	41,2	331,2
Parati	<i>Lophius gastrophysus</i>	Peixe-sapo/peixe- diabo	46,0	1225,0

Os hábitos alimentares e distribuição geográfica dos peixes coletados, descritas a seguir, diferem de uma espécie a outra, porém, todos são bentônicos ou seja, são peixes dependentes do fundo*:

Lophius gastrophysus (Ribeiro, 1915)

Ocorrência: costeira, de 40 a 179 m de profundidade

Alimentação: peixes

Distribuição: Rio de Janeiro a Argentina

Dasyatis guttata (Bloch & Shneider, 1801)

Ocorrência: costeira, fundo de areia, lama e cascalho

Alimentação: crustáceos, moluscos e principalmente invertebrados marinhos bentônicos.

Distribuição: Golfo do México até o litoral de São Paulo

Zapteryx brevirostris (Muller & Henle, 1841)

Ocorrência: costeira até 60 m de profundidade, sobre fundo de areia e cascalho.

Alimentação: invertebrados marinhos bentônicos, principalmente caranguejos, camarões e pequenos peixes.

Distribuição: Nordeste do Brasil a Argentina

* Informações fornecidas pelo Biólogo MSc. Ricardo Gaelzer do IEAPM.

Figura 13 – Peixes coletados no litoral do Rio de Janeiro: a) *Zapteryx brevirostris*; b) *Dasyatis guttata*; c) *Lophius gastrophysus*

3.4. LIMPEZA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO

3.4.1. VIDRARIA

Toda a vidraria utilizada foi imersa em solução de extran alcalino da Merck durante 24 horas, sendo, posteriormente enxaguada sucessivamente com água corrente e no final com água destilada e purificada com Milli-Q. O material foi seco em estufa a 120°C e armazenado após ser envolvido em papel alumínio. Antes da utilização, foi feita uma lavagem com o solvente (50% diclorometano em n-hexano). As ampolas de vidro limpas foram calcinadas a 400°C.

3.4.2. SOLVENTES E REAGENTES

Todos os solventes e reagentes foram testados para se verificar sua pureza. Foram utilizados n-hexano e diclorometano grau resíduos da Baker. A sílica, alumina (ambas com partículas de 0,063-0,200 mm), o sulfato de sódio da Merck e a lã de vidro, foram calcinados em mufla a 400°C por 4 horas. O cobre foi limpo e ativado com ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹.

3.5. ANÁLISES

3.5.1. SEDIMENTOS

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP (LabQOM-IOUSP).

Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa a 50°C. O procedimento adotado foi o recomendado por UNEP (1991), com algumas modificações, como mostra o fluxograma da Figura 14. Depois de secas, as amostras foram homogeneizadas em almofariz com pistilo e transferidas para frascos de vidro, previamente descontaminados. Uma quantidade de 25 g foi extraída em Soxhlet com 50% de diclorometano (DCM) em n-hexano durante 8 horas. Antes da extração, foram adicionados os padrões internos (surrogate) de organoclorados (PCB-29), de hidrocarbonetos alifáticos (n-heptadeceno ou n-octadeceno) e aromáticos (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂). A definição de padrão interno (surrogate) neste trabalho refere-se a um composto adicionado à amostra, antes da extração, para acompanhar todo o procedimento metodológico. As massas adicionadas foram de 100 ng, 5 e 4 µg, respectivamente. O n-octadeceno foi substituído pelo n-heptadeceno por não estar mais disponível na época. Foram adicionados também durante a extração, fios de cobre ativado, para que o enxofre presente pudesse ser precipitado na forma de sulfeto de cobre. O enxofre é um interferente nas análises cromatográficas uma vez que esse composto poderia interferir nas análises cromatográficas.

O extrato foi evaporado a 5 mL em evaporador rotativo a vácuo e uma alíquota de 0,5 mL foi retirada para se determinar a quantidade de lipídios

extraíveis no solvente utilizado. Estes 0,5 mL foram evaporados e os resíduos pesados até obtenção de valor constante. Os 4,5 mL restantes foram evaporados a aproximadamente 1 mL e submetido à cromatografia de adsorção em coluna. A

Figura14 – Fluxograma da análise de sedimento e organismos

coluna utilizada foi preenchida com 1,8 g de alumina sobre 3,2 g de sílica, ambas 5% desativadas com água pré-extraída com n-hexano/DCM. No topo da coluna foi adicionado ~1 g de sulfato de sódio para reter umidade, e fixar os adsorventes, de maneira que se evitasse rachaduras na camada de sílica e alumina.

A eluição foi feita com 10 mL de n-hexano (fração 1 = F_1) e 20 mL de 30% de diclorometano em n-hexano (fração 2 = F_2). Na F_1 foram analisados os hidrocarbonetos alifáticos no cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama (GC-FID), na F_2 os PAHs com o cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS). Os organoclorados foram analisados nas duas frações (F_1+F_2) com o cromatógrafo a gás com detetor de captura eletrônica (GC-ECD).

Para se calcular as recuperações do método, foram adicionados, antes da injeção no GC, padrões de concentrações conhecidas, aos quais foram atribuídos os nomes de padrões internos cromatográficos (PI-CG). Para se avaliar a recuperação dos OCs foi utilizado o 2,4,5,6-tetracloro-meta-xileno (TCMX) – 100 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$. Para os hidrocarbonetos alifáticos o padrão utilizado foi o eicoseno (5 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) e para os PAHs o 9,10 dihidroantraceno (5 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$). As recuperações dos padrões internos foram calculadas com base nas concentrações encontradas dos PI-CG. Somente as recuperações entre 50-120% foram consideradas para os cálculos. As amostras que se apresentaram fora dessa faixa foram desprezadas e uma nova extração com outra alíquota da amostra foi feita.

3.5.2. MEXILHÕES E PEIXES

As amostras de mexilhões (tecidos) e os fígados de peixes foram secos durante 72 horas em liofilizador. Em seguida, foram homogeneizados em almofariz com pistilo e armazenados em frascos de vidro, previamente descontaminados. Um grama desse homogenato foi extraído em Soxhlet, da mesma maneira que os sedimentos. A purificação e extração, entretanto, foram

feitas em colunas com um diâmetro maior e com uma maior quantidade de alumina (8 g) sobre sílica (8 g), seguindo procedimento descrito em MacLeod *et al.* (1986), com algumas modificações, como está parcialmente descrito em Taniguchi (1995) e Yogui *et al.* (2001). Essa mudança foi necessária devido ao fato dos organismos possuírem uma quantidade de gordura muito maior que os sedimentos. Essa quantidade foi previamente determinada para que a coluna pudesse reter os lipídios extraíveis no solvente utilizado, considerando-se que a quantidade de lipídios que cada 10 g de alumina consegue reter é de 100 mg. Dessa maneira, a quantidade máxima que a coluna utilizada poderia reter era de 80 mg de lipídios. A eluição foi feita com 40 mL de n-hexano (F₁) e 45 mL de 30% de diclorometano em n-hexano (F₂). As análises finais foram feitas da mesma maneira que os sedimentos.

As amostras que apresentaram problemas nas análises com GC, devido a presença de lipídios, foram purificadas novamente com uma coluna contendo 8 g de alumina e 45 ml de 30% de diclorometano em n-hexano.

3.6. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA

Para aumentar o grau de confiabilidade de qualquer tipo de determinação é necessário que se tenha muito cuidado com as contaminações e se faça um controle rigoroso do material utilizado e da metodologia empregada.

A avaliação da metodologia utilizada foi feita através das análises com material de referência certificado (SRM 2974, SRM 1588a e SRM 1941 a (item 3.6.5). O controle de qualidade analítica foi feito através de brancos e curvas de calibração com padrões certificados (item 3.6.4).

3.6.1. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Os hidrocarbonetos alifáticos foram analisados em cromatógrafo a gás com detetor de ionização de chama (GC-FID) da marca Hewlett Packard, modelo 5890 serie II, com coluna capilar de 25 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno com fase de 5%fenil 95%metil silicona e 0,52 μm de espessura do filme. As condições de análise estão descritas a seguir e a rampa de temperatura é mostrada na Figura 15.

Medidas dos fluxos de gases do GC-FID com o forno a 150°C:

Fluxo de hidrogênio (H_2) na coluna: 2,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (5 psi)

Fluxo de H_2 na purga do septo: 3-5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Fluxo de H_2 na purga total: 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Make up (N_2) ou gás auxiliar: 35 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Ar: 350 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

H_2 : 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Temperatura do injetor: 280°C

Temperatura do detector: 325 °C

Rampa de temperatura (tempo total): 63 min

Técnica de injeção: “splitless”

Abertura da purga: 1 min

Figura 15 – Rampa de temperatura para hidrocarbonetos alifáticos (GC-FID) e PAHs (GC-MS).

As condições do cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massa e a coluna capilar utilizadas foram as mesmas do GC-FID. O espectrômetro de massa utilizado foi da marca V.G. Masslab - Fisons modelo Trio 1000, onde a análise foi feita em modo SIM (single ion monitoring), com a temperatura da interface a 290°C e da fonte de íons a 250°C. O gás de arraste utilizado foi o hélio.

Os organoclorados foram analisados em cromatógrafo semelhante ao utilizado para análise dos hidrocarbonetos, porém com detetor de captura de elétrons (GC-ECD). A coluna utilizada também foi similar a do GC-FID. As condições do cromatógrafo estão descritas a seguir e a rampa de temperatura utilizada está mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Rampa de temperatura do GC-ECD para análise de organoclorados.

Medidas dos fluxos de gases do GC-ECD com o forno a 100°C:

Fluxo de H₂ na coluna: 2,02 ml.min⁻¹ (6 psi)

Fluxo de H₂ na purga do septo: 3-5 ml.min⁻¹

Fluxo de H₂ na purga total: 50 ml.min⁻¹

Make up (N₂) ou gás auxiliar: 35 ml.min⁻¹

Temperatura do injetor: 275°C

Temperatura do detector: 325 °C

Rampa de temperatura (tempo total): 94,3 min

Técnica de injeção: “splitless”

Abertura da purga: 1,25 min

3.6.2. LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO

O limite de detecção do método (LDM) é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida e definida com 95% de

segurança que a concentração do analito é maior que zero e é determinada em uma matriz contendo esse analito (Wade & Cantillo, 1994).

O processo utilizado, segundo Wade & Cantillo (1994), para a determinação do LDM consistiu na análise de 7 replicatas de uma amostra que continha todos os analitos de interesse em uma concentração de um a cinco vezes maior que o limite de detecção dos equipamentos utilizados (GC-ECD, GC-FID e GC-MS). As análises seguiram o procedimento normal das amostras. Depois de analisadas, foi calculado o desvio padrão das concentrações das replicatas e multiplicado por três, obtendo-se assim o LDM. A Tabela 4 mostra o limite de detecção dos pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados, hidrocarbonetos alifáticos e PAHs. Como os resultados nas três matrizes foram similares, foi utilizada a média dos três valores obtidos, que foi aplicada como LDM para todas as tabelas de resultados.

3.6.3. PADRÕES DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Os padrões de referência certificados da mistura de pesticidas organoclorados e PCBs foi da Ultra Scientific (CUS-2636) dos Estados Unidos (EUA). Os padrões internos de OCs e mistura de PAHs (SRM 1491) foram adquiridos do NIST (National Institute of Standards and Technology) dos EUA. Alguns padrões dos congêneres individuais de PCBs foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer, da Alemanha. Os padrões de hidrocarbonetos alifáticos e PAHs deuterados são provenientes da Supelco dos EUA.

Para este trabalho, foram estudados somente os pesticidas organoclorados da família dos HCHs e DDTs. Nem todos os compostos incluídos nas misturas de PCBs e PAHs foram considerados, devido a problemas de contaminação.

Tabela 4 – Limite de detecção (LDM) para pesticidas organoclorados, PCBS, PAHs (ng.g^{-1} peso seco) e hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)

Organoclorados		PAHs		HCs Alifáticos	
Composto	LDM	Composto	LDM	Composto	LDM
PCB-18	0,04	Naftaleno	0,020	C-12	0,0002
PCB-44	0,03	1-metilnaftaleno	0,014	C-13	0,0007
PCB-52	0,02	2-metilnaftaleno	0,014	C-14	0,0016
PCB-101	0,01	2,6-dimetilnaftaleno	0,012	C-15	0,0007
PCB-105	0,12	2,3,5 trimetilnaftaleno	0,006	C-16	0,0025
PCB-118	0,02	Acenafteno	0,002	C-17	0,0074
PCB-128	0,03	Fluoreno	0,006	Pristano	0,0053
PCB-138	0,03	Fenantreno	0,006	C-18	0,0018
PCB-149	0,02	metilfenantrenos	0,012	Fitano	0,0005
PCB-153	0,06	Fluoranteno	0,017	C-19	0,0009
PCB-180	0,02	Pireno	0,016	C-20	0,0055
PCB-187	0,01	Benzo[a]antraceno	0,012	C-21	0,0112
PCB-195	0,02	Criseno	0,012	C-22	0,0020
PCB-206	0,03	Benzo[b]fluoranteno	0,002	C-23	0,0024
Total PCBs	0,46	Benzo[k]fluoranteno	0,012	C-24	0,0024
α -HCH	0,01	Benzo[a]pireno	0,022	C-25	0,0034
β -HCH	0,05	Benzo[e]pireno	0,022	C-26	0,0015
γ -HCH	0,03	Perileno	0,017	C-27	0,0009
δ -HCH	0,02	Dibenzo[ah]antraceno	0,018	C-28	0,0041
Total HCH	0,11	Benzo[ghi]perileno	0,002	C-29	0,0016
p,p'-DDE	0,01	Total PAHs	0,244	C-30	0,0021
o,p-DDD	0,01			C-31	0,0042
p,p'-DDD	0,01			C-32	0,0022
o,p'-DDT	0,01			C-33	0,0001
p,p'-DDT	0,10			C-34	0,0062
Total DDT	0,14			Total	0,0656

3.6.4. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A calibração dos equipamentos (GC-FID, GC-ECD, GC-MS) requer a utilização de padrões certificados, citado no item anterior, e solventes de conhecida pureza (item 3.4.2). As soluções de padrões de calibração para organoclorados continham os nove pesticidas organoclorados, 14 congêneres de PCBs, além do PCB-29, utilizado como padrão interno. As concentrações utilizadas foram 5, 20, 80, 100 e 200 $\text{pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$. Os padrões utilizados estão listados na Tabela 5.

As curvas de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos foram feitas com soluções de padrões contendo n-alcanos pares desde o C_{12} até o C_{34} , os n-alcanos ímpares C_{17} , C_{21} , C_{23} , C_{25} e C_{27} , além do pristano e do padrão interno (n-heptadeceno). As concentrações utilizadas para a curva foram 1 - 2,5 - 5 e 7,5 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

Todos os compostos apresentaram uma curva analítica com boa correlação ($>0,995$). A Figura 17 mostra alguns exemplos das curvas de calibração dos compostos estudados.

x – relação de concentração (composto/PI)

y – relação de área (composto/PI)

A – hidrocarbonetos (GC-FID)

B – organoclorados (GC-ECD)

Figura 17 – Curva de calibração de alguns compostos estudados

Tabela 5 – Pesticidas organoclorados e PCBs analisados e suas estruturas

Pesticidas organoclorados	PCBs
α -HCH	PCB-18
β -HCH	PCB-44
γ -HCH	PCB-52
δ -HCH	PCB-101
p,p'-DDE	PCB-105
o,p'-DDD	PCB-118
p,p'-DDD	PCB-128

Tabela 5 – continuação

Pesticidas organoclorados	PCBs
o,p'-DDT	PCB-138

p,p'-DDT	PCB-149

	PCB-153

	PCB-180

Padrão interno PCB-29	PCB-187

	PCB-195

	PCB-206

Os PAHs analisados e suas estruturas estão listados na Tabela 6. A curva de calibração foi feita através dos padrões com concentrações de 0,1-0,5-2,5-1,0 e 5,0 ng.µL⁻¹.

Tabela 6 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos analisados

PAHs analisados	Estrutura
Naftaleno
2metilnaftaleno
1metilnaftaleno
2,6 dimetilnaftaleno
Acenafteno
2,3,5 trimetilnaftaleno
Fluoreno
Fenantreno
1metilfenantreno
Fluoranteno
Pireno

Tabela 6 - continuação

PAH	estrutura
Benzo[a]antraceno
Criseno
benzo(b) fluoranteno
benzo(k) fluoranteno
benzo(e) pireno
benzo(a) pireno
Perileno
dibenzo(ah) antraceno
benzo(ghi) perileno
Padrões internos	
Naftaleno-d-8	
Acenafteno-d-10	
Fenantreno-d-10	
Criseno-d-12	
Perileno-d-12	
9,10 dihidroantraceno

3.6.5. MATERIAL DE REFERÊNCIA

Os materiais de referência certificados são utilizados para avaliar os métodos analíticos e avaliar a sua precisão e exatidão. Neste estudo foram analisados três materiais de referência certificados, provenientes do NIST dos Estados Unidos, pois as matrizes analisadas neste trabalho apresentam composições diferentes entre si. Para avaliar a análise de sedimentos, foi utilizado o material SRM (Standard Reference Material) 1941a (orgânicos em sedimento marinho). Para avaliar o procedimento dos mexilhões foi analisado o SRM 2974 (orgânicos em tecido de mexilhão *Mytilus edulis* liofilizado). Os materiais citados continham os pesticidas organoclorados, PCBs e PAHs. Somente o sedimento apresentou os valores certificados de hidrocarbonetos alifáticos. O material de referência analisado para avaliar a metodologia de peixes (SRM 1588a – orgânicos em óleo de fígado de bacalhau) continha somente valores certificados para os organoclorados. As Tabelas 7, 8, 9 e 10 apresentam os valores certificados e os seus desvios padrões. Os valores não certificados referem-se às concentrações utilizadas apenas como valores de referência, uma vez que não foram confirmados por uma técnica analítica independente, como exige a certificação.

Segundo Wade & Cantillo (1994), os valores certificados dos materiais de referência da NIST poderiam ser determinados com 95% de probabilidade de acerto. Entretanto, na prática existe um intervalo que exprime uma variação mais realista e que é considerada aceitável. As análises realizadas neste trabalho, seguiram o critério adotado pelo programa NS&T (National Status and Trends),

que utiliza um intervalo de 35% acima e abaixo das incertezas das concentrações encontradas nos materiais de referência.

Tabela 7 – Avaliação do método para PAHs em sedimento utilizando o SRM 1941a (ng.g⁻¹ peso seco).

PAHs	Concentração obtida	Valor certificado
Naftaleno	978	1010 ± 140
Fenantreno	467	489 ± 23
Fluoranteno	925	981 ± 78
Pireno	803	811 ± 24
Benzo[a]antraceno	406	427 ± 25
Criseno	372	380 ± 24
Benzo[e]pireno	510	553 ± 59
Benzo[a]pireno	577	628 ± 52
Perileno	405	452 ± 58
1-metilfenantreno*	80	101± 27
2-metilfenantreno*	126	158± 32
3-metilfenantreno*	79	97± 32

* valor não certificado

Tabela 8 – Avaliação do método para pesticidas organoclorados e PCBs no material de referência de sedimento SRM 1941a (ng.g⁻¹ em peso seco)

DDTs	Valor obtido	Valor certificado
p,p'-DDE	6,62	6,59 ± 0,56
p,p'-DDD	5,20	5,06 ± 0,58
p,p'-DDT*	<0,10	1,25 ± 0,10
PCBs		
PCB-44	4,86	4,80 ± 0,62
PCB-52	7,63	6,89 ± 0,56
PCB-101	10,4	11,0 ± 1,6
PCB-118	6,5	10,0 ± 1,1
PCB-128	1,03	1,87 ± 0,32
PCB-138#	12,36	13,38 ± 0,97
PCB-149	9,0	9,2 ± 1,1
PCB-153	16,1	17,6 ± 1,9
PCB-180	6,50	5,83 ± 0,58
PCB-206	2,40	3,67 ± 0,87

* valor não certificado

soma dos PCBs 138, 163 e 164

Tabela 9 - Valores certificados de PAHs, DDTs e PCBs no material de referência de mexilhão SRM 2974 (ng.g⁻¹ peso seco)

PAHs	Valor obtido	Valor certificado	DDTs	Valor obtido	Valor certificado
Naftaleno*	10,91	9,63 ± 0,61	p,p'-DDE	76,7	51,2 ± 5,7
Fluoreno*	3,14	4,69 ± 0,34	p,p'-DDD*	57,7	43,0 ± 6,4
Fluoranteno	207,7	163,7 ± 10,3			
Pireno	155,8	151,6 ± 8,0	PCBs		
Benzo[a]antraceno	27,7	32,5 ± 4,8	PCB-18*	33,3	26,8 ± 3,3
Criseno	51,8	44,2 ± 2,7	PCB-44	78,0	72,7 ± 7,7
Benzo[b]fluoranteno	47,8	46,4 ± 4,0	PCB-52	136	115 ± 12
Benzo[k]fluoranteno	17,2	20,2 ± 1,0	PCB-101	160	128 ± 10
Benzo[e]pireno	58,5	84,0 ± 3,2	PCB-118	154,9	130,8 ± 5,3
Benzo[a]pireno	9,31	15,63 ± 0,80	PCB-149	51,1	87,6 ± 3,5
Dibenzo[a,h]antraceno	3,30	3,00 ± 0,22	PCB-153	159,1	145,2 ± 8,8
Benzo[ghi]perileno	32,9	22,0 ± 2,3	PCB-187	48,1	34,0 ± 2,5
1-metilfenantreno*	16,3	10,5 ± 4,8			
1-metilnaftaleno*	1,70	3,47 ± 0,85			
2-metilnaftaleno	6,16	6,48 ± 0,85			

* valor não certificado

soma dos congêneres 138, 163 e 164

Tabela 10 – Avaliação do método para organoclorados em fígado de peixe utilizando o óleo de fígado de bacalhau SRM 1588a (ng.g⁻¹)

Composto	Concentração obtida	Valor certificado
α -HCH	89,2	85,3 $\pm$ 3,4
γ -HCH	16,7	24,9 $\pm$ 1,7
p,p'-DDE	541	651 $\pm$ 11
o,p'-DDD	50,6	36,3 $\pm$ 1,4
p,p'-DDD	273	254 $\pm$ 11
o,p'-DDT	191,0	156,0 $\pm$ 4,4
p,p'-DDT	512	524 $\pm$ 12
PCB-18*	9,5	8,1 $\pm$ 2,2
PCB-44	41,8	35,1 $\pm$ 1,4
PCB-52	92,0	83,3 $\pm$ 2,3
PCB-101	142,4	126,5 $\pm$ 4,3
PCB-105	46,9	60,2 $\pm$ 2,3
PCB-118	151,9	176,3 $\pm$ 3,8
PCB-128	28,3	47,0 $\pm$ 2,4
PCB-138/160	235,2	263,5 $\pm$ 9,1
PCB-149	77,0	105,7 $\pm$ 3,6
PCB-153	306,6	273,8 $\pm$ 7,7
PCB-180	108,1	105,0 $\pm$ 5,2
PCB-187	43,56	35,23 $\pm$ 0,80
PCB-206*	4,4	3,4 $\pm$ 1,6

* valor não certificado

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. HIDROCARBONETOS E ORGANOCLORADOS EM SEDIMENTOS

4.1.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Existem várias fontes de hidrocarbonetos para o ambiente e, por isso, sua distribuição varia muito de um local para outro. Quantidades consideráveis de hidrocarbonetos, provenientes do petróleo e derivados, são introduzidos no ambiente marinho através de drenagem urbana, efluentes domésticos e industriais, atividades náuticas, derrames, etc. Além disso, existem os hidrocarbonetos provenientes de fontes naturais que incluem as plantas terrestres, animais, bactérias, microalgas e macroalgas. Uma fração dos hidrocarbonetos é assimilada pela biota, perdida por evaporação, fotooxidação, biodegradação, etc. Entretanto, grande parte desses compostos se deposita no sedimento, podendo permanecer ali durante anos (Volkman *et al.*, 1992).

Assim sendo, os sedimentos são particularmente úteis na identificação dos contribuintes predominantes, por atuarem como repositórios dos poluentes, fornecendo um registro integrado dos eventos que ocorrem na coluna d'água (Bícego, 1996).

O grau de contaminação por petróleo ou derivados de uma determinada região pode ser avaliado pela quantidade e distribuição individual de hidrocarbonetos encontrados no sedimento (Farrington *et al.*, 1977). Entretanto, altas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos nem sempre significam que os locais estão contaminados. É necessário, portanto, que os dados de hidrocarbonetos sejam

interpretados através de alguns parâmetros, úteis para a sua distinção, ou seja, se são provenientes de origem biogênica ou antropogênica.

A Tabela 11 apresenta alguns indicadores aceitos para se distinguir os hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos, tais como, a concentração de alifáticos totais, o índice de preferência de carbono e a razão entre pristano e fitano, além das concentrações dos n-alcenos individuais, contendo entre 12 e 34 átomos de carbono, determinadas na fração 1 (F_1) dos extratos dos sedimentos analisados ao longo do litoral do Rio de Janeiro. Os alifáticos resolvidos são referentes a todos os picos que puderam ser resolvidos pela coluna cromatográfica e os alifáticos totais se referem à soma dos hidrocarbonetos resolvidos aos não resolvidos (mistura complexa mal resolvida – UCM)

Concentrações de alifáticos totais encontrados em sedimentos não poluídos normalmente apresentam valores de, em média, $5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (UNEP, 1991; NRC, 1985), chegando a $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos estuarinos e até maiores onde há contribuição significativa de plantas superiores (Volkman *et al.*, 1992).

A contribuição natural de hidrocarbonetos de origem continental é constituída, na maior parte, de n-alcenos derivados de ceras cuticulares de plantas superiores, que se caracterizam por cadeias moleculares longas e com número ímpar de carbonos ($n\text{-C}_{23}$ a $n\text{-C}_{33}$) com predomínio dos compostos $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ ou $n\text{-C}_{31}$ (NRC, 1985). No fitoplâncton marinho e nas algas bentônicas, os n-alcenos mais abundantes são os de cadeia ímpar entre $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{21}$, principalmente o $n\text{-C}_{15}$ e o $n\text{-C}_{17}$.

Os n-alcenos de origem fóssil apresentam uma composição variável, conforme sua fonte específica: petróleo bruto e produtos derivados do petróleo (Medeiros, 2000).

Tabela 11 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento do litoral do estado do Rio de Janeiro ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)

Local	Atafona			Macaé				Arraial			Rio-Angra				Parati
Estação	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1A	#1
Composto															
C-12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
C-13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
C-14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	n.d.	0,05	n.d.
C-15	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,02	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	n.d.
C-16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.
C-17	0,05	0,05	0,01	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	n.d.
C-18	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	n.d.
C-19	0,02	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,02	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
C-20	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	0,03	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
C-21	0,05	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	0,03	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.
C-22	0,02	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,03	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
C-23	0,04	0,10	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,03	0,25	0,04	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
C-24	0,03	0,05	0,01	n.d.	0,02	n.d.	0,04	0,27	0,05	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
C-25	0,09	0,18	0,02	n.d.	0,07	n.d.	0,12	0,33	0,07	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	n.d.
C-26	0,06	0,09	0,02	n.d.	0,03	n.d.	0,04	0,22	0,06	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	n.d.
C-27	0,21	0,37	0,01	n.d.	0,11	n.d.	0,19	0,22	0,07	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	n.d.
C-28	0,10	0,17	0,02	n.d.	0,06	n.d.	0,08	0,17	0,07	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	n.d.
C-29	0,36	0,89	0,03	n.d.	0,26	0,02	0,38	0,16	0,08	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	0,03
C-30	0,13	0,23	0,02	n.d.	0,07	n.d.	0,09	0,10	0,05	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	n.d.
C-31	0,30	0,70	0,02	n.d.	0,31	0,02	0,44	0,17	0,10	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	n.d.
C-32	0,09	0,19	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	0,12	0,10	0,05	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,18	n.d.
C-33	0,33	n.d.	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	0,54	0,12	0,06	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,47	n.d.
C-34	0,06	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,05	0,04	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,24	n.d.
Alcanos															
Totais	1,97	3,25	0,16	n.d.	1,51	0,07	2,19	2,80	0,92	1,38	0,02	0,03	n.d.	2,57	0,03
Alifáticos resolvidos															
alifáticos totais	3,53	6,54	0,34	n.d.	2,13	3,17	2,88	11,52	2,68	5,74	0,02	0,03	n.d.	7,77	0,30
CPI	3,04	2,84	1,24	-	4,58	-	4,29	1,36	1,38	1,43	-	-	-	1,52	-
UCM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55,21	n.d.
Pristano	0,08	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,19	n.d.
Fitano	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,12	n.d.
pristano/fitano	-	-	-	-	-	-	-	2,00	3,00	1,00	-	-	-	1,58	-
Lipídios (mg.g^{-1})															
	0,32	0,68	0,12	0,44	0,56	0,40	0,85	0,84	0,40	0,36	0,68	0,48	0,52	1,36	0,16

n.d. – não detetado (<LDM listados na Tabela 4 – item 3.6.2)

O petróleo apresenta em sua composição uma gama de n-alcanos variando, em média, de 1 a 40 átomos de carbonos. Caracteriza-se também pela ausência de uma predominância ímpar ou par no número de carbonos das cadeias moleculares (Simoneit, 1993).

A contribuição relativa dos n-alcanos de origem natural comparada com os de origem antropogênica pode ser medida através do CPI (Índice Preferencial de Carbono), de acordo com a seguinte equação (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996):

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} \right]$$

Os valores de CPI entre 4 e 7 mostram que há uma predominância de n-alcanos biogênicos, de origem terrestre. Os valores em torno de 1 indicam, geralmente, a presença de n-alcanos provenientes de contaminação petrogênica (Bouloubassi, 1990).

Embora os valores de alifáticos totais em Atafona, localizada no município de São João da Barra no estado do Rio de Janeiro, tenham sido baixos (0,34 a 6,54 $\mu\text{g.g}^{-1}$), os valores de CPI variaram de 1,24 a 3,04, o que pode indicar uma introdução de compostos do petróleo na região. Observando-se a distribuição dos n-alcanos (Figura 18), no entanto, pode-se afirmar que há também uma fonte de introdução hidrocarbonetos oriundos de plantas superiores nos sedimentos amostrados, devido à predominância dos n-alcanos de maior peso molecular e com número ímpar de carbonos (C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33}). Segundo Volkman (1992), quando as concentrações de alifáticos totais não é muito alta (menor que 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$), as concentrações dos hidrocarbonetos biogênicos podem exceder a dos

hidrocarbonetos do petróleo, muitas vezes mascarando uma possível contribuição desses compostos.

A pesca artesanal é uma das principais atividades econômicas na costa Norte do Rio de Janeiro, com destaque para 6 portos pesqueiros incluindo a região de Atafona. Esses portos concentram mais de 3000 pescadores e cerca de 600 embarcações, além das frotas pesqueiras de outros estados, como São Paulo e Santa Catarina, que vão explorar os recursos pesqueiros da região. As embarcações são movidas através dos motores a diesel e estas constituem uma das fontes de hidrocarbonetos de petróleo na região (Beneditto *et al.*, 2001).

Figura 18 – Distribuição de n-alcanos no sedimento de Atafona #1

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em Macaé variaram de <0,07 a 3,17 µg.g⁻¹, que são concentrações baixas, típicas de locais de baixa ou nenhuma contaminação (Volkman, 1992). Entretanto, é importante levar em consideração também a granulometria e composição do sedimento (Tabela 12).

Trabalhos realizados por Tommasi *et al.* (1993) avaliaram a região da Bacia de campos em vários pontos, incluindo Macaé e Atafona. Esses autores determinaram baixas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (<LDM a $1,03 \mu\text{g.g}^{-1}$) principalmente devido ao fato do sedimento ser predominantemente constituído por areia média ou grossa e até calcário coralino. Esse fato dificulta a retenção dos compostos orgânicos pelo sedimento.

Tabela 12* – Granulometria dos sedimentos coletados ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro.

Local	estação	Composição	% carbono orgânico
Atafona (São João da Barra)	1	Silte médio	1,36
Atafona	2	Areia muito fina	1,49
Atafona	3	Areia fina	0,26
Macaé	1	Areia grossa	0,31
Macaé	2	Silte médio	3,89
Macaé	3	Areia muito grossa	0,13
Macaé	4	Silte muito fino	1,60
Arraial do Cabo	1	Silte grosso	1,91
Arraial do Cabo	2	Areia muito fina	1,13
Arraial do Cabo	3	Areia muito fina	2,45
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	1	Areia grossa	não analisada
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	1A	Areia fina	não analisada
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	2	Areia grossa	não analisada
Rio de Janeiro a Angra dos Reis	3	Areia muito fina	não analisada
Parati	1	Areia fina	não analisada

* identificação realizada pelo Instituto de Estudos do Mar “Almirante Paulo Moreira”

O CPI das amostras de Macaé (4,29 e 4,58) mostra a predominância dos n-alcenos biogênicos, ou seja, com número ímpar de carbonos. Entretanto, pode-se observar pela Figura 19 que há também uma contaminação por óleo na região.

Figura 19 - Distribuição de n-alcenos no sedimento de Macaé #4

É interessante observar que, dentre as amostras coletadas em Macaé neste trabalho, somente naquelas que apresentavam silte foi possível detetar os hidrocarbonetos biogênicos ou do petróleo (estações 2 e 4), mesmo em baixas concentrações. Nos sedimentos das estações 1 e 3, cuja composição era principalmente de areia, as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção do método.

Os sedimentos de Arraial do Cabo apresentaram também baixas concentrações de hidrocarbonetos do petróleo (2,68 a 5,74 µg.g⁻¹). Entretanto, as distribuições dos n-alcenos apresentaram-se bem diferentes dos sedimentos de

Atafona e Macaé. A Figura 20 mostra que não há predominância dos n-alcenos ímpares sobre os pares, o que evidencia uma introdução de origem petrogênica. Os valores do CPI variaram de 1,36 a 1,43, o que indica uma distribuição equitativa entre n-alcenos ímpares e pares, característica apresentada por sedimentos contaminados por óleo.

Figura 20 – Distribuição de n-alcenos em sedimento de Arraial do Cabo #1

Além dos n-alcenos pode-se avaliar a presença individual de alguns hidrocarbonetos alifáticos ramificados. Dentre esses, pode-se destacar o pristano (C₁₉) e fitano (C₂₀), isoprenóides mais comuns na maioria dos sedimentos marinhos, pois estão presentes em todos os petróleos e também em fontes naturais. O pristano é mais comum entre os hidrocarbonetos biogênicos, enquanto que o fitano raramente é biossintetizado. Sendo assim, pode-se utilizar a razão pristano/fitano para diferenciar a origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos. Em sedimentos não

contaminados por óleo, a razão é maior que um, normalmente entre 3 e 5 (Steinhauer & Boehm, 1992).

Os sedimentos de Arraial mostraram razões pristano/fitano de 2,0 (#1), 3,0 (#2) e 1,0 (#3). O valor encontrado no petróleo é de aproximadamente 1,5 e por isso, os valores da #1 e #3 podem indicar uma introdução de óleo na região. Apesar da #2 ter apresentado um valor igual a 3, o que indicaria o limite de um sedimento não contaminado, a Figura 21 mostra uma distribuição de n-alcanos típica de contaminação por óleo. Além disso, pode-se constatar nessa mesma figura a presença de uma elevação na linha de base do cromatograma referente a essa amostra, que é a mistura complexa mal resolvida (UCM).

A UCM é uma das características mais importantes da presença de hidrocarbonetos do petróleo em sedimentos, quando analisados por cromatografia em fase gasosa. A elevação da linha de base é caracterizada por uma mistura muito complexa de compostos cíclicos e ramificados, que não podem ser separados pela coluna capilar (Farrington & Quinn, 1973; Gough & Rowland, 1990). Esses compostos são mais resistentes à degradação do que os que apresentam estruturas mais simples, e por isso tendem a se acumular nos sedimentos (Volkman, 1992).

A UCM pode se apresentar sob a forma de uma rampa unimodal ou bimodal nos cromatogramas (Medeiros, 2000). A posição da rampa unimodal da UCM situa-se entre os n-alcanos $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{35}$, com altura máxima geralmente entre os compostos $n\text{-C}_{27}$ e $n\text{-C}_{31}$, cuja ocorrência é relacionada à presença de resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microorganismos (Eganhouse & Kaplan, 1982). No caso da UCM bimodal, uma segunda rampa, menos pronunciada, ocorre entre os alcanos C_{16} e C_{22} (Bouloubassi & Saliot, 1993).

Apesar da baixa concentração, os sedimentos de Arraial apresentaram uma UCM unimodal, com uma distribuição entre os compostos $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{34}$, com o seu máximo entre $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{30}$, o que indica uma introdução de hidrocarbonetos alifáticos petrogênicos. A presença bem definida dos n -alcanos estudados em cima da UCM mostra uma contaminação recente por compostos do petróleo, além da contaminação acumulada de óleos já intemperizados e acumulados, o que caracteriza a UCM.

Figura 21 – Cromatograma apresentando a mistura complexa mal resolvida (UCM) na amostra de sedimento de Arraial do Cabo # 2 comparada com uma amostra sem a UCM de Macaé (#4).

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nos sedimentos do trecho situado entre as cidades do Rio de Janeiro e Angra dos Reis ficaram abaixo do limite de detecção, com exceção da estação 1A, que foi coletada dentro da Baía de Guanabara ($62,98 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Os parâmetros utilizados para identificação da origem da contaminação na Baía de Guanabara indicam uma introdução petrogênica no sedimento amostrado tal como constatou Hamacher (1996), que amostrou sedimentos em toda a região da Baía de Guanabara. Esses resultados são comparáveis aos locais mais poluídos do litoral Brasileiro, como a Baía de Santos em São Paulo (Medeiros, 2000) e da Baía de Todos os Santos, na Bahia (Machado, 1996).

O resultado do CPI (1,52) dessa estação (# 4), mostra que não existe uma predominância dos n-alcenos ímpares sobre os pares (Figura 22). As razões pristano/fitano (1,62) também mostram que a contaminação é tipicamente de origem petrogênica. As razões encontradas em alguns petróleos são próximas à encontrada no sedimento da Baía de Guanabara deste estudo. No óleo Prudhoe Bay, por exemplo, estudado no Mar de Beaufort, no Alaska, por Steinhauer & Boehm (1992), essa razão é de 1,5.

Figura 22 – Distribuição de n-alcenos em sedimento Rio-Angra #1A

A UCM apresentada pelo sedimento do trecho de Rio-Angra, #1A (Figura 23) mostra um perfil diferente dos sedimentos de Arraial do Cabo, além de apresentar uma concentração mais alta ($55,21 \mu\text{g.g}^{-1}$). Esta amostra apresentou uma conformação bimodal da UCM, indicando a presença de hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos de menor peso molecular (tipicamente entre os alcanos C_{16} e C_{22}) originários de resíduos de óleo combustível e lubrificante (Boulobassi & Saliot, 1993). Além disso, a presença acentuada da UCM entre n-C_{18} e n-C_{35} , com máximos no n-C_{27} e n-C_{31} mostra a presença de resíduos do petróleo bruto intemperizado e/ou degradado por microrganismos (Eganhouse & Kaplan, 1982).

Figura 23 – Cromatograma da amostra de sedimento do trecho Rio-Angra #1A (Baía de Guanabara) mostrando uma mistura complexa mal resolvida (UCM) bimodal

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos na amostra de sedimento coletada em Parati apresentaram-se abaixo do limite de detecção.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos encontradas ao longo do estado do Rio de Janeiro indicam que há uma contribuição desses compostos principalmente nos pontos localizados próximos a centros urbanos ou industriais. Quando comparadas às outras regiões do Brasil e do mundo (Tabela 13) a maioria das concentrações encontradas neste trabalho podem ser consideradas baixas. Entretanto, como foi dito acima, não se deve avaliar a poluição do ambiente baseada apenas nas concentrações de n-alcenos totais.

Tabela 13 - Concentrações de n-alcanos totais em sedimentos de várias regiões do Brasil e do mundo ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco).

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Mar de Beaufort, Alaska-EUA	0,74 a 5,1	Steinhauer & Boehm, 1992
Sultanato de Oman	2,6 a 4,4	Badawy <i>et al.</i> , 1993
B. Almirantado, Antártica	0,27 a 2,89	Bícego, 1996
Hong Kong	0,2 a 296	Zheng & Richardson, 1999
Brasil		
B. de Guanabara, RJ	1,495 a 11,425	Freixa, 1995
B. de Guanabara, RJ	1,082 a 4,956	Hamacher, 1996
São Sebastião, SP	0,13 a 13,73	Bícego, 1996
São Sebastião, SP	36,5 a 5982,0	Zanardi, 1996
B. de Todos os Santos, BA	0,74 a 289,7	Machado, 1996
B. de Todos os Santos, BA	0,74 a 15,84	Bandeira, 1999
B. Sepetiba e Ilha Grande, RJ	0,203 a 8,558	Figueiredo, 1999
São Sebastião, SP	184,3 a 4140,7	Zanardi <i>et al.</i> , 1999
São Sebastião, SP	0,049 a 4,766	Medeiros, 2000
Santos, SP	0,096 a 14,559	Medeiros, 2000
Salvador, BA ao Cabo S. Tomé, RJ	4,69 a 42,53	Pessoa Neto, 2000
Santos, SP	1,05 a 4,29	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Cananéia, SP	4,37 a 157,9	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	0,16 a 3,25	
Macaé, RJ	<0,07 a 2,19	
Arraial do Cabo, RJ	0,92 a 2,80	
B. de Guanabara, RJ	2,57	
Sepetiba a Parati, RJ	<0,07	

4.1.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), diferentemente daquilo que ocorre com os hidrocarbonetos alifáticos, tem sua origem atribuída normalmente a fontes antrópicas. Os PAHs podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos, podendo ser liberados também pelas fendas naturais nos fundos oceânicos (McElroy *et al.*, 1989). Entretanto, a grande parte dos PAHs no ambiente

marinho é associado à deposição atmosférica, através da pirólise de combustíveis fósseis, ou por derrames de óleo (Law & Biscaya, 1994).

As regiões marinhas próximas aos centros urbanos e industriais são as mais afetadas pelas contribuições petrogênicas e pirolíticas de PAHs. A presença desses compostos nos sedimentos contaminados é caracterizada por uma mistura de moléculas com 2 a 7 anéis aromáticos e de diferentes graus de alquilação (Bouloubassi & Saliot, 1993). As principais fontes de PAHs de origem antrópica para os oceanos são os processos de combustão parcial e pirólise de combustíveis fósseis, seguidos pelos derrames acidentais ou crônicos de petróleo e derivados e pelo descarte de efluentes industriais e domésticos (Colombo *et al.*, 1989; Law & Biscaya, 1994). Blumer (1976) constatou que essas fontes fornecem misturas com diferentes quantidades relativas de PAHs não substituídos comparados com seus homólogos alquilados. Os PAHs pirolíticos caracterizam-se pelo baixo grau de alquilação em relação aos PAHs petrogênicos. O mecanismo geral da formação desses compostos é dependente da temperatura, sendo que os PAHs formados em temperaturas elevadas, como na pirólise, resultam em poucos homólogos alquilados.

Os PAHs não substituídos que normalmente predominam nos sedimentos são os que derivam de combustão e de óleo. Eles são relativamente persistentes, particularmente em sedimentos anaeróbicos, podendo ser acumulados em grandes concentrações (Witt, 1995).

Na Tabela 14 estão apresentadas as concentrações de PAHs encontradas nos sedimentos marinhos coletados na costa do Rio de Janeiro e alguns parâmetros úteis para identificação da sua origem. As concentrações em Atafona mostraram uma predominância de PAHs não alquilados, o que pode indicar uma introdução de

origem pirogênica desses compostos ou então a degradação dos compostos alquilados devido aos microrganismos. Atafona é uma região onde predomina a pesca artesanal, sendo um local, portanto, que abriga muitos barcos de pequeno porte. A introdução de esgotos também é uma fonte importante a ser considerada, pois os PAHs, como já foi citado, também podem ser provenientes de efluentes domésticos. Nessas amostras, pode-se observar a predominância dos compostos com 4 e 5 anéis, que segundo Farrington *et al.* (1982b), são predominantes em sedimentos contaminados, pois as principais alterações que ocorrem nos PAHs petrogênicos intemperizados são a perda de compostos aromáticos de baixo peso molecular por evaporação e dissolução. Segundo Boulobassi (1990) pode ocorrer no petróleo também o predomínio de homólogos alquilados do fenantreno, o que pode ser visto na razão metilfenantrenos/fenantreno, que normalmente situa-se entre 2 e 6. Os isômeros do metilfenantreno foram identificados no GC-MS determinando-se seu tempo de retenção através de uma solução de óleo Carmópolis. O fator de resposta utilizado foi igual o do isômero disponível, 1 metilfenantreno. A razão encontrada neste trabalho foi de 0,37. A predominância do fenantreno pode ser decorrente da queima de combustíveis fósseis das próprias embarcações, pois na combustão, os homólogos não alquilados predominam (Laflame & Hites, 1978). Esse fato também pode ser constatado pelo fato da predominância do benzo[a]pireno em relação ao seu isômero benzo[e]pireno, que normalmente é mais abundante nos óleos lubrificantes. O benzo[a]pireno é um PAH muito estudado isoladamente, por ser altamente cancerígeno e também por ser emitido principalmente por combustão doméstica e por veículos automotores. Pode-se notar pelas concentrações apresentadas que, à medida que as estações se afastam dos locais onde as

embarcações ficam estacionadas, a concentração do benzo[a]pireno em relação ao benzo[e]pireno vai diminuindo.

Tabela 14 – Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em sedimento ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Composto	Atafona			Macaé				Arraial			Rio-Angra				Parati
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1A	#1
Naftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	89,83	n.d.
2metilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,45	n.d.	n.d.	n.d.	92,38	n.d.
1metilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39,34	n.d.
2,6 dimetilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30,93	n.d.
Acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37,05	n.d.
2,3,5 trimetilnaftaleno	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	n.d.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	n.d.	0,11	3,35	0,02
Fluoreno	0,05	0,02	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,90	n.d.	n.d.	n.d.	15,57	n.d.
Fenantreno	15,37	5,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,65	n.d.	n.d.	n.d.	256,76	n.d.
Metilfenantrenos	5,66	3,72	0,15	n.d.	1,17	0,31	1,47	3,33	2,18	4,47	0,30	n.d.	0,58	53,66	n.d.
Fluoranteno	46,59	20,67	0,28	n.d.	2,91	0,08	n.d.	6,08	n.d.	5,41	n.d.	n.d.	0,08	407,71	n.d.
Pireno	36,14	15,53	0,28	n.d.	0,15	0,08	4,79	1,10	2,71	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	368,63	n.d.
benzo[a]antraceno	21,79	4,15	0,08	0,42	0,88	n.d.	1,54	2,56	2,27	10,60	n.d.	n.d.	n.d.	318,19	n.d.
Criseno	27,35	5,59	0,23	n.d.	1,48	0,08	0,88	3,16	1,82	10,98	0,02	0,32	0,12	309,12	n.d.
b[b]fluoranteno	38,27	19,98	0,72	n.d.	6,02	0,08	5,03	5,18	1,96	16,70	0,01	4,62	0,04	725,70	n.d.
b[k]fluoranteno	15,28	7,47	0,37	n.d.	n.d.	0,09	1,38	0,95	1,05	7,44	0,02	3,80	n.d.	279,53	0,03
benzo[e]pireno	8,40	10,46	0,52	n.d.	0,03	0,03	3,23	2,43	1,66	5,75	n.d.	6,30	0,15	397,98	n.d.
benzo[a]pireno	21,58	10,31	0,07	n.d.	0,73	0,03	0,03	2,57	0,34	11,47	n.d.	2,68	0,04	609,81	n.d.
Perileno	20,71	16,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,97	n.d.	n.d.	n.d.	100,96	n.d.
dibenzo[ah]antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19,32	n.d.
benzo[ghi]perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20,84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total PAHs	257,21	119,34	2,71	0,43	13,50	0,78	18,36	27,38	14,40	98,64	0,36	17,72	1,15	4155,82	0,05
ΣPAHs com 2 e 3 anéis	67,69	29,45	0,44	0,01	4,21	0,39	1,48	9,43	2,19	13,89	0,31	n.d.	0,77	1026,58	0,02
ΣPAHs com 4 e 5 anéis	189,52	89,89	2,27	0,42	9,29	0,39	16,88	17,95	12,21	84,75	0,05	17,72	0,38	3129,24	0,03
Metilfenantrenos/ Fenantreno	0,37	0,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,88	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	n.d.

n.d. – não detetado (<LDM listados na Tabela 4 – item 3.6.2)

Tanto o comportamento dos PAHs totais quanto dos alifáticos totais indicam que, apesar de baixa, a maior introdução de hidrocarbonetos foi constatada mais próxima ao centro urbano, onde se localizam os barcos e as residências.

Em Macaé, as concentrações totais de PAHs em sedimentos ficaram entre 0,43 e 18,36 ng.g⁻¹, sendo que as maiores concentrações foram encontradas nas

estações 2 e 4, assim como ocorreu com os hidrocarbonetos alifáticos. Somente nessas estações havia presença de lama, em pequena quantidade, o que pode auxiliar na retenção de compostos orgânicos como os hidrocarbonetos. Nesta área também, houve a predominância dos compostos com 4 a 5 anéis, o que pode indicar a perda dos PAHs de menor peso molecular devido a intemperização do petróleo na região. Em Macaé existe uma grande quantidade de navios rebocadores e de transporte, a serviço da PETROBRÁS, pois lá se concentram todas as atividades relacionadas à exploração e extração de petróleo da Bacia de Campos, o maior reservatório de petróleo do país. A presença dos metilfenantrenos indica hidrocarbonetos de origem petrôgenica, pois os homólogos substituídos normalmente estão presentes no petróleo enquanto que os hidrocarbonetos não alquilados são característicos da pirólise. É importante ressaltar, no entanto, que as partículas atmosféricas são constituídas principalmente de partículas de baixo peso molecular (Sicre *et al.*, 1987). Vários autores sugerem que os hidrocarbonetos provenientes do petróleo no ambiente marinho são mais disponíveis do que os de pirólise. Os PAHs petrogênicos são introduzidos diretamente no ambiente marinho em formas dissolvidas, coloidais ou associadas ao material em suspensão na água, embora os compostos pirolíticos estejam mais fortemente ligados a partículas liberadas por fontes pirolíticas (Grimalt & Albaigés, 1988).

A concentração de aromáticos totais nos sedimentos coletados em Arraial do Cabo variou entre 14,40 e 98,64 ng.g⁻¹. A maior concentração foi encontrada na estação 3, que se localiza atrás da Ilha de Cabo Frio, em contraste do que ocorreu com os hidrocarbonetos alifáticos, onde a maior concentração foi na estação 1, próxima a Prainha. Os resultados mostram que existe uma concentração maior dos

homólogos de maior peso molecular, o que pode indicar a contribuição petrogênica, que já foi constatada nos resultados dos hidrocarbonetos alifáticos. A razão metilfenantrenos/fenantreno maior que 1 (#3), ou a ausência do fenantreno (#1 e #2) na amostra, também podem indicar fontes petrogênicas. Arraial do Cabo é um município localizado na região do Lagos, no Rio de Janeiro e tem somente uma indústria de soda. As locais de coleta estão localizadas próximas à Ilha de Cabo Frio, onde sofrem influência da contaminação da Praia do Anjos, onde se localiza um efluente de esgoto, além de vários barcos pesqueiros e para passeio e mergulho ancorados nas suas águas. As estações 2 e 3 podem sofrer influência também dos navios de carga ou rebocadores que ancoram na praia do Forno, pois a entrada para o cais se localiza entre a Ilha de Cabo Frio e a Ilha dos Porcos. A estação 1 foi realizada em frente a Prainha, que é uma das praias mais movimentadas da cidade, com várias barracas de comida e bebida a beira mar, que podem contribuir com alguns pequenos efluentes de esgoto para o mar.

No trecho situado entre Rio de Janeiro e Angra dos Reis as concentrações de PAHs totais variaram entre 0,37 a 4610,04 ng.g⁻¹. A estação 1A, localizada na Baía de Guanabara, foi o local que apresentou a maior concentração, seguindo a mesma tendência apresentada para os hidrocarbonetos alifáticos e também para os organoclorados. Os hidrocarbonetos com 4 e 5 anéis foram predominantes neste sedimento, o que indica uma contribuição petrogênica, já que os compostos aromáticos mais pesados tendem a se acumular nos sedimentos. A estação de coleta se localizava muito próxima à cabeceira da pista do aeroporto Santos Dumont, que pode contribuir significativamente com PAHs provenientes de combustão parcial do querosene utilizado pelas aeronaves. Contudo, é importante salientar que nas

proximidades também se localizam o Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro, onde existem vários navios de grande porte sendo reparados, que contribuem com compostos petrogênicos.

A estação 1 do trecho entre Rio de Janeiro e Angra dos Reis se localiza próxima a Ilha Rasa. A concentração foi mais baixa do que poderia se esperar, uma vez que esse ponto está localizado relativamente próximo à saída da Baía de Guanabara, uma das áreas mais poluídas do país. Entretanto, deve se levar em consideração que a granulometria do sedimento e a localização em mar aberto pode não refletir as condições locais, assim como foi observado na análise dos alifáticos.

A estação 2 foi realizada nas proximidades da Ponta de Guaratiba onde existe uma vila de pescadores, várias casas de veraneios e diversos restaurantes. Os PAHs totais apresentaram concentrações relativamente baixas, comparáveis àquelas encontradas na Antártica por Bicego (1996). Os compostos encontrados foram o criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno e benzo[a]pireno. Ao contrário de todas as amostras analisadas, este sedimento não apresentou nenhum aromático de 2 ou 3 anéis, o que indica que os homólogos mais pesados tendem a ficar mais retidos no sedimento do que os mais leves.

A estação 3 está situada na Baía da Ilha Grande, próxima a Ilha Grande e a cidade de Angra dos Reis. Este local abriga a Usina Nuclear de Angra e também um terminal de petróleo. As concentrações de PAHs no sedimento são baixas, pois a granulometria do sedimento não favorece a retenção dos compostos orgânicos estudados na área. Entretanto, pode-se notar a presença de alguns compostos como o metilfenantreno, que indica uma contaminação por fontes petrogênicas, assim

como a presença de compostos como o benzo[e]pireno, que normalmente é mais abundante no petróleo do que o benzo[a]pireno, como ocorreu nesta amostra.

O sedimento coletado em Parati não apresentou PAHs acima dos limites de detecção.

A Tabela 15 mostra as concentrações encontradas por diversos autores em diferentes regiões do Brasil e do mundo. As concentrações mais altas geralmente são referentes aos locais próximos onde ocorreu algum derrame ou então nos arredores de grandes centros urbanos ou industriais.

Tabela 15 - Concentrações de PAHs totais em sedimentos em diversas regiões do Brasil e do mundo (ng.g⁻¹ peso seco).

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Alaska	180,0 a 1000,0	Steinhauer & Boehm, 1992
Sultanato de Oman	398,38 a 590,21	Badawy <i>et al.</i> , 1993
Hong Kong	7,25 a 4420	Zheng & Richardson, 1999
Mar Mediterrâneo	86,5 a 48090	Benlahcen <i>et al.</i> , 1997
B. do Almirantado, Antártica	0,47 a 37,84	Bícego, 1996
Brasil		
B. da Guanabara, RJ	1268 a 7110	Freixa, 1995
São Sebastião, SP	1,44 a 861,12	Bícego, 1996
São Sebastião	21,3 a 1305,0	Zanardi, 1996
B. da Guanabara, RJ	768 a 2637	Hamacher, 1996
B. da Guanabara, RJ	159,00 a 19076,72	Lima, 1996
B. de Todos os Santos, BA	<40 a 815900	Machado, 1996
B. de Sepetiba e Ilha Grande, RJ	37 a 1552	Figueiredo, 1999
São Sebastião, SP	<DL a 257,4	Zanardi <i>et al.</i> , 1999
Santos, SP	84,11 a 15389,23	Medeiros, 2000
São Sebastião, SP	20,32 a 200,21	Medeiros, 2000
Salvador ao C. de São Tomé	n.d. a 323,9	Pessôa Neto, 2000
Santos, SP	0,08 a 39,82	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Cananéia, SP	<DL	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	2,71 a 257,21	
Macaé, RJ	0,43 a 18,36	
Arraial do Cabo, RJ	14,40 a 98,64	
Rio de Janeiro, RJ	4155,82	
Sepetiba a Parati, RJ	0,05 a 17,72	
DL – detection limit		

4.1.3. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

As principais fontes dos bifenilos policlorados (PCBs) para o ambiente marinho são os efluentes industriais ou urbanos despejados nos rios e lagos e fumaças decorrentes da incineração de produtos contendo PCBs (Montone, 1995). Esses compostos podem entrar na atmosfera sob a forma particulada ou de vapor, sendo que ambas as formas coexistem (Wheatley, 1973). A remoção dos PCBs para o oceano é feita principalmente pela ação das chuvas e depende da partição na interface ar/água (Montone, 1995). Uma vez no oceano, os PCBs são distribuídos e transferidos através da coluna d'água, biota e sedimento.

As fontes dominantes de PCBs no ambiente são as formulações comerciais, mas seus componentes não apresentam um comportamento idêntico. Dessa maneira, as análises de PCBs devem ser feitas em termos de seus componentes individuais, de maneira que possam ser obtidas informações mais seguras sobre as fontes, mecanismos de transporte, depósitos, bioacumulação, degradação e outros processos.

Entre 1929 e 1977, a produção norte americana de PCB foi de 635×10^6 kg de onde ~ 14% foram liberados para o ambiente (Viswanathan, 1986 *apud* Gagnon & Dodson, 1990). Embora o maior enfoque seja normalmente dado para áreas costeiras, por serem os receptores diretos de dejetos urbanos, industriais e de rios, o oceano como um todo merece consideração, porque os poluentes orgânicos persistentes (POPs), que incluem os PCBs e DDTs, estendem os limites da sua distribuição por todo o ecossistema marinho (Garcia *et al.*, 2000). Tem sido relatado,

por exemplo, que as águas do oceano aberto contém a maior porção residual de PCBs, atingindo 61% de toda a carga do ambiente (Tatsukawa & Tanabe, 1990).

Na Tabela 16 estão apresentadas as concentrações de PCBs totais encontradas em sedimentos ao longo do litoral do Rio de Janeiro. Os PCBs totais incluem a soma dos congêneres 18, 44, 52, 101, 105, 118, 128, 138, 149, 153, 180, 187, 195, 206.

Tabela 16 – Concentrações de bifenilos policlorados (PCBs) em amostras de sedimentos ao longo do litoral do Estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹)

Local	Atafona			Macaé				Arraial			Rio-Angra				Parati
Composto	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1A	#1
18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	0,2	0,7	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	2,0	n.d.
44	0,1	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	4,1	0,1
52	0,2	0,2	0,2	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	9,0	0,2
101	0,2	0,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2
105	n.d.	0,2	n.d.	0,3	n.d.	0,7	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	3,8	n.d.
118	0,2	0,3	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,9	12,1	0,1
128	0,1	0,1	n.d.	0,7	n.d.	0,1	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	3,8	n.d.
138	0,3	0,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	0,5	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	29,5	0,1
149	0,2	0,2	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,4	27,7	0,1
153	0,3	0,4	0,2	n.d.	n.d.	0,1	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	27,3	0,1
180	0,1	0,1	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,7	31,5	n.d.
187	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	0,4	0,6	n.d.	0,3	0,1	n.d.	n.d.	0,8	27,2	n.d.
195	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,3	n.d.
206	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4	n.d.
Total															
PCBs	1,7	2,5	1,1	1,5	n.d	2,8	6,6	3,4	1,0	0,4	n.d.	n.d.	4,4	185,7	0,9

n.d. – não detectado (< LDM – Tabela 4 – item 3.6.2)

As concentrações de PCBs totais em Atafona foram entre 1,1 e 2,5 ng.g⁻¹ em peso seco. De acordo com Marchand *et al.* (1990, *apud* Thompson *et al.*, 1999), os locais de baixa ou nenhuma contaminação não ultrapassam o valor de 5 ng.g⁻¹. Apesar das baixas concentrações é possível verificar que a distribuição dos

congêneres de PCBs (Figura 24) indica uma contribuição da mistura comercial Aroclor 1254, onde predominam os congêneres como o PCB-101, 105, 138 e 153 e do Aroclor 1260, onde se destacam os congêneres como o 118, 138, 180 e 187 (Figura 25). Montone (1995) também encontrou uma proporção semelhante nas amostras da Antártica, onde não existe uma fonte direta. A presença dos PCBs pode ocorrer devido ao transporte atmosférico, que pode trazer esses contaminantes de outras regiões, assim como ocorre na Antártica e outras regiões distantes das introduções diretas de PCBs.

Figura 24 – Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento de Atafona #2

Figura 25 – Cromatogramas indicando os congêneres predominantes no Aroclor 1254 e 1260 (Montone, 1995)

As concentrações de PCBs totais em Macaé variaram entre $<0,5$ a $6,6 \text{ ng.g}^{-1}$, que são muito próximas do valor de 5 ng.g^{-1} para regiões não contaminadas, estabelecido por Marchand *et al.* (1990). A estação 4 apresentou os maiores valores

de PCBs totais, possivelmente devido à composição do sedimento, que era de silte fino. Entretanto, na estação 2 (Figura 26), cujo sedimento é composto de silte médio e apresenta uma porcentagem de matéria orgânica maior (3,89%) que da estação 4 (1,60%), essa tendência não foi verificada. Larsen *et al.* (1984) também encontraram uma baixa relação linear entre as concentrações de PCBs, fração fina dos sedimentos e o carbono orgânico total na região de Casco Bay, EUA. Larsson (1985) demonstrou que tal fato ocorre devido à mobilização dos PCBs para a coluna d'água e biota.

A distribuição dos congêneres de PCBs em Macaé (Figura 26) não mostra nenhum perfil semelhante às misturas comerciais, entretanto, segundo Schulz *et al.* (1989), os congêneres que predominam no Aroclor 1260 são os hexaclorobifenilos (PCB-153 e 138) e principalmente os heptaclorobifenilos (PCB-187 e 180), que foram encontrados no sedimento de Macaé.

Figura 26 - Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento de Macaé #4

As concentrações de PCBs totais em Arraial do Cabo apresentaram valores entre $<0,5$ a $3,4 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco. Esses valores também podem ser considerados baixos se comparados com outras regiões como de Santos, onde Taniguchi *et al.* (2001) encontraram valores entre $1,6$ e $26,2 \text{ ng.g}^{-1}$ em sedimentos estuarinos. A distribuição dos congêneres na estação #1 de Arraial (Figura 27) mostra somente a presença dos mais leves (PCB-18, 44, e 52), o que pode indicar a contribuição da mistura 1242 (Figura 28). Estes compostos podem ser provenientes de outras regiões por serem sujeitas ao transporte atmosférico, como ocorre com as amostras da Antártica, onde não há fontes de PCBs, mas que apresentam concentrações mensuráveis de PCBs.

Figura 27 - Distribuição de congêneres de PCBs no sedimento de Arraial do Cabo #1

Figura 28 – Cromatograma mostrando os congêneres predominantes no Aroclor 1242 (Montone, 1995)

As concentrações dos PCBs nos sedimentos coletados no trecho de Rio-Angra ficaram entre 4,4 a 185,7 ng.g^{-1} . As estações #1 e 2 apresentaram valores abaixo do limite de detecção, a amostra da estação 3 apresentou uma concentração baixa, comparável com aquelas encontradas em locais distantes das fontes de introdução. A estação 1A apresentou uma concentração de 185,7 ng.g^{-1} . Esta região está situada na Baía de Guanabara, que recebe dejetos urbanos e industriais em grande escala (Tommasi, 1987), além de abrigar várias atividades com navios, como os estaleiros e portos. Apesar dessa estação apresentar a maior concentração no litoral do Rio de Janeiro, pode-se considerar que é uma área de média poluição. A Tabela 17 mostra concentrações de alguns trabalhos realizados por outros autores em diversas regiões do Brasil e do mundo.

Segundo os critérios do NOAA, apenas os valores acima de 500 ng.g^{-1} em sedimentos são considerados como de alta contaminação (Risebrough *et al.*, 1990).

Esta amostra apresentou os congêneres de PCBs mais pesados como o PCB 138, 149, 153, 180 e 187 (Figura 29), o que parece indicar uma contaminação por Aroclor 1260.

Os PCBs foram detectados na amostra de sedimento de Parati em concentrações baixas ($0,9 \text{ ng.g}^{-1}$), com um perfil semelhante à estação 3 de Rio-Angra.

Figura 29 - Distribuição dos congêneres de PCBs no sedimento Rio-Angra #1A.

Tabela 17 – Concentração de PCBs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g⁻¹ em peso seco)

Local	Intervalo de PCBs totais encontrado	Referência
Exterior		
Sul da Grécia	1,3 a 689,0	Dexter & Pavlou, 1973
Porto Vitória, Hong Kong	3,2 a 81,0	Wei-qi <i>et al.</i> , 1998
Limite México-EUA	0,6 a 36,0	Gutierrez-Galindo <i>et al.</i> , 1998
Baía do Almirantado, Antártica	0,47 a 2,47	Montone <i>et al.</i> , 2001
Brasil		
São Sebastião, Ubatuba, Santos, SP	<LDM a 83,72	Montone, 1987
Cananéia, SP	1,40 a 10,97	Matos & Weber, 2000
Baía e estuário de Santos, SP	<LDM a 132,84	Matos & Weber, 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	1,1 a 2,5	
Macaé, RJ	<0,5 a 6,6	
Arraial do Cabo, RJ	0,4 a 3,4	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	<0,5 a 185,5	
Parati, RJ	0,9	
LDM – limite de detecção do método		

4.1.4. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS – DDTs

A entrada dos pesticidas organoclorados como os DDTs no ambiente marinho ocorre de diversas maneiras, como pelo carreamento dos compostos pelas chuvas, lençóis freáticos e rios. Ocorre também a introdução devido ao transporte atmosférico dos defensivos que se dispersaram durante a sua aplicação e se associaram a matéria orgânica da água (Clark, 1992). O grupo dos DDTs é fortemente adsorvido aos detritos e às partículas de sedimentos existentes no fundo do mar. A acumulação do DDT no sedimento e sua contínua re-exposição na coluna d'água é uma das principais fontes de contaminação da biota existente nos ecossistemas costeiros (Young *et al.*, 1977).

O DDT e os demais pesticidas organoclorados tiveram seu uso proibido no Brasil, para fins agropecuários, em 1985, mas ainda tem seu uso permitido para combater os vetores biológicos nocivos à saúde pública, segundo a Portaria 329 de 02/09/85 do Ministério da Agricultura. Existem poucos trabalhos feitos com DDTs em sedimentos marinhos do litoral brasileiro, referindo-se à região Sudeste (Montone, 1987, Taniguchi *et al.*, 2001) e Nordeste (Costa, 1997; Santos *et al.*, 2001), onde ocorreu a maior aplicação desses compostos, devido à incidência da malária (Lara, comunicação pessoal).

O DDT técnico é uma mistura que contém 63 a 67% do pp'-DDT, 8 a 20% do op'-DDT, 3 a 5% do pp'-DDD e 0,2 a 4% do op'-DDD (Mariconi, 1971). As concentrações de DDTs totais em Atafona variaram entre 0,2 e 0,5 ng.g⁻¹ e em Macaé ficaram entre 0,2 e 1,6 ng.g⁻¹ (Tabela 18), que estão muito abaixo dos valores encontrados em regiões com comprovada introdução. As proporções encontradas em Atafona mostram que o pp'-DDT é o composto mais abundante, o que pode significar uma introdução recente dessa mistura. Entretanto não há informações a respeito da sua utilização nessa região. Em Macaé, predominaram o pp'-DDE e pp'-DDD, mas assim como ocorre em Atafona, não se tem informações a respeito de suas introduções na região.

Tabela 18 – Concentrações de DDTs em amostras de sedimento ao longo do litoral do Estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹)

Local/ Composto	Atafona			Macaé				Arraial			Rio-Angra				Parati
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1
p,p'-DDE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,2	n.d.
o,p'-DDD	0,1	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	3,0	n.d.
p,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,7	n.d.
o,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDT	0,3	0,4	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	n.d.
Total	0,4	0,5	0,2	n.d.	n.d.	0,2	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	14,5	n.d.

As concentrações de DDT total no trecho entre Rio e Angra variaram entre 0,5 a 14,5 ng.g⁻¹. As estações 1 e 2 apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método.

As concentrações encontradas podem ser consideradas baixas se comparadas a outros locais, onde o uso desse pesticida foi feito em grande escala, como no caso do hemisfério norte. Além da grande aplicação no Nordeste, devido à malária, o DDT foi aplicado em regiões do sudeste, como em Cananéia, litoral sul de São Paulo (Almeida, 1995). Essa autora determinou a concentração de DDT em vários pontos da região, constatando a presença desse composto no ambiente aquático. As concentrações variaram de <LDM a 10,74 ng.g⁻¹ em peso seco. Em outras áreas do litoral de São Paulo, as concentrações variaram de 0,50 a 24,86 ng.g⁻¹ em São Sebastião, Ubatuba e Santos (Montone, 1987), 11 a 50 ng.g⁻¹ em Santos e 0,7 a 2,1 ng.g⁻¹ em Ubatuba (Weber, 1981). A Tabela 19 indica as concentrações de DDTs em sedimentos de algumas regiões do Brasil e do mundo. Os composto mais encontrado dessa família na região de Cananéia por de Almeida (1995) foi o pp'-DDT, o que pode indicar uma introdução mais recente desse pesticida. Segundo a SUCEN/SR-2 (Superintendência de Controle de endemias – Serviço Regional São Vicente) a aplicação do DDT de combate aos vetores de doenças endêmicas em Cananéia só foi interrompida em 1997 e substituída por piretróides e organofosforados (*Marcos Silva, comunicação pessoal).

*Engenheiro da SUCEN SR-2 (Superintendência de Controle de Endemias – Serviço Regional de São Vicente).

Os DDTs não foram detectados nas amostras de sedimento de Arraial do Cabo e Parati.

Tabela 19 – Concentração de DDTs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g⁻¹ em peso seco)

Local	Intervalo de DDT total encontrado	Referência
Exterior		
Sul da Grécia	7,1 a 1893,0	Dexter & Pavlou, 1973
Norte do Vietnã	3,04 a 14,30	Nhan <i>et al.</i> , 1998
Noroeste do Mediterrâneo	1,4 a 675,0	Tolosa <i>et al.</i> , 1995
Brasil		
Ubatuba, S. Sebastião, Santos, SP	<LDM a 24,86	Montone, 1987
Complexo Iguape-Cananéia, SP	0,2 a 9,94	Almeida, 1995
Baía de Todos os Santos, BA	<0,4 a 32	Costa, 1997
Cananéia, SP	0,23 a 14,42	Matos & Weber, 2000
Baía e estuário de Santos, SP	<LDM a 17,88	Matos & Weber, 2001
Complexo Mundaú-Manguaba, AL	<LDM a 1,46	Santos <i>et al.</i> , 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	0,2 a 0,5	
Macaé, RJ	<0,14 a 1,6	
Arraial do Cabo, RJ	<0,14	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	<0,14 a 14,5	
Parati, RJ	<0,14	
LDM – limite de detecção do método		

4.1.5. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - HCHs

Os HCHs começaram a ser utilizados no Brasil em 1940-42 principalmente no cultivo de algodão e café (Lara & Batista, 1992) e teve seu uso proibido em 1985. A formulação técnica fabricada e utilizada no Brasil era uma mistura dos isômeros α , β , γ e δ (Lara & Batista, 1992). O γ -HCH, conhecido como lindano, é o único que apresenta ação inseticida. Entretanto, como o produto puro era de alto custo, sendo

de difícil acesso para a maioria dos usuários, optou-se pela utilização do HCH técnico. A proporção dos isômeros nessa mistura geralmente era: 65% do isômero α , 10% do β , 10 a 12% do γ e 8% do δ (Mariconi, 1971).

Os HCHs totais em Arraial do Cabo apresentaram concentrações entre 1,0 a 5,4 ng.g^{-1} (Tabela 20). Na estação 1, o γ -HCH, ou lindano, apresentou uma concentração maior que o α -HCH, que é o isômero mais abundante na formulação comercial. O γ -HCH apresenta uma configuração espacial com todos os átomos de cloro nas posições equatoriais, o que resulta numa conformação mais estável e, como consequência, apresenta uma potencial inseticida maior quando comparado com os outros isômeros (Larini, 1993). Nas estação 2 só foi detectado o α -HCH e na estação 3, o γ -HCH apresentou uma concentração menor que o α -HCH, o que respeita a proporção técnica citada acima. Como as concentrações são baixas e não há relato do uso desse composto nesta região de Arraial do Cabo, é possível que esses compostos sejam provenientes de outros locais, levados pelas correntes marinhas ou por transporte atmosférico.

Tabela 20 – Concentrações de HCHs em amostras de sedimento ao longo do litoral do Rio de Janeiro (ng.g^{-1})

Local/ Composto	Atafona			Macaé			Arraial			Rio-Angra				Parati	
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#1	
α -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4	1,0	2,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,6	n.d.
β -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
γ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	n.d.	0,9	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.
δ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,4	1,0	3,1	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.

Os HCHs não foram detectados na maioria dos sedimentos amostrados no trecho entre o Rio de Janeiro e Angra dos Reis. Somente a estação 1A, localizada na Baía de Guanabara, apresentou uma concentração de $0,8 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco que pode ser comparada a outros locais, como Santos, onde existem vários locais com resíduos desses compostos. Nessa região os HCHs foram detectados em concentrações de $0,3$ a $3,0 \text{ ng.g}^{-1}$ em sedimentos de estuários (Taniguchi *et al.*, 2001). Apesar de não ter um histórico da presença desses compostos na Baía de Guanabara, a contaminação por HCHs, ou BHCs, que é seu nome comercial, pode ser oriunda de outros locais como o município de Duque de Caxias, próximo à capital fluminense. Com a desativação do Instituto de Malariologia no bairro Cidade dos Meninos, foram abandonadas no ambiente toneladas de HCH, trazendo riscos às várias pessoas residentes nas proximidades (Reis, 1992; Oliveira & Adeodato, 1997). Estes resíduos, podem ter sido carreados até o Rio Iguaçu, que deságua na Baía de Guanabara. Estes compostos, principalmente o isômero γ -HCH, costumavam ser aplicados contra insetos causadores da doença de Chagas (Almeida, 1995) e outras aplicações agrícolas (Lara & Batista, 1992). A Tabela 21 mostra as concentrações de HCHs totais em sedimentos em algumas regiões do Brasil e do mundo.

As concentrações de HCHs em Macaé e Parati ficaram abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 21 – Concentração de HCHs totais em sedimentos de diversas áreas geográficas (ng.g⁻¹ em peso seco)

Local	Intervalo de HCH total encontrado	Referência
Exterior		
Porto Victoria, Hong Kong	<LDM a 9,4	Wei-qi <i>et al.</i> , 1998
Norte do Vietnã	0,025 a 0,62	Nhan <i>et al.</i> , 1998
Baía Ohuira, México	<LDM a 5,03	Galindo-Reyes, 1999
Brasil		
São Sebastião, Ubatuba, Santos, SP	<LDM a 1,25	Montone, 1987
Cananéia, SP	<LDM a 0,34	Almeida, 1995
Cananéia, SP	0,12 a 3,36	Matos & Weber, 2000
Mundaú-Manguaba, AL	<LDM a 2,2	Santos <i>et al.</i> , 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	0,02 a 0,07	
Macaé, RJ	<0,11	
Arraial do Cabo, RJ	<0,11 a 5,4	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	<0,11 a 0,8	
Paraty, RJ	<0,11	
LDM – limite de detecção do método		

4.2. HIDROCARBONETOS E ORGANOCLORADOS EM MEXILHÕES

Os mexilhões são muito utilizados como indicadores da poluição marinha devido às suas características como a alimentação por filtração, o que permite a concentração de certos poluentes, e o sedentarismo, o que facilita, por exemplo, a amostragem para programas de monitoramento. Os organismos filtradores podem absorver compostos xenobióticos de duas maneiras: de forma direta, que é a absorção de compostos presentes na fase aquosa através das brânquias, e de forma indireta, que é a absorção dos xenobióticos adsorvidos a fração de pequenas partículas através do sistema digestivo (Baumard *et al.*, 1999).

Não foi possível coletar mexilhões em todas as estações, devido aos bancos naturais dos mesmos não estarem localizados nas proximidades dos pontos de coleta de sedimento e peixes.

4.2.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em Macaé (Tabela 22) foram similares às encontradas em regiões próximas a centros urbanos e industriais. Os parâmetros estabelecidos para identificação da origem dos hidrocarbonetos indicam uma contribuição petrogênica na região. O índice de preferência de carbono (CPI) menor que 1 (0,90) mostra que não há predominância de n-alcenos ímpares sobre pares, o que é uma indicação da introdução dos hidrocarbonetos provenientes do petróleo na região amostrada. A Figura 30 mostra a distribuição dos n-alcenos na amostra de mexilhões coletados na Ilha do Francês, localizada entre as estações 1 e 2 de Macaé. Pode-se observar que não há, como indica o CPI, predominância dos homólogos ímpares

sobre os pares. Existe, no entanto, uma concentração mais alta dos n-alcenos mais leves em relação aos mais pesados com número de carbonos superior a 20-21, o que mostra um perfil diferente daqueles observados para sedimentos.

Tabela 22 - Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em mexilhões *Perna perna* ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)

Local	Macaé		Arraial		Rio-Angra	
Composto	#1	#1	#2	#3	#1	#3
C-12	0,06	n.d.	0,01	0,02	0,07	0,04
C-13	0,08	n.d.	0,01	0,04	n.d.	n.d.
C-14	0,13	0,01	0,02	0,07	0,12	0,09
C-15	0,92	0,12	0,13	0,16	0,59	0,48
C-16	1,30	0,01	0,17	0,08	0,60	0,49
C-17	2,62	0,07	0,09	0,10	1,09	0,69
C-18	1,80	n.d.	n.d.	0,06	0,05	0,06
C-19	0,60	n.d.	n.d.	0,06	0,03	0,05
C-20	1,13	n.d.	0,01	0,05	0,04	0,06
C-21	0,66	0,01	0,02	0,06	0,10	0,25
C-22	0,50	0,01	0,01	0,04	0,07	0,32
C-23	0,43	0,01	0,01	0,04	0,14	0,79
C-24	0,42	0,01	0,01	0,03	0,22	1,20
C-25	0,61	0,01	0,04	0,04	0,19	0,89
C-26	0,38	n.d.	0,02	0,02	0,09	0,35
C-27	0,26	0,01	0,03	0,04	0,07	0,15
C-28	0,41	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07
C-29	0,52	0,02	0,04	0,05	0,09	0,20
C-30	0,55	0,02	0,01	0,03	0,06	0,07
C-31	0,57	0,05	0,02	0,04	0,10	n.d.
C-32	0,64	n.d.	0,03	0,03	0,04	n.d.
C-33	n.d.	0,02	0,03	0,03	0,04	0,10
C-34	n.d.	0,01	0,02	0,03	0,06	n.d.
Alcanos totais	14,59	0,39	0,75	1,15	3,81	6,35
Alifáticos totais resolvidos	47,82	1,45	1,75	3,03	18,90	20,33
Alifáticos totais	142,31	1,45	1,75	3,03	18,90	20,33
ímpar/par	0,99	3,88	1,27	1,35	1,66	1,31
ímpar/par < 21	1,10	9,50	1,19	1,50	2,06	1,99
ímpar/par > 22	0,82	2,00	1,42	1,14	1,07	1,06
CPI	0,90	2,75	1,69	1,43	1,35	1,76
UCM	94,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pristano	2,84	0,54	0,29	0,65	0,45	0,63
Fitano	2,14	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,10
pristano/fitano	1,33	-	-	13,00	-	6,30
Lipídios mg.g^{-1}	60,04	97,00	69,80	79,40	55,20	48,20

n.d. não detectado (< LDM listados na Tabela 4 - item 3.6.2)

Essa matriz abiótica apresenta os compostos de peso molecular maior. Os bivalves filtradores, como é o caso do mexilhão *Perna perna*, alimentam-se por filtração e por isso, normalmente assimilam os contaminantes dissolvidos ou dispersos na água. Bícego (1996) realizou amostragens de grandes volumes de água do mar para avaliar a distribuição dos hidrocarbonetos em São Sebastião, SP, e em águas antárticas, constatando que existe a predominância dos n-alcenos de menor peso molecular na forma dissolvida.

A razão pristano/fitano (1,33) na amostra de Macaé também indica que a origem dos hidrocarbonetos é petrogênica. Normalmente o pristano está presente em tecidos animais, por se tratar de um composto sintetizado pelos organismos, o que não ocorre com o fitano. Entretanto, no caso desta amostra, a razão pristano/fitano foi próxima de 1,5 que é o valor encontrado normalmente no petróleo.

Figura 30 – Distribuição de n-alcenos em mexilhões *Perna perna* de Macaé

O cromatograma da amostra de Macaé (Figura 31) apresenta a mistura complexa mal resolvida (UCM), que consiste em compostos cíclicos e ramificados que não puderam ser resolvidos pela coluna cromatográfica. A concentração relativamente alta da UCM (94,49 ng.g⁻¹) nesta amostra indica uma área contaminada por petróleo.

Figura 31 - Cromatograma da amostra de mexilhão de Macaé #1

A biodegradação de n-alcanos é mais rápida que a biodegradação dos alcanos cíclicos e ramificados da UCM (Farrington *et al.*, 1982a). Dessa maneira, em uma área poluída por hidrocarbonetos do petróleo, os n-alcanos serão degradados com o tempo, enquanto que os compostos da UCM vão sendo acumulados (Granby & Spliid, 1995).

Farrington *et al.* (1982a) realizaram análises em um local onde os mexilhões (*Mytilus edulis*) foram submetidos a um pequeno (6000 litros) derrame de óleo combustível. A primeira coleta foi feita imediatamente após o derrame e as demais foram feitas ao longo de 87 dias. Foi observada uma diminuição bem

marcada nas concentrações de n-alcanos, dos isoprenóides (pristano e fitano) e da UCM. Os alcanos ramificados tiveram uma taxa de diminuição menor que os n-alcanos, porém maior do que os outros alcanos e ciclo-alcanos que compunham a UCM.

DiSalvo *et al.* (1975) e Boehm & Quinn (1977), constataram que os mexilhões expostos à poluição crônica por petróleo, não mostram diminuições acentuadas nas concentrações de hidrocarbonetos mesmo sendo transferidos para áreas não contaminadas após algumas semanas.

DiSalvo *et al.* (1975) também analisaram mexilhões cinco dias após um derrame. Transferidos para água limpa, as concentrações de hidrocarbonetos apresentaram uma diminuição no início, mas após dez semanas, não se observou mais nenhuma redução dos níveis de hidrocarbonetos.

A região de Macaé possui um terminal da Petrobrás, que dá apoio às plataformas de petróleo dentro da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, que é a maior produtora do país. O local onde foi amostrado o mexilhão, próximo à saída do porto da Petrobrás, sofre uma introdução crônica de esgotos urbanos e dejetos de navios que circulam nessa área. Dessa maneira, pode-se observar que o cromatograma de Macaé apresenta os parâmetros característicos de uma região que recebe uma introdução crônica de hidrocarbonetos do petróleo. A conformação bimodal da UCM na amostra de Macaé mostra que existe a contaminação por óleos lubrificantes, que contribuem com compostos mais leves, apresentando uma elevação entre os compostos n-C₁₆ e n-C₂₂, e também uma contribuição dos resíduos do petróleo, que apresentam uma elevação entre o n-C₁₈ e n-C₃₅. Os picos bem pronunciados de n-alcanos pares e ímpares mostra

que existe a presença de uma contaminação recente, pois, como foi dito anteriormente, os n-alcanos são os primeiros a serem degradados no ambiente.

Os mexilhões de Arraial do Cabo apresentaram concentrações de alifáticos totais entre 1,45 e 3,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Apesar das baixas concentrações, a distribuição dos n-alcanos (Figura 32) mostra uma contribuição de hidrocarbonetos do petróleo.

A amostra de mexilhão *Perna perna* da estação 1, coletada próxima a prainha apresenta uma contribuição maior dos n-alcanos C_{15} e C_{17} , que são provenientes de fitoplâncton. Como foi dito anteriormente, devido ao hábito alimentar dos organismos filtradores, a tendência de acumular compostos dissolvidos ou dispersos na coluna d'água é maior do que ocorre no sedimento, por exemplo. Os n-alcanos com número de carbonos acima de 21 mostraram uma distribuição homogênea, sem a predominância de compostos com número ímpar de carbono sobre os pares.

A estação 2 apresenta um perfil parecido com a estação 1, com exceção da presença do C_{16} , que é atribuída às cianobactérias (Solé *et al.*, 2001).

Os mexilhões da estação 3 de Arraial do Cabo, coletadas próximas a um pequeno cais na praia do Forno, também apresentaram uma distribuição de n-alcanos típica da contribuição de compostos do petróleo, o que provavelmente deve ser proveniente dos barcos e navios que atracam nessa área.

Figura 32 - Distribuição dos n-alcanos em mexilhões de Arraial do Cabo (#3)

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nos mexilhões de Rio-Angra foram de 18,90 e 20,33 ng.g^{-1} . A amostra da estação 1 foi coletada na Ilha Redonda, que se localiza próxima à saída da Baía de Guanabara, podendo sofrer influências dessa área. No entanto, como a estação localiza-se em mar aberto, as correntes podem desfavorecer a acumulação dos poluentes pelos mexilhões. Como foi visto anteriormente, as correntes podem favorecer o transporte de sedimentos da Baía de Guanabara, e conseqüentemente de contaminantes associados até a região de Cabo Frio (Tommasi *et al.*, 1993), que se localiza mais ao leste do estado.

A distribuição dos n-alcanos em mexilhões desse trecho de Rio-Angra (Figura 33) mostra que existe uma clara contribuição de hidrocarbonetos do petróleo na região. Uma vez que a Baía de Guanabara recebe navios de grande porte, é possível que a influência seja dessas embarcações, além de poder receber também alguma contribuição do emissário de Ipanema, localizada logo na saída da Baía, na linha da praia de Ipanema. Pode-se observar nessa Figura que

existe a presença destacada dos n-alcanos mais leves como o C₁₅ e C₁₇, os quais são provenientes do fitoplâncton, e do C₁₆, que é de origem bacteriana, além dos alcanos mais pesados como o C₂₃, C₂₄ e C₂₅. Apesar da baixa concentração dos demais n-alcanos, pode-se constatar uma não predominância dos compostos com número ímpar de carbonos sobre os pares, característica dos hidrocarbonetos do petróleo.

Figura 33 - Distribuição de n-alcanos em mexilhões do trecho Rio-Angra (#1)

Mexilhões coletados na estação 2, na praia de Dois Rios, na Ilha Grande, próxima a cidade de Angra dos Reis, apresentaram concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais próximas às da estação 1, porém, a distribuição dos n-alcanos foi diferente mostrando a presença de compostos mais pesados em concentrações similares ao n-C₁₅, n-C₁₆ e n-C₁₇. Isso indica a introdução de hidrocarbonetos do petróleo (Figura 34) que pode ser proveniente da vila de moradores existente naquela região, além da influência proveniente das pequenas embarcações tanto de turistas como de pescadores, que circulam próxima a essa ilha.

Figura 34 - Distribuição de n-alcanos em mexilhões do trecho Rio-Angra (#2)

A Tabela 23 mostra as concentrações de alifáticos totais em diversas regiões, que apresentam valores mais altos do que os encontrados neste trabalho.

Tabela 23 - Concentrações de alifáticos resolvidos totais em bivalves de diversas regiões (µg.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Mar Báltico	37,5 a 540	Granby & Spliid, 1995
Mar Mediterrâneo, Espanha	18 a 740	Risebrough <i>et al.</i> , 1983
Costa Noroeste do Mediterrâneo	20 a 110	Villeneuve <i>et al.</i> , 1999
Brasil		
B. de Todos os Santos, BA	0,5 a 40	Tavares <i>et al.</i> , 1988
B. de Todos os Santos, BA	4,1 a 443	Bandeira, 1999
Presente trabalho		
Macaé, RJ	47,82	
Arraial do Cabo, RJ	1,45 a 3,03	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	3,81 e 6,35	

4.2.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHs)

A concentração de PAHs totais nos mexilhões de Macaé foi de 75,89 ng.g⁻¹ peso seco (Tabela 24). Essa concentração é próxima dos valores encontrados no IMW (1995) para regiões como São Luís, MA, e Fortaleza, CE, que foram de 78,7 e 86,0 ng.g⁻¹, respectivamente.

Os compostos encontrados individualmente auxiliam a identificar a origem dos PAHs no ambiente onde os mexilhões foram coletados. Devido ao fato dos mexilhões serem organismos filtradores, é comum que se encontre em seus tecidos os PAHs de menor peso molecular, normalmente constituídos de 2 ou 3 anéis aromáticos (O'Connor, 1991). A predominância de PAHs de baixo peso molecular e a predominância de homólogos substituídos sobre os não substituídos, como ocorreu com os metilfenantrenos sobre o fenantreno e o metilnaftaleno sobre o naftaleno, são indicativos de introduções de petróleo na região (IMW, 1995). Devido ao caráter hidrofóbico dos PAHs, sua distribuição na coluna d'água é regida pela solubilidade na água e as propriedades de partição associadas, representadas pelo coeficiente de partição octanol-água K_{ow} .

Compostos caracterizados por biodisponibilidade comparáveis não são acumulados da mesma maneira nos mexilhões. Baumard *et al.* (1999) observaram que o benzo[e]pireno teve uma acumulação preferencial ao benzo[a]pireno nos mexilhões (*Mytilus galloprovincialis*) amostrados no Mar Báltico. Neste trabalho também se observou a predominância do benzo[e]pireno em relação ao seu isômero benzo[a]pireno, que ficou abaixo do limite de detecção do método. O caráter comprovadamente tóxico do benzo[a]pireno pode ser explicado em função da sua biotransformação nos mexilhões, fator que pode

explicar também a maior acumulação do benzo[e]pireno em relação ao seu isômero (Baumard *et al.*, 1999).

Tabela 24 - Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em mexilhões ao longo do estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Local composto/estação	Macaé		Arraial		Rio-Angra	
	#1	#1	#2	#3	#1	#3
naftaleno	n.d.	n.d.	22,58	4,14	13,94	8,29
2metilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1metilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,6 dimetilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	1,66	n.d.	n.d.
acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,5 trimetilnaftaleno	0,33	0,55	0,25	0,34	n.d.	0,06
fluoreno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
fenantreno	n.d.	41,11	n.d.	43,59	n.d.	n.d.
Metilfenantrenos	33,84	17,28	17,37	54,25	5,64	14,64
Fluoranteno	6,82	0,53	0,17	5,45	0,49	3,14
Pireno	4,79	1,12	0,37	2,94	0,17	6,71
benzo [a] antraceno	2,16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	11,01	0,27	0,25	0,18	0,34	0,27
Benzo[b] fluoranteno	3,46	0,23	1,16	1,37	0,20	0,16
Benzo[k] fluoranteno	0,70	0,02	0,05	n.d.	0,48	0,06
Benzo[e] pireno	5,91	1,01	0,43	1,95	0,35	0,16
Benzo[a] pireno	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.
Perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[ah] antraceno	6,87	5,16	2,28	n.d.	0,85	n.d.
Benzo[ghi] perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total PAHs	75,89	67,28	44,98	115,87	22,46	33,49
ΣPAHs com 2 e 3 anéis	40,99	59,48	40,37	112,37	20,24	26,13
ΣPAHs com 4 e 5 anéis	34,90	7,81	4,61	3,50	2,22	7,36
metilfenantreno/fenantreno	-	0,42	-	1,24	-	-
4+5 anéis/2+3 anéis	0,85	0,13	0,11	0,06	0,12	0,28

n.d. não detectado (< LDM listados na Tabela 4 - item 3.6.2)

Os PAHs totais em mexilhões da área de Arraial do Cabo variaram de 44,98 a 115,87 ng.g⁻¹, sendo que a maior concentração encontrada foi na estação

3, acompanhando a tendência dos hidrocarbonetos alifáticos. Foi observada uma predominância dos compostos com 2 e 3 anéis também nesta região, assim como ocorreu em Macaé, o que indica uma introdução de hidrocarbonetos do petróleo.

A estação 1 apresentou homólogos alquilados como o trimetilnaftaleno e o metilfenantreno, indicando também a contribuição de hidrocarbonetos provenientes do petróleo. A predominância do homólogo não alquilado, fenantreno, em relação ao metilfenantreno, indica que existe uma fonte pirogênica nessa região, além da introdução do petróleo.

Os mexilhões da estação 2 mostram um perfil parecido com a estação 1, com exceção da presença do naftaleno, que reforça a idéia de que nesta região exista uma fonte pirogênica que contribui com homólogos não alquilados de PAHs.

A amostra da estação 3 apresentou a presença do dimetilnaftaleno e trimetilnaftaleno, mostrando a contribuição de hidrocarbonetos do petróleo na região. A razão metilfenantreno/fenantreno > 1 mostra também que a origem predominante é do petróleo. A razão metilnaftaleno/naftaleno < 1 , no entanto, mostra que a contribuição pirogênica também é importante a ser considerada para a região.

Arraial do Cabo é um município voltado ao turismo, onde existe apenas uma indústria, que é de álcali. Entretanto, existem vários barcos de pesca e passeio na região, que podem contribuir com hidrocarbonetos tanto petrogênicos quanto pirogênicos.

A maior concentração do benzo[e]pireno em relação ao benzo[a]pireno pode indicar a diferença de assimilação dos dois isômeros, uma vez que o

benzo[a]pireno é um PAH muito estudado por ser emitido nas combustões incompletas, como ocorre com a queima de combustíveis fósseis.

Os PAHs nos mexilhões coletados no trecho entre Rio e Angra apresentaram concentrações de 22,46 e 33,49 ng.g⁻¹. Os perfis apresentados são similares aos mexilhões amostrados em Arraial do Cabo. Na estação 1, a presença do naftaleno indica uma introdução pirogênica nos mexilhões da estação 1, enquanto que o metilfenantreno indica a presença de hidrocarbonetos do petróleo. Isso pode ocorrer devido à passagem de navios de grande porte na região, que podem contribuir com PAHs não alquilados. Da mesma maneira, esses navios podem contribuir também com outros hidrocarbonetos no ambiente marinho através de operações como carga e descarga de combustível e descarte de esgotos. Além disso, existe a influência da própria Baía de Guanabara, que é considerada uma área altamente impactada por poluentes provenientes do petróleo. Sericano *et al.* (1995) determinaram uma concentração de 740 ng.g⁻¹ peso seco para PAHs totais em mexilhões coletados na saída da Baía de Guanabara, em frente à cidade de Niterói. Esta foi a maior concentração encontrada em mexilhão ao longo da costa do Brasil, dentro do programa International Mussel Watch (IMW). O IMW foi promovido pela IOC/UNESCO, NOAA e UNEP, e amostrou em 1991-92 mexilhões em toda a América Latina, incluindo várias regiões do Brasil. As amostras relativas a cada país foram distribuídas para os respectivos laboratórios participantes. No Brasil, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP.

Na estação 2, com os mexilhões coletados na Ilha Grande, o perfil dos PAHs é similar ao da estação 1, com exceção da presença do dimetilnaftaleno, que reforça a idéia da introdução por fontes petrogênicas.

A Tabela 25 mostra algumas concentrações de PAHs totais em bivalves de diversas regiões do mundo, cujas concentrações, algumas vezes, são mais altas do que as encontradas neste trabalho.

Tabela 25 - Concentrações de PAHs totais encontradas em bivalves por diversos autores (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Brasil		
Baía de Guanabara	795	IMW, 1995; Sericano <i>et al.</i> , 1995
Macaé, RJ	75,89	Taniguchi, 2002
Arraial do Cabo, RJ	44,98 a 115,87	Taniguchi, 2002
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	22,46 a 33,49	Taniguchi, 2002
LDM – limite de detecção do método		

4.2.3. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

Na Tabela 26 estão apresentadas as concentrações de PCBs totais encontradas em mexilhões ao longo da Costa do Rio de Janeiro.

O valor de PCB total em Macaé foi de 12,9 ng.g⁻¹. Segundo Risebrough (1983) os valores de PCBs totais mais baixos encontrados em áreas industrializadas é da ordem de 14 ng.g⁻¹ peso seco e portanto, pode-se concluir que a região de Macaé, apesar de ser uma região que apresenta uma contaminação crônica, tanto urbana quanto relativa a atividades relacionadas à extração do petróleo, não é impactada pela contaminação de PCBs.

Tabela 26 – Concentrações de PCBs em mexilhões ao longo da Costa do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Macaé	Arraial			Rio-Angra	
Composto	#1	#1	#2	#3	#1	#3
PCB-18	0,2	0,7	n.d	0,8	n.d	0,1
PCB-44	0,9	20,2	7,0	n.d	0,8	1,5
PCB-52	2,8	5,9	0,6	3,3	1,7	3,7
PCB-101	2,2	14,2	0,6	0,6	2,5	3,6
PCB-105	0,4	20,0	11,1	5,2	1,1	2,0
PCB-118	1,1	7,2	3,0	3,1	1,2	n.d
PCB-128	0,3	n.d	n.d	n.d	0,5	0,4
PCB-138	0,9	10,7	6,2	8,4	3,7	3,0
PCB-149	0,9	7,0	2,6	3,0	1,1	0,9
PCB-153	2,6	36,7	18,0	15,0	4,2	3,2
PCB-180	0,4	n.d	5,1	8,2	2,5	1,8
PCB-187	0,2	n.d	4,4	0,1	1,6	0,4
PCB-195	n.d	9,6	2,8	n.d	0,7	0,6
PCB-206	n.d	9,5	n.d	n.d	1,1	2,3
Total PCBs	12,9	141,7	61,4	47,7	22,7	23,5

n.d. não detectado (< LDM listados na Tabela 4 - item 3.6.2)

Os congêneres que apresentaram as maiores concentrações no mexilhão de Macaé (Figura 35) foram o 153 (2,2',4,4',5,5' hexaclorobifenilo), 101 (2,2',4,5,5' pentaclorobifenilo) e 52 (2,2',5,5' tetraclorobifenilo). A acumulação seletiva de penta e hexaclorobifenilos em diferentes espécies de mexilhões foi observada por vários autores (Langston, 1978; Pruell *et al.*, 1986; Metcalfe and Charlton, 1990). Esta seleção pode se dar devido a sua alta persistência, ou seja, baixas taxas de eliminação ou degradação.

A produção e comercialização dos bifenilos policlorados no Brasil está proibida desde 1981, através da Portaria Interministerial nº 19, de 29/01/81. Entretanto, os capacitores e transformadores que contêm esses produtos ainda tem seu uso permitido até a substituição por um produto isento de PCBs. Apesar dessa portaria também proibir a exposição de equipamentos contendo PCBs a intempéries, existem muitos descartes clandestinos de equipamentos quebrados que acabam contribuindo para a entrada de PCBs no ambiente.

Figura 35 – Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões de Macaé (#1)

As concentrações de PCBs nas amostras de mexilhão *Perna perna* em Arraial do Cabo variaram entre 47,7 a 141,7 ng.g⁻¹. Segundo o critério estabelecido pelo Grupo Conjunto de Controle em Contínuo da Poluição das Convenções de Oslo e Paris (JMG) para avaliação dos dados do Programa Conjunto de Controle da Poluição (JMP), estes valores correspondem a um nível de poluição médio (Benoliel, 1986).

IMW (1995) e Taniguchi (1995) encontraram concentrações de PCBs (24,9 e 81,8 ng.g⁻¹ peso seco, respectivamente) em mexilhões de Cabo Frio, município próximo a Arraial do Cabo. A região de Arraial do Cabo não é uma área considerada industrial, mas está sujeita a um fenômeno chamado de ressurgência, onde ocorre um deslocamento da massa d'água superficial permitindo o afloramento da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) bem próximo à costa (André, 1990). Segundo Tommasi *et al.* (1993) a ressurgência ressuspende sedimentos finos já depositados em áreas mais profundas e os conduz a

plataforma continental interna a norte da ilha de Cabo Frio, ali novamente depositando-os. Esses sedimentos são provenientes da Baía de Guanabara e de outros rios localizados ao norte, principalmente o Paraíba do Sul. Esse fato, associado ao transporte atmosférico, pode contribuir com a presença de alguns compostos não utilizados na região.

A Figura 36 mostra que os congêneres predominantes nos mexilhões de Arraial do Cabo foram o PCB-153, 44, 105 e 101.

Figura 36 – Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões de Arraial do Cabo #1

As concentrações de PCBs totais nos mexilhões do trecho Rio-Angra mostram baixas concentrações (22,7 e 23,5 ng.g⁻¹), apesar de estarem superiores ao valor de 14 ng.g⁻¹ proposto como o valor mais baixo para ambientes industrializados, segundo Risebrough (1983). O mexilhão amostrado na saída da Baía de Guanabara (#1) apresentou uma baixa concentração, que pode ter sido conseqüente da circulação local, como foi citado anteriormente, não sofrendo, portanto, influência direta da área mais poluída.

Em estudos anteriores, Sericano *et al.* (1995) e Taniguchi (1995) determinaram níveis mais altos de PCBs em amostras de mexilhões da Baía de Guanabara, em concentrações de 210 e 143 ng.g⁻¹, respectivamente. Nessa estação, os congêneres predominantes foram os 153 (2,2',4,4',5,5' hexaclorobifenilo) e 138 (2,2',3,4,4',5' hexaclorobifenilo) enquanto que na estação 3 predominaram os PCB-52 (2,2',5,5' tetraclorobifenilo), 101 (2,2',4,5,5' pentaclorobifenilo), 138 e 153, como pode ser visto na Figura 37. Taniguchi (1995) observou que o PCB-52 foi encontrado em todas as amostras de mexilhões, amostradas ao longo da costa brasileira, dentro do IMW. Este congêneres é mais solúvel na água do mar e devido ao hábito alimentar do mexilhão, pode ser acumulado no seu tecido.

Figura 37 - Distribuição dos congêneres de PCBs em mexilhões *Perna perna* do trecho Rio-Angra (#1)

A Tabela 27 mostra as concentrações de PCBs totais em bivalves de diversas regiões do mundo, onde se destacam as concentrações do Hemisfério Norte. No Hemisfério Sul, entretanto, existem lugares, como Hudson na

Argentina, onde os valores de PCBs em mexilhões foram da ordem 3800 ng.g^{-1} (Sericano *et al.*, 1995).

Tabela 27 - Concentrações de PCBs totais encontradas em bivalves de diferentes áreas (ng.g^{-1} peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Golfo do México, EUA	3,6 a 1700	Sericano <i>et al.</i> , 1990
Mar Báltico	15 a 1640	Granby & Spliid, 1995
Costa Noroeste do Mediterrâneo	<LDM a 584,8	Villeneuve <i>et al.</i> , 1999
Brasil		
B. de Todos os Santos, BA	<LDM a 10,5	Tavares <i>et al.</i> , 1988
Baía de Santos, SP	2,5 a 11,0	Montone, 1987
Costa do Brasil	19-140	Taniguchi, 1995
Costa do Brasil	<LDM a 277,6	IMW, 1995
Presente trabalho		
Macaé, RJ	12,9	
Arraial do Cabo, RJ	47,7 a 141,7	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	22,7 a 23,5	

LDM – limite de detecção do método

4.2.4. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - DDTs

A Tabela 28 mostra as concentrações de DDTs encontradas em amostras de mexilhão ao longo da costa do Rio de Janeiro.

A concentração de DDTs totais ($\text{pp'DDE} + \text{op'-DDD} + \text{pp'-DDD} + \text{op'-DDT} + \text{pp'-DDT}$) em Macaé foi de $1,1 \text{ ng.g}^{-1}$ (peso seco). Esse valor pode ser considerado baixo se comparado com aqueles onde houve uma aplicação direta de DDT no ambiente. Pode-se citar, como exemplo, os bivalves analisados da região Nordeste por Taniguchi (1995) e Sericano *et al.* (1995), dentro do programa International Mussel Watch, na sua fase inicial. As maiores concentrações foram encontradas em São Luís do Maranhão ($184,73 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco) e Fortaleza

(130 ng.g⁻¹ peso seco). Nessas regiões, o DDT foi aplicado em grande escala para combater o vetor transmissor da malária. Assim como os valores encontrados neste trabalho, Tavares *et al.* (1988) determinaram valores baixos (6 ng.g⁻¹) de DDTs em bivalves da Baía de Todos os Santos.

Lauenstein (1995) fez uma comparação entre os mexilhões coletados no primeiro programa Mussel Watch dos Estados Unidos, promovido pela EPA na década de 70 com aqueles coletados na década de 90, no mesmo programa, desta vez promovido pela NOAA. Os valores encontrados mostraram a diminuição da concentração, o que era esperado, pois o uso do DDT foi banido nos Estados Unidos em 1972, um pouco antes das amostras do Mussel Watch serem coletadas. A concentração mais alta encontrada nesse experimento foi de 1500 e 1100 ng.g⁻¹ (1977) sendo reduzido para 1400 e 890 ng.g⁻¹ peso seco (1992), respectivamente. Esses valores são praticamente dez vezes mais altos do que os maiores valores encontrados no Brasil, principalmente no Nordeste, o que mostra que a utilização do DDT foi muito maior no Hemisfério Norte, como está descrito em Sericano *et al.* (1995). Segundo Risebrough *et al.* (1983) as concentrações mais baixas de DDTs encontradas em bivalves de regiões industrializadas giram em torno de 8 ng.g⁻¹ peso seco.

Os DDTs não foram detetados nas amostras de Arraial do Cabo, o que poderia indicar uma área livre de contaminação. Entretanto, na região de Cabo Frio, município vizinho a Arraial do Cabo, os DDTs foram encontrados em amostras de mexilhões por Taniguchi (1995) e IMW (1995), porém com valores inferiores à média das regiões onde houve introdução comprovada desse inseticida.

Tabela 28 – Concentrações de DDTs totais em mexilhões ao longo da Costa do Rio de Janeiro (ng.g^{-1} peso seco)

Local	Macaé		Arraial		Rio-Angra	
Composto	#1	#1	#2	#3	#1	#3
p,p'-DDE	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	1,1	3,4
o,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
o,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	1,1	n.d.	n.d.	n.d.	1,1	3,4

n.d. não detectado (< LDM listados na Tabela 4 - item 3.6.2)

As amostras de mexilhões no trecho entre Rio e Angra apresentaram valores de 1,1 e 3,4 ng.g^{-1} . Em 1995 o programa IMW encontrou uma concentração de 24,63 ng.g^{-1} peso seco em mexilhões da Baía de Guanabara e Taniguchi (1995) encontrou 13,78 ng.g^{-1} nas mesmas amostras de *Perna perna*. Brito (1998) encontrou valores entre 6,84 a 64,03 ng.g^{-1} para DDTs totais em mexilhões *Perna perna*, também coletados em vários pontos da Baía de Guanabara.

Dentre todos os metabólitos estudados, o pp'-DDE foi o único que apresentou a concentração acima do limite de detecção do método. A concentração encontrada na amostra de Rio-Angra #1, pode ser consequência de alguma influência da Baía de Guanabara, onde os autores citados encontraram as concentrações mais altas de DDTs, entretanto, esse tanto esse valor quanto ao encontrado na estação 3, coletado na Ilha Grande, são considerados baixos (Risebrough, 1983). Segundo Villeneuve *et al.* (1999), a concentração mais alta do pp'-DDE em relação ao pp'-DDT sugere bioacumulação de DDT proveniente de aplicações antigas. Esses autores observaram mudanças na proporção desses metabólitos através da análise de mexilhões, coletados na costa nordeste do Mediterrâneo em 1973/74 e em 1988/89. Nos resultados da década de 70, o DDT

predominava, mostrando a recente exposição do ambiente a aplicações do DDT. Apesar das altas concentrações encontradas em 1988/89 (130 ng.g^{-1}) nesse local, a concentração dos DDTs diminuiu por um fator de 5,6. Segundo Carvalho *et al.* (1994, apud Villeneuve *et al.*, 1999) a meia vida do DDT em sistemas marinhos é de aproximadamente 5 anos, o que significa que mesmo tendo sido banido, o DDT continua no ambiente onde foi aplicado.

A Tabela 29 apresenta as concentrações de DDTs totais em bivalves de diversas regiões do mundo.

Tabela 29 - Concentrações de DDTs totais em bivalves de diversas regiões (ng.g^{-1} peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Mar Báltico	12 a 335	Granby & Spliid, 1995
Costa Noroeste do Mediterrâneo	20,0 a 630,0	Villeneuve <i>et al.</i> , 1999
Costa do Atlântico, França	6,27 a 25,75	Thompson <i>et al.</i> , 1999
Brasil		
Baía de Santos, SP	1,2 a 5,6	Montone, 1987
B. de Todos os Santos, BA	0,25 a 6,0	Tavares <i>et al.</i> , 1988
B. de Todos os Santos, BA	<1,7 a 276	Costa, 1997
B. de Guanabara, RJ	6,84 a 64,03	Brito, 1998
Presente trabalho		
Macaé, RJ	1,1	
Arraial do Cabo, RJ	<0,14	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	1,1 a 3,4	

4.2.5. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - HCHs

Na Tabela 30 estão apresentadas as concentrações de HCHs totais encontradas em mexilhões coletados ao longo da Costa do Rio de Janeiro. Os HCHs totais incluem a soma dos isômeros α , β , γ e δ .

O valor de HCHs totais em Macaé ficou abaixo do limite de detecção ($< 0,02 \text{ ng.g}^{-1}$).

As concentrações de HCHs totais em mexilhões de Arraial do Cabo ($5,4$ a $38,8 \text{ ng.g}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza daquelas detetadas em Cabo Frio (RJ) por Taniguchi (1995) e IMW (1995) e são dez vezes menores do que as concentrações encontradas em Santos (SP), que é uma região industrializada com a presença desses resíduos em vários compartimentos como água, sedimento e organismos (CETESB, 1990).

Tabela 30 - Concentrações de HCHs em mexilhões *Perna perna* ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g^{-1} peso seco)

Local	Macaé	Arraial			Rio-Angra	
Composto	#1	#1	#2	#3	#1	#3
α -HCH	n.d	15,9	6,4	5,4	2,3	0,3
β -HCH	n.d	22,9	2,9	n.d	0,3	0,2
γ -HCH	n.d	n.d	n.d	n.d	0,5	0,8
δ -HCH	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Total HCH	n.d	38,8	9,3	5,4	3,1	1,3

n.d. não detectado ($< \text{LDM}$ listados na Tabela 4 - item 3.6.2)

A proporção do HCH técnico, fabricada no Brasil desde 1948 (Lara & Batista, 1992), não foi observada em todas as amostras. Os mexilhões da estação 1 apresentaram uma proporção maior do isômero β -HCH em relação ao α -HCH. Isto pode ter ocorrido devido a maior estabilidade do β -HCH no ambiente

(Taniguchi, 1995). A estação 2 apresentou uma concentração maior do α -HCH enquanto que na estação 3 somente esse isômero foi detectado.

As concentrações de HCHs no trecho entre Rio de Janeiro e Angra dos Reis apresentaram-se entre 1,3 e 3,0 ng.g⁻¹. As proporções dos isômeros seguiram aproximadamente a proporção do HCH técnico. IMW (1995) encontrou concentração de 29,5 ng.g⁻¹ para HCHs totais em mexilhões da Baía de Guanabara. Taniguchi (1995), utilizando alíquotas das mesmas amostras determinou concentração de 40,87 ng.g⁻¹ peso seco para HCHs totais, encontrando também a mesma proporção do IMW, com predominância do β -HCH, que é o isômero mais estável dessa mistura, seguido pelo γ -HCH, que é o único com ação pesticida. Em 1998, Brito, amostrou mexilhões em diversos pontos e determinou concentrações de γ -HCH, conhecido como lindano, de 0,81 a 3,23 ng.g⁻¹.

Os fatores de bioconcentração de alguns produtos químicos em tecidos de bivalves nem sempre são suficientemente altos para seu uso como indicadores confiáveis. Por exemplo, os mexilhões não concentram, de modo apreciável, alguns pesticidas mais solúveis como o HCH (Farrington, 1987). Risebrough *et al.* (1980) apresentou evidências de que os HCHs não são bem representados em mexilhões, quando comparados às elevadas concentrações na água em que vivem.

A Tabela 31 apresenta as concentrações de HCHs totais encontradas em bivalves de diversas regiões do mundo.

Tabela 31 - Concentrações de HCHs totais em bivalves de diversas regiões (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo de HCH total encontrado	Referência
Exterior		
Mar Báltico	4,5 a 32,5	Granby & Spliid, 1995
Sudoeste do Mar Báltico	2,5 a 22,3	Lee <i>et al.</i> , 1996
Costa Noroeste do Mediterrâneo	n.d. a 7,74	Villeneuve <i>et al.</i> , 1999
Brasil		
Costa do Brasil	<LDM a 97,7	IMW, 1995
Costa do Brasil	<0,60 a 110	Taniguchi, 1995
B. de Guanabara, RJ	0,81 a 5,89	Brito, 1998
Presente trabalho		
Macaé, RJ	<0,11	
Arraial do Cabo, RJ	5,4 a 38,8	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	1,3	
LDM – limite de detecção do método		

4.3. HIDROCARBONETOS E ORGANOCLORADOS EM PEIXES

4.3.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

A Tabela 32 mostra as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos determinados em fígado de peixes coletados ao longo da costa do estado do Rio de Janeiro, alguns parâmetros de identificação e também as concentrações de lipídios extraíveis no solvente utilizado. Estão listados também os parâmetros utilizados para distinguir sua origem, assim como foi feito em relação aos sedimentos e aos mexilhões.

Em Atafona, os hidrocarbonetos alifáticos totais apresentaram uma concentração de $8,85 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco. O perfil dos n-alcenos (Figura 38) mostra a presença do C_{15} e C_{17} , que são provenientes do fitoplâncton, existentes na água e que podem estar presentes nos peixes devido à adsorção dos materiais particulados ou pela assimilação direta através das brânquias (NRC, 1985). Os homólogos mais pesados encontrados, como o C_{29} , C_{30} , C_{31} e C_{33} são provenientes das ceras cuticulares de plantas superiores, que podem se acumular nos sedimentos (Volkman, 1992). O peixe (*Dasyatis guttata*) coletado em Atafona, na estação 2, apresentou a maior quantidade de lipídios (941 mg.g^{-1}) dentre todos os peixes coletados neste trabalho, entretanto, não apresentou as concentrações mais altas de hidrocarbonetos. O nível de contaminação dos organismos está muito mais relacionado ao ambiente em que vivem do que à quantidade de tecido adiposo existente. Como todos os peixes coletados eram bentônicos, o seu comportamento era similar e por isso a assimilação dos compostos orgânicos refletiu, em parte, o ambiente onde viviam.

Tabela 32 - Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe no litoral do estado do Rio de Janeiro ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco), seus parâmetros de identificação e a concentração de lipídios (mg.g^{-1})

Local	Atafona		Macaé		Arraial			Rio-Angra			Parati
Composto	#2	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1
C-12	0,08	n.d.	0,30	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	0,38	0,28	0,19	0,15
C-13	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	0,42	0,59	0,59	n.d.	n.d.	n.d.	0,14
C-14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12
C-15	0,55	1,16	0,86	0,58	0,72	0,70	0,65	2,59	0,87	0,53	0,40
C-16	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	0,23	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08
C-17	0,13	0,88	0,61	0,47	0,53	0,67	0,71	1,87	1,13	0,71	0,26
C-18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,23	n.d.	n.d.	0,28	0,26	n.d.	0,08
C-19	n.d.	0,29	n.d.	n.d.	0,11	0,14	0,33	0,80	0,41	0,23	0,11
C-20	n.d.	0,50	0,27	n.d.	0,24	0,15	0,72	0,71	0,41	0,34	0,27
C-21	n.d.	0,94	0,44	0,34	0,37	0,37	1,80	1,20	n.d.	0,78	0,65
C-22	n.d.	0,68	0,61	0,39	0,47	0,63	2,57	1,25	0,86	1,18	1,36
C-23	n.d.	0,72	0,67	0,58	0,58	0,89	3,56	1,01	0,66	1,24	2,63
C-24	n.d.	0,29	0,48	0,45	0,48	0,59	1,73	0,37	0,32	0,63	2,42
C-25	n.d.	0,37	0,35	0,34	0,35	0,38	0,94	0,30	0,27	0,35	1,60
C-26	n.d.	0,29	0,37	0,32	0,25	n.d.	0,36	0,36	0,27	0,24	0,85
C-27	n.d.	1,14	0,50	1,06	0,10	n.d.	n.d.	0,46	0,34	0,35	0,46
C-28	0,28	1,02	0,47	1,08	0,24	n.d.	n.d.	0,25	0,22	5,47	0,38
C-29	0,14	2,86	0,79	3,15	0,81	0,33	0,65	0,72	0,53	0,72	2,15
C-30	0,12	1,00	0,44	1,33	0,76	0,25	n.d.	0,22	n.d.	0,19	0,94
C-31	0,28	0,96	1,88	3,75	10,72	3,19	8,52	0,22	0,58	0,64	12,54
C-32	0,10	n.d.	n.d.	0,49	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
C-33	0,72	n.d.	n.d.	0,81	0,33	n.d.	n.d.	0,35	0,53	0,38	0,75
C-34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14
Alcanos totais	2,40	13,28	9,04	15,39	18,63	9,06	23,13	13,34	7,94	14,17	28,83
alifáticos totais											
resolvidos	8,85	108,82	74,29	113,62	56,68	59,73	66,01	53,90	24,77	34,19	61,43
alifáticos totais	8,85	108,82	74,29	113,62	56,68	59,73	66,01	53,90	24,77	34,19	61,43
ímpar/par	3,14	2,51	2,07	2,57	4,19	4,03	3,30	2,49	2,03	0,72	3,04
ímpar/par < 21	8,50	6,90	3,35	5,56	2,05	7,49	5,67	4,72	2,54	4,20	2,23
ímpar/par > 22	2,22	1,85	1,77	2,39	5,09	3,25	2,94	1,24	1,74	0,48	3,13
CPI	4,56	4,36	4,75	5,31	13,69	20,24	32,92	4,18	7,37	0,79	10,12
UCM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pristano	0,62	5,13	2,57	4,01	1,53	2,10	5,33	18,20	8,14	4,41	0,68
Fitano	0,09	0,36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,57	n.d.	n.d.	n.d.
pristano/fitano	6,89	14,25	-	-	-	-	-	31,93	-	-	-
Lipídios (mg.g^{-1})	941,1	777,0	740,0	515,0	399,0	652,0	834,0	992,0	667,0	702,0	190,0

n.d. – não detectado (< LDM – Tabela 4 – item 3.6.2)

Figura 38 - Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe de Atafona #2

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nos peixes de Macaé variaram de 74,29 a 113,62 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco. Assim como ocorreu em Atafona, a distribuição dos n-alcenos mostra a presença dos hidrocarbonetos biogênicos mais leves como o n-C₁₅ e n-C₁₇ e dos mais pesados como o n-C₂₉ e n-C₃₁. Entretanto, os n-alcenos a partir do n-C₁₉ mostram uma contribuição por derivados do petróleo, uma vez que não há predominância dos homólogos ímpares sobre os pares. Todas as estações apresentaram a mesma ordem de grandeza para os alcenos totais e com uma distribuição similar, que pode ser visto na Figura 39.

Figura 39 - Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em fígado de peixe de Macaé #2

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nos fígado de peixes de Arraial do Cabo variaram entre 56,68 e 66,01 ng.g⁻¹ peso seco. Todas as estações desta região mostraram perfis de distribuição de n-alcenos similares às amostras de Macaé.

Os hidrocarbonetos alifáticos totais no fígado de peixes coletados no trecho entre a cidade do Rio de Janeiro e Angra dos Reis apresentaram concentrações entre 24,77 e 53,90 µg.g⁻¹. A distribuição dos n-alcenos mostra que também existe uma contribuição petrogênica nos ambientes onde os peixes foram coletados, embora os n-alcenos biogênicos tenham se destacado, assim como ocorreu nas amostras de Macaé e Arraial do Cabo.

Os índices de preferência de carbono (CPI) nas amostras de Rio-Angra apresentaram-se maiores que 1, indicando que a contribuição biogênica é maior do que a antrópica. Entretanto, as relações ímpar/par < 21 e ímpar/par > 22 mostram que a influência dos compostos biogênicos é proveniente do fitoplâncton. Os compostos mais pesados (acima de C_{19}) mostram uma distribuição equitativa dos homólogos ímpares e pares, o que é característico da influência de compostos do petróleo.

Os hidrocarbonetos alifáticos totais em Parati apresentaram uma concentração de $61,43 \mu\text{g.g}^{-1}$. A distribuição dos n-alcenos mostra que não existe a predominância dos homólogos ímpares sobre os pares, com exceção do n- C_{29} e n- C_{31} .

A Tabela 33 mostra as concentrações de n-alcenos totais em fígado de peixes coletados por outros autores em diversas regiões, e cujas concentrações são próximas às encontradas neste trabalho.

Tabela 33 - Concentrações de n-alcenos totais em fígados de peixes de diferentes áreas ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Golfo de Lion, Noroeste do Mediterrâneo	0,9 a 44,4*	Solé <i>et al.</i> , 2001
Presente trabalho		
Atafona, RJ	2,40	
Macaé, RJ	9,04 a 15,39	
Arraial do Cabo, RJ	9,06 a 23,13	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	7,94 a 14,17	
Parati, RJ	28,83	

Conversão de peso úmido para peso seco considerando 50% de umidade

4.3.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHs)

A Tabela 34 mostra as concentrações de PAHs encontradas nas amostras de fígado de peixes coletados na Costa do Rio de Janeiro.

Tabela 34 - Concentrações de (PAHs) em fígado de peixes coletados ao longo do litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco).

Local Composto	Atafona		Macaé		Arraial			Rio-Angra			Parati
	#2	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1
Naftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	910,90	n.d.
2metilnaftaleno	n.d.	n.d.	26,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1520,73	n.d.
1metilnaftaleno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	34,11	n.d.	n.d.	40,82	n.d.
2,6 dimetilnaftaleno	n.d.	n.d.	48,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,5 trimetilnaftaleno	0,01	0,04	1,25	0,76	n.d.	0,01	1,15	0,04	0,19	n.d.	n.d.
Fluoreno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
fenantreno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	33,13	n.d.
metilfenantrenos	17,41	28,83	22,16	5,94	9,73	11,76	87,51	25,75	20,07	43,45	n.d.
fluoranteno	0,30	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.
Pireno	n.d.	0,62	n.d.	n.d.	n.d.	1,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo (a) antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,76	n.d.
Criseno	0,60	n.d.	0,21	0,07	n.d.	0,51	0,43	1,04	0,11	5,34	n.d.
Benzo(b) fluoranteno	13,57	9,36	6,50	2,39	5,99	3,78	5,01	5,78	5,78	0,94	n.d.
Benzo(k) fluoranteno	3,56	0,91	7,01	1,52	0,93	2,47	1,17	31,42	31,42	0,15	n.d.
Benzo (e) pireno	17,86	3,14	8,55	8,05	4,41	3,76	1,02	10,06	10,06	0,44	n.d.
Benzo (a) pireno	30,31	1,98	9,46	0,45	4,64	6,63	0,78	17,32	17,32	0,44	n.d.
Perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo(ah) antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi) perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total PAHs	83,62	44,88	129,79	19,18	25,76	30,06	131,18	91,41	84,95	2561,1	n.d.
ΣPAHs com 2 e 3 anéis	17,72	28,87	98,06	6,70	9,79	11,77	122,77	25,79	20,26	2549,03	n.d.
ΣPAHs com 4 e 5 anéis	65,90	16,01	31,73	12,48	15,97	18,29	8,41	65,62	64,69	12,07	n.d.
Metilfenantreno/fenantreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,31	-

n.d. – não detectado (< LDM – Tabela 4 – item 3.6.2)

A concentração de PAHs totais no fígado de peixe de Atafona foi de 83,62 ng.g⁻¹ peso seco, o que mostra que há uma introdução de hidrocarbonetos antropogênicos na região.

Recentemente, o interesse na distribuição dos PAHs nos órgãos dos organismos aquáticos tem crescido, mas as maneiras como ocorrem a

bioacumulação dos PAHs em tecidos de peixes permanecem desconhecidas (Solé *et al.*, 2001).

A presença de hidrocarbonetos do petróleo tem um efeito adverso na vida marinha. Tem sido mostrado, por exemplo, que os peixes expostos ao petróleo da coluna d'água e no sedimento, podem assimilar hidrocarbonetos rapidamente. Estes compostos podem ser encontrados posteriormente nos tecidos, tais como fígado, cérebro e músculos (Malins & Hodgins, 1981). O mecanismo de metabolização dos PAHs nos peixes é eficiente e os metabólitos polares são excretados facilmente via bile (Varanasi *et al.*, 1989). O acúmulo dos contaminantes pode se dar pela assimilação direta da água e através da ingestão de alimentos (Gagnon & Dodson, 1990).

A transformação de hidrocarbonetos aromáticos em compostos solúveis em água facilita, sem dúvida, a remoção de hidrocarbonetos potencialmente tóxicos do corpo. Devido a esse processo e à simples excreção dos hidrocarbonetos aromáticos não transformados, os peixes que vivem em ambientes marinhos contaminados por petróleo normalmente não mostram evidências de bioconcentração dos PAHs. Entretanto, esses processos oferecem apenas uma proteção limitada aos efeitos deletérios. Vários estudos têm demonstrado que os produtos de conversão dos hidrocarbonetos aromáticos tendem a se acumular nos tecidos dos peixes expostos a esses compostos e que as concentrações desses produtos permanecem elevadas nos peixes, mesmo que não estejam mais expostos aos mesmos (Roubal *et al.*, 1977).

A velocidade com que o peixe pode descartar hidrocarbonetos do petróleo depende da espécie, o tecido onde os hidrocarbonetos estão concentrados e outros fatores. Neff *et al.* (1976) demonstrou que 200 horas após a exposição do

peixe *Fundulus similis* ao naftaleno na água, este composto não era detectável no fígado, coração, cérebro, músculo, intestino, bile e brânquias.

As concentrações totais dos PAHs totais nos peixes de Macaé variaram entre 19,18 a 129,79 ng.g⁻¹. A concentração encontrada na estação 1 reflete a influência da circulação dos navios ligados a atividade petrolífera na área, que recebe também a introdução dos dejetos urbanos da cidade de Macaé. A presença de compostos alquilados como o trimetilnaftaleno e do metilfenantreno nessa amostra indica que a introdução na região é petrogênica. A maior concentração do benzo[e]pireno em relação ao benzo[a]pireno mostra a maior assimilação do primeiro enquanto que o segundo apresenta uma metabolização mais rápida, o que o torna um composto mais tóxico.

Na estação 2 foi detectada a presença do metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, trimetilnaftaleno e metilfenantreno, o que é, como foi dito acima, um indicativo da introdução de hidrocarbonetos provenientes de fontes petrogênicas.

A estação 3 mostra um perfil semelhante à estação 1, com a presença dos mesmos compostos, embora em concentrações bem menores. A concentração de lipídios em cada um dos peixes não mostra nenhuma correlação com as concentrações encontradas.

A concentração dos PAHs totais em Arraial do Cabo variou entre 25,76 a 131,18 ng.g⁻¹. A concentração dos compostos de 4 ou 5 anéis foi predominante em relação à concentração dos de 2 ou 3 anéis. Isso mostra que os peixes assimilaram compostos mais pesados, assim como ocorre nos sedimentos. A presença do metilfenantreno em todas as estações e a do metilnaftaleno (#3) e a do trimetilnaftaleno (#2 e #3) mostram que a origem dos hidrocarbonetos é petrogênica, o que concorda com o perfil encontrado para os hidrocarbonetos

alifáticos. A região sofre uma influência dos esgotos urbanos e da circulação de pequenas embarcações voltadas para a pesca e para passeios turísticos. Além disso, existe uma pequena circulação de navios de carga de médio porte que podem contribuir com os hidrocarbonetos do petróleo para o ambiente marinho da região.

Os PAHs totais nos trechos de Rio-Angra apresentaram concentrações entre 84,95 a 2561,1 ng.g⁻¹, o que indica uma média contaminação dos locais onde os peixes foram coletados quando comparados a outros locais. Na estação 1 e 2 foi detectada a presença do trimetilfenantreno e dos metilfenantrenos, assim como ocorreu em Arraial (#2 e 3).

A amostra da estação 3 apresentou as maiores concentrações dos compostos mais leves em relação aos mais pesados. As relações metilnaftaleno/naftaleno e metilfenantreno/fenantreno nesta amostra apresentaram valores maiores que 1, o que indica também que a origem dos PAHs é petrogênica.

A concentração de PAHs totais em Parati ficou abaixo do limite de detecção.

A Tabela 35 mostra as concentrações de PAHs totais em fígado de peixes encontradas por outros autores. As concentrações encontrados neste trabalho não são altas quando comparadas às algumas regiões do mundo.

Tabela 35 - Concentrações de PAHs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Nordeste do Atlântico	<LDM. a 22	Hellou <i>et al.</i> , 1994
Baía Archacon, França	14,7 a 139	Baumard <i>et al.</i> , 1998
Arquipélago Finnish	590 a 2225	Rainio <i>et al.</i> , 1986
Presente trabalho		
Atafona, RJ	83,62	
Macaé, RJ	19,18 a 129,79	
Arraial do Cabo, RJ	25,76 a 131,18	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	84,95 a 2561,1	
Parati, RJ	<0,24	
n.d. não detectado		

4.3.3. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

Na Tabela 36 estão apresentadas as concentrações de PCBs totais encontradas em fígado de diversas espécies de peixes bentônicos ao longo da Costa do Rio de Janeiro. O valor de PCB total em Atafona foi de 260,5 ng.g⁻¹, que pode ser considerado baixo de acordo com o critério estabelecido por Knutzen (1987, apud Nicholson *et al.*, 1991) de 3000 ng.g⁻¹ peso úmido para definir áreas de baixa/moderada contaminação.

A determinação dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) em espécies de peixes representativos de diferentes habitat e regiões pode fornecer informações relevantes das fontes de poluição, transporte e caminhos, distribuição espacial e destino no ambiente marinho. A acumulação dos POPs lipofílicos nos peixes é determinada pelas concentrações nos compartimentos externos, tais como água, sedimento e alimentos, e pelos processos fisiológicos internos, tais como metabolismo e biotransformações (Barron, 1990).

Tabela 36 - Concentrações de bifenilos policlorados (PCBs) em fígado de peixes coletados ao longo do litoral do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Atafona	Macaé			Arraial			Rio-Angra			Parati
Composto	#1	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1
PCB-18	n.d.	n.d.	5,7	n.d.	n.d.	3,6	n.d.	3,6	3,3	4,8	1,2
PCB-44	36,8	n.d.	n.d.	13,0	n.d.	6,0	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	0,7
PCB-52	17,4	4,4	18,7	8,0	16,9	21,4	14,8	7,4	10,9	n.d.	3,4
PCB-101	n.d.	2,9	13,4	10,5	25,8	25,9	12,2	7,5	48,3	1,5	6,0
PCB-105	10,6	1,1	5,5	1,8	17,6	14,5	2,6	5,3	2,6	2,4	3,9
PCB-118	11,5	5,8	8,9	10,1	31,7	28,1	9,0	21,6	8,4	6,0	9,2
PCB-128	8,4	n.d.	3,9	n.d.	13,2	n.d.	5,9	0,9	1,0	n.d.	4,3
PCB-138	38,9	9,5	83,4	15,7	183,9	n.d.	78,4	78,7	43,9	41,6	49,0
PCB-149	14,6	2,3	6,8	2,8	27,7	15,5	8,5	5,4	1,1	n.d.	1,3
PCB-153	43,7	19,4	59,0	45,8	94,7	n.d.	30,9	97,6	25,3	41,1	32,4
PCB-180	36,0	25,1	36,1	38,0	90,9	n.d.	29,2	71,4	22,6	32,2	20,1
PCB-187	28,0	11,7	34,2	21,2	56,2	n.d.	28,3	37,0	13,4	18,5	7,2
PCB-195	2,6	1,1	n.d.	1,6	8,6	n.d.	-	4,4	0,6	1,4	0,7
PCB-206	12,0	n.d.	2,3	7,5	11,0	n.d.	2,4	2,2	0,4	n.d.	4,5
Total PCBs	260,5	83,3	277,9	176,0	578,2	115,0	222,2	344,2	181,8	149,5	143,9

n.d. – não detectado (< LDM – Tabela 4 – item 3.6.2)

A Figura 40 mostra que os congêneres de PCBs predominantes no fígado do peixe *Dasyatis guttata* foram: 44 (2,2',3,5 tetraclorobifenilo), 138 (2,2',3,4,4',5' hexaclorobifenilo), 153 (2,2',4,4',5,5' hexaclorobifenilo), 180 (2,2',3,4,4',5,5' hexaclorobifenilo), 187 (2,2',3,4',5,5',6 heptaclorobifenilo).

A rota da alimentação dos peixes que vivem e dependem dos organismos do fundo do mar pode mostrar como ocorre a assimilação dos contaminantes, como no caso dos PCBs. A acumulação pode ocorrer por assimilação direta da água e por assimilação através da alimentação (Gagnon e Dodson, 1990). Isto se reflete no fígado, que devido a sua alta concentração de lipídios, acumula os xenobióticos lipofílicos antes deles serem metabolizados e excretados pela bile (Garcia *et al.*, 2000).

Figura 40 – Distribuição dos congêneres de PCBs em fígado de peixe *7(Dasyatis guttata)* de Atafona # 2.

Os PCBs são muito solúveis em tecidos adiposos (Bruggeman *et al.*, 1981). Entretanto, a ligação PCBs-lipídios depende do uso ou do aumento da reserva de gordura do organismo. Quando as reservas de gordura diminuem no fígado (normalmente no inverno), PCBs são redistribuídos por outros tecidos e a quantidade no fígado diminui (Boon & Duinker, 1985).

Segundo experimento de Gagnon e Dodson (1990), os congêneres de PCBs com substituição do cloro em posição 2,4,5 como os congêneres 138, 153, 180 e 187, ficaram acumulados em várias espécies de peixes, cujo metabolismo enzimático é baixo. Garcia *et al.* (2000) também constataram que a concentração dos congêneres menos clorados no fígado é bem menor do que os mais clorados também devido à degradação metabólica.

Quanto menor a solubilidade de um composto químico na água do mar, maior a tendência a se acumular nos lipídios do peixe. Geralmente, compostos

clorados de alto peso molecular tem uma baixa solubilidade em água, exibem grande adsorção em várias superfícies e mostram uma acumulação maior na biota do que os PCBs mais leves (Larsson, 1983).

Os PCBs totais nos fígados de peixe de Macaé apresentaram concentrações entre 83,3 e 277,9 ng.g⁻¹. A distribuição dos congêneres mostra um perfil semelhante ao de Atafona, que apresenta os compostos com cloro na posição 2,4,5 como os PCBs 138, 153, 180 e 187, que são assimilados preferencialmente. Nas amostras analisadas, as concentrações de PCBs parecem estar mais em função do local de coleta do que com a quantidade de gordura encontrada no fígado, assim como ocorreu em relação aos hidrocarbonetos. Não se pode afirmar, no entanto, que não existe uma correlação entre a concentração de PCBs e de lipídios, pois, neste trabalho, não foram comparados os peixes coletados na mesma estação.

As concentrações de PCBs totais nos fígados de peixe de Arraial do Cabo variaram entre 115,0 e 578,2 ng.g⁻¹, que pode ser considerada uma concentração baixa se comparada com outras regiões ao redor do mundo e também ao critério adotado para definir as áreas de baixa/moderada contaminação citada anteriormente. Os perfis de distribuição dos congêneres de PCBs das amostras de peixe (*Lophius Gastrophysus*) de Arraial do Cabo são semelhantes ao apresentado pela amostra de Atafona.

A concentração dos PCBs totais em fígados do trecho Rio-Angra variou entre 149,5 a 344,2 ng.g⁻¹ e em Parati, a concentração encontrada foi de 149,9 ng.g⁻¹, mostrando o mesmo perfil encontrado em Atafona, Macaé e Arraial.

A Tabela 37 mostra as concentrações de PCBs em fígados de peixes de várias regiões do mundo, dentre as quais pode-se encontrar algumas concentrações mais altas desses compostos.

Tabela 37 - Concentrações de PCBs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Oslofjord, Noruega	0,2 a 28,4*	Nicholson <i>et al.</i> , 1991
Oeste do Mediterrâneo	332 a 654*	Garcia <i>et al.</i> , 2000
Groenlândia	0,47 a 200	Cleeman <i>et al.</i> , 2000
Golfo de Lion, Noroeste do Mediterrâneo	27,6 a 10980*	Solé <i>et al.</i> , 2001
Brasil		
Rio Paraíba do Sul, SP	12 a 159*	Penteado, 2000
Presente trabalho		
Atafona, RJ	260,5	
Macaé, RJ	83,4 a 277,9	
Arraial do Cabo, RJ	115,0 a 578,2	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	149,5 a 344,2	
Parati, RJ	143,9	

* Conversão de peso úmido para peso seco considerando 50% de umidade

4.3.4. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - DDTs

A Tabela 38 mostra as concentrações de DDTs encontradas em fígados de peixes ao longo da Costa do Rio de Janeiro. O valor de DDT total em Atafona foi de 25,6 ng.g⁻¹ peso seco, que é da mesma ordem de grandeza da concentração encontrada por Almeida (1995) de 9,1 ng.g⁻¹ na região de Cananéia, onde o DDT foi aplicado até os meados da década de 90, para o controle de endemias.

As maiores concentrações de DDT normalmente são encontradas no fígado de peixe. O fígado é o tecido que apresenta maior concentração de lipídios

nos peixes e por esse motivo é o lugar onde se concentram os contaminantes lipofílicos como o DDT (Kennish & Ruppel, 1996).

Normalmente, nos organismos marinhos se encontra uma concentração maior de DDE do que de DDT, o que é favorecido pelo metabolismo dos próprios organismos (Clark, 1992). Concentrações mensuráveis de DDD, provenientes do DDT também foram constatadas. Geralmente, o DDD é acumulado em concentrações maiores que o DDT nos tecidos adiposos dos animais (Larini, 1993). Na amostra de Atafona, foram encontrados somente pp'-DDE e pp'-DDD, o que indica a transformação do DDT devido ao metabolismo dos peixes.

Tabela 38 - Concentrações de DDTs em amostras de fígado de peixes coletados no litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Local/ Composto	Atafona		Macaé		Arraial			Rio-Angra			Parati
	#1	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1
p,p'-DDE	4,1	9,0	52,3	10,6	63,6	74,0	51,0	13,8	9,9	4,6	19,1
o,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,4	7,7	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDD	21,5	11,9	8,1	11,4	17,2	4,2	19,8	9,0	15,8	12,8	1,0
o,p'-DDT	n.d.	1,2	0,7	2,6	6,0	4,7	7,7	n.d.	6,8	8,3	1,7
p,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	25,6	22,1	61,1	24,6	90,2	101,5	80,5	22,8	32,5	25,7	21,8

As amostras de fígado de peixe de Macaé apresentaram um intervalo de concentração entre 22,1 e 61,1 ng.g⁻¹. Os metabólitos encontrados nas amostras dos peixes de Macaé foram o pp'DDE, pp'-DDD e op'DDT.

Os DDTs totais em amostras de fígado de peixe de Arraial do Cabo foram encontrados em concentrações entre 80,5 e 101,5 ng.g⁻¹, que podem ser considerados valores baixos. A distribuição dos metabólitos de DDTs apresentou a mesma porcentagem em todas as estações, onde os peixes foram coletados. O pp'-DDE apresentou a maior concentração em todas as estações. A segunda

maior concentração foi do DDD (op'-DDD + pp'-DDD). A presença do op'-DDT foi detectada em todas as amostras, mas o pp'-DDT só foi encontrado na estação 2 de Arraial do Cabo. A presença do DDT nesta forma indica uma aplicação recente do produto, pois o mesmo é transformado em DDE no ambiente. A razão DDT/DDE > 1 indica que o pesticida não foi totalmente transformado em seu metabólito. A estação 2 é aquela que está protegida pela Ilha de Cabo Frio, sofrendo influência da Praia dos Anjos, que é considerada uma praia poluída devido ao efluente de esgoto urbano e por causa das pequenas embarcações que ficam ali estacionadas.

O DDT, entretanto, costumava ser utilizado na aplicação contra pragas agropecuárias, proibido no Brasil desde 1985, e no combate de vetores transmissores de doenças como a malária. Entretanto, o DDT também pode ser transportado via atmosférica, levando esse composto onde não foi aplicado, como foi constatado por Montone *et al.* (1998). Não há informações da aplicação desse composto na região, porém, em Cabo Frio, foi detectada a presença de DDTs em amostras de mexilhão por IMW (1995) e Taniguchi (1995), que pode ter atingido a região via atmosfera.

O total de DDTs no fígado de peixe de Rio-Angra variou de 22,8 a 32,5 ng.g⁻¹, que são considerados valores muito baixos se comparados às outras regiões. O metabólito predominante na estação 1 foi o pp'-DDE, que é a via preferencial de transformação do pp'-DDT no ambiente. Nas estações 2 e 3, o pp'-DDD foi o composto predominante e pode ter se dado devido à maior tendência de acumulação desse metabólito nos organismos marinhos, apesar de provavelmente ter sido gerado pela transformação do pp'-DDT, que é a forma predominante no DDT técnico utilizado no Brasil (Mariconi, 1971). Devido ao fato

de se encontrar baixas concentrações, pode-se dizer que esses compostos podem ser provenientes de outras regiões em função do transporte atmosférico, uma vez que não existem relatos da sua utilização nessa região.

Os DDTs totais em Parati apresentaram uma concentração de 21,8 ng.g⁻¹. O metabólito predominante na amostra de Parati foi o pp'-DDE seguido do op'-DDT e do pp'-DDD. A distribuição dos metabólitos é similar às amostras do trecho Rio-Angra e podem ser também provenientes de regiões distantes dos locais de coleta.

As concentrações encontradas neste estudo são baixas quando comparadas às regiões do Hemisfério Norte, por exemplo, como mostra a Tabela 39.

Tabela 39 - Concentrações de DDTs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Oeste do Mediterrâneo	198,6 a 262*	Garcia <i>et al.</i> 2000
Groenlândia	0,47 a 300,0	Cleeman <i>et al.</i> , 2000
Golfo de Lion, Noroeste do Mediterrâneo	14,8 a 3260,0*	Solé <i>et al.</i> , 2001
Brasil		
Cananéia, SP	<LDM a 9,1	Almeida, 1995
Presente trabalho		
Atafona, RJ	25,6	
Macaé, RJ	22,1 a 61,1	
Arraial do Cabo, RJ	80,5 a 101,5	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	25,8 a 32,5	
Parati, RJ	21,8	

Conversão de peso úmido para peso seco considerando 50% de umidade
LDM – limite de detecção do método

4.3.5. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - HCHs

Na Tabela 40 estão apresentadas as concentrações de HCHs totais encontradas em fígado de peixes coletados ao longo da Costa do Rio de Janeiro.

Tabela 40 - Concentrações de HCHs em fígado de peixes coletados no litoral do estado do Rio de Janeiro (ng.g⁻¹ peso seco)

Local/ Composto	Atafona		Macaé		Arraial			Rio-Angra			Parati
	#1	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1
α -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,8	3,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
β -HCH	6,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
γ -HCH	25,4	n.d.	19,0	n.d.	4,6	9,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
δ -HCH	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total HCH	32,3	n.d.	19,0	n.d.	7,4	12,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

O valor de HCHs totais em Atafona foi de 32,30 ng.g⁻¹ peso seco. As baixas concentrações de HCHs, com o predomínio do α -HCH, nos fígados analisados podem sugerir origens atmosféricas desses compostos (Monirith *et al.*, 1999), pois o HCH se evapora e se espalha rapidamente (Wania & Mackay, 1996), sugerindo o transporte vindo de outras regiões.

Os peixes de Macaé não apresentaram concentrações detectáveis de HCHs. Somente na estação 2 foi encontrado o γ -HCH (19 ng.g⁻¹).

As concentrações de HCH total em Arraial do Cabo variaram entre 7,4 e 12,3 ng.g⁻¹, sendo que na estação 3, esses compostos não foram detectados. Na estação 1 e 2, foi constatada somente a presença dos isômeros α e γ . O α -HCH é o mais abundante na mistura técnica utilizada no Brasil e o γ -HCH é o único que apresenta ação inseticida. A proporção no ambiente pode variar de acordo com a estabilidade de cada composto. O composto mais estável é o β -HCH nos tecidos

animais, mas o mais tóxico é o γ -HCH. Experimentos em animais demonstram que o γ -HCH mostra um menor acúmulo quando comparado aos isômeros α e β .

Os HCHs não foram detetados nas amostras de fígado de peixe do trecho Rio-Angra e Parati.

A Tabela 41 mostra as concentrações de HCHs em fígados de peixes de diversas regiões, que são da mesma ordem de grandeza ou maiores que as encontradas neste trabalho.

Tabela 41 - Concentrações de HCHs totais em fígados de peixes de diferentes áreas (ng.g⁻¹ peso seco)

Local	Intervalo encontrado	Referência
Exterior		
Groenlândia	2,5 a 106,3	Cleeman <i>et al.</i> , 2000
Brasil		
Cananéia, SP	<LDM	Almeida, 1995
Presente trabalho		
Atafona, RJ	32,3	
Macaé, RJ	<0,11 a 19,0	
Arraial do Cabo, RJ	<0,11 a 7,5	
Rio de Janeiro a Angra dos Reis, RJ	<0,11	
Parati, RJ	<0,11	

LDM – limite de detecção do método

4.4. COMPARAÇÃO DA ACUMULAÇÃO DE HCs E OCs EM SEDIMENTO, MEXILHÃO E PEIXES

4.4.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

A Figura 41 mostra as diferenças de concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais encontradas nas diferentes matrizes estudadas.

Segundo Weber (1981) não existem evidências que mostrem que ocorra magnificação de hidrocarbonetos em organismos marinhos. Burns e Teal (1973) não encontraram nenhuma relação entre os níveis de hidrocarbonetos, tanto do petróleo quanto os naturais, com a posição do organismo na cadeia alimentar. As magnificações, aparentemente encontradas, parecem estar muito mais em função da capacidade das diferentes espécies de acumularem hidrocarbonetos da água, do que da sua posição na cadeia alimentar (NAS, 1975).

Figura 41 - Comparação das concentrações em peso seco de n-alcenos em sedimento, mexilhão e peixe de Macaé #2.

É importante considerar diversos fatores em relação às matrizes amostradas, como, por exemplo, o local de coleta, granulometria do sedimento e capacidade de acumulação dos organismos.

Na estação de Macaé, citada anteriormente, a granulometria não favorece acúmulo dos contaminantes orgânicos estudados, o que pode ser visto pelas concentrações encontradas (item 4.1). Isso pode ser constatado também em relação aos peixes, pois por serem todos bentônicos e se alimentarem dos detritos existentes no sedimento, refletem a contaminação ali existente, porém em concentrações maiores, o que facilita muito o estudo da contaminação ambiental. No caso dos mexilhões, foi detetada uma contaminação da mesma ordem de grandeza dos peixes, porém com um perfil diferente quanto ao número de carbonos nas moléculas. A diferença na acumulação dos n-alcanos pelas diferentes matrizes analisadas, como pode ser observada na Figura 42, pode ser explicada com base na capacidade de acumulação de cada um.

Segundo NRC (1985), o sedimento tende a adsorver os compostos orgânicos de maior peso molecular. Sendo assim é de se esperar que neste substrato se acumule os n-alcanos com cadeias mais longas.

O mexilhão alimenta-se por filtração e por isso, tende a acumular os compostos dispersos na água. Bícigo (1996) relatou que na água são encontrados os n-alcanos de menor peso molecular, tal como foram encontrados nos mexilhões deste estudo.

Os peixes bentônicos mostram um perfil de n-alcanos que é intermediário entre aqueles encontrados nos sedimentos e mexilhões. No presente estudo, os peixes são bentônicos, ou seja, dependem e alimentam-se no fundo do mar, e por

Figura 42 - Distribuição dos n-alcenos nas diversas matrizes analisadas em Macaé #2

isso tendem também a acumular os compostos orgânicos nele contidos. Entretanto, os peixes também podem absorver os hidrocarbonetos contidos no ambiente circundante, acumulando também os n-alcenos de menor peso molecular. No caso das amostras de Macaé, os mexilhões mostraram os resultados mais coerentes com o grau de contaminação do local de coleta, evidenciando a contribuição por hidrocarbonetos do petróleo na região. Os peixes também apresentaram resultados que mostram uma introdução de hidrocarbonetos de fontes antrópicas, mas não apresentaram a presença de UCM tal como ocorreu nos mexilhões, indicando a presença de óleo intemperizado, além do óleo cru.

4.4.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHs)

Os resultados dos PAHs totais amostrados em diversos compartimentos, mostraram que não existem grandes diferenças de concentrações entre sedimentos, mexilhões e peixes (Figura 43), o que indica que não há uma biomagnificação desses compostos ao longo da cadeia alimentar (Adamo *et al.*, 1997). Esses mesmos autores realizaram experimentos em tanques contendo benzo[a]pireno e 7,12 dimetil benzo[a]antraceno e avaliaram as suas concentrações periodicamente em algas, mexilhões e peixes. Foi constatado nesse experimento que a capacidade de bioacumulação dos mexilhões foi maior devido à ausência ou baixa atividade do sistema enzimático de detoxificação dos PAHs.

PAHs em amostras de Arraial #2

Figura 43 – Comparação das concentrações de PAHs totais em diversas matrizes de Arraial do Cabo # 3

Segundo McElroy *et al.* (1989) os sedimentos eram considerados uma das principais fontes de PAHs para os organismos que viviam próximos a um emissário de tratamento no sul da Califórnia. As concentrações em sedimentos e tecidos tiveram uma correlação positiva entre eles, mas uma correlação negativa com as concentrações no efluente. Isso pode ter sido causado por uma superposição ou similaridade nas constantes de partição para assimilação nos organismos e adsorção nos sedimentos. Uma bioconcentração significativa de PAHs raramente é observada quando se compara as concentrações de PAHs em organismos e os sedimentos adjacentes.

Apesar das concentrações dos PAHs totais serem semelhantes nas três matrizes amostradas, foi observada uma diferença nos tipos de compostos assimilados nos organismos ou adsorvidos nos sedimentos. Os sedimentos apresentaram predominantemente os compostos mais pesados (4 ou 5 anéis aromáticos) enquanto que os mexilhões assimilaram preferencialmente os

compostos com 2 ou 3 anéis. Esta assimilação dos PAHs mais leves pelos moluscos bivalves também foi observada por IMW (1995) enquanto que Farrington *et al.* (1977) constataram o acúmulo dos PAHs com maior peso molecular nos sedimentos. Os peixes assimilaram tanto os compostos leves quanto os pesados, mas assim como foi citado anteriormente, a alimentação dos peixes e seu comportamento influenciam diretamente na acumulação de compostos mais leves ou pesados. Como os peixes desta área (*Lophius gastrophysus*) são peixes de fundo, a acumulação preferencial foi pelos compostos encontrados no sedimento, o que não ocorreu, por exemplo, com os peixes estudados por Deb *et al.* (2000) que encontrou somente os compostos contendo 2 ou 3 anéis aromáticos em peixes pelágicos, ou seja, os que vivem e se alimentam na coluna d'água.

Apesar das concentrações dos PAHs estarem na mesma ordem de grandeza, a melhor matriz utilizada para avaliar a contaminação por PAHs nesta região de Arraial do Cabo foi o sedimento, pois refletiu melhor a presença da maioria dos compostos estudados, mesmo em concentrações mais baixas, o que não ocorreu com o mexilhão e nem com o peixe amostrado, onde foram detectados somente a presença de alguns compostos, como mostra a Figura 44.

PAHs em sedimento Arraial # 2

PAHs em mexilhão - Arraial # 2 - PAHs

PAHs em peixe - Arraial # 2

Figura 44 - Distribuição das concentrações de PAHs em diversas matrizes

4.4.3. BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs)

Os PCBs são compostos lipofílicos muito estáveis no ambiente, sendo bioacumulados (Lang, 1992) e apresentando também o fenômeno da biomagnificação, que é o aumento da concentração em função da posição do organismo na cadeia alimentar.

A Figura 45 mostra a diferença das concentrações de PCBs nas diferentes matrizes analisadas. Na estação de Rio-Angra #3, os mexilhões (*Perna perna*) apresentaram uma concentração de PCBs totais 6 vezes maiores que dos sedimentos, enquanto que o fígado de peixe (*Zaptryx brevirostris*) apresentou uma concentração 6 vezes maior que os mexilhões. Cleeman *et al.* (2000), analisando PCBs em sedimentos, mexilhões e peixes da Dinamarca, constataram que os fígados de peixes (*Myoxocephalus scorpius*) apresentaram uma concentração de 2 a 7 vezes maior do que em mexilhões (*Mytilus edulis*).

Figura 45 – Concentrações de PCBs totais em diversas matrizes

A distribuição dos congêneres de PCBs (Figura 46) mostra que os sedimentos acumularam tanto os compostos leves quanto os mais pesados, embora em concentrações muito baixas. Os mexilhões também assimilaram tanto os congêneres mais leves (<PCB-105) como os mais pesados (> PCB-105). Os peixes apresentaram principalmente os compostos de maior peso molecular, como o 138,153,180 e 187. Os congêneres que apresentam a posição 2,4,5 como os PCBs 138 e 153 são mais facilmente acumulados pelos organismos, como constatou Gagnon e Dodson (1990).

Os mexilhões mostraram as melhores condições de avaliação ambiental do local em questão, pois além de apresentar a ocorrência de quase todos os compostos estudados, suas concentrações foram mais altas que no sedimento, o que facilita a sua determinação.

Figura 46 – Distribuição dos congêneres de PCBs em diversas matrizes

4.4.4. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS - DDTs

A Figura 47 mostra as concentrações de DDTs nas três matrizes amostradas. Esses pesticidas tem um comportamento semelhante aos PCBs, ou seja, são magnificados de acordo com a posição do substrato amostrado na cadeia alimentar marinha. Os metabólitos dos DDTs, no entanto, apresentam comportamento diferente em cada compartimento. Os organismos tendem a transformar o DDT em DDE e esta foi a forma predominante encontrada nos mexilhões e peixes. O DDD também é mais facilmente acumulado nos organismos que o DDT e por isso pode ser mais facilmente encontrado, caso não tenha passado um tempo hábil para a transformação para DDE. Nos sedimentos, a presença do DDT indica uma introdução mais recente deste composto, que mesmo no ambiente, pode ser transformado em DDE.

Figura 47 – Concentrações de DDTs totais em diversas matrizes

4.4.5. PESTICIDAS ORGANOCLORADOS – HCHs

A Figura 48 indica que os HCHs não são biomagnificados como era de se esperar por se tratar de um pesticida organoclorado. Farrington (1987) relatou que os HCHs apresentam uma solubilidade maior na água do mar que os demais pesticidas e por isso não são acumulados de forma apreciável pelos organismos. Como a solubilidade e dispersão ocorre na água, o mexilhão pode acumular esses compostos devido a sua alimentação por filtração. Baseado no comportamento dos outros compostos orgânicos no mexilhão, que acumula compostos mais leves ou mais solúveis na água, pode-se dizer que a acumulação dos HCHs nos mexilhões é favorecida.

Figura 48 – Concentrações de HCHs totais em diversas matrizes

5. CONCLUSÕES

A metodologia para análise de hidrocarbonetos e organoclorados otimizada para matrizes biológicas, como fígado de peixe e mexilhão, foi considerada satisfatória de acordo com os resultados obtidos para os materiais de referência certificados. Algumas amostras necessitaram de mais uma etapa de purificação devido a interferentes, principalmente lipídios, ainda presentes na amostra.

A comparação entre as matrizes relativa a cada grupo de compostos mostrou a importância da análise simultânea de sedimentos e organismos, em função da acumulação dos compostos e sua concentração. Os PCBs e DDTs apresentaram o fenômeno da magnificação com concentrações crescentes: sedimentos < mexilhões < peixes. Os HCHs, hidrocarbonetos alifáticos e PAHs não mostraram essa tendência.

Os valores de hidrocarbonetos do petróleo, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, indicam que há uma contribuição desses compostos nos pontos localizados próximos a centros urbanos. As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e PAHs foram similares em sedimentos e organismos e são provenientes principalmente de dejetos industriais e domésticos e de operações com embarcações.

Níveis baixos de PCBs e pesticidas organoclorados foram detectados em grande parte das amostras indicando que não há fontes próximas aos locais estudados. A presença desses compostos é atribuída principalmente ao transporte e à deposição atmosférica.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimizar uma metodologia para os organismos, como peixes e mexilhões, utilizando tratamento ácido para os organoclorados e alcalino para hidrocarbonetos, a fim de eliminar o problema com a gordura presente nessas amostras.

- Análise de diferentes tecidos de peixes para avaliar a distribuição e assimilação dos contaminantes nos mesmos. Seria interessante amostrar também, no mesmo local, peixes da mesma espécie para comparar a acumulação em função de idade e sexo. Esses peixes incluiriam tanto os bentônicos quanto os demersais, para que fosse possível associar os hábitos alimentares e migração com a acumulação.

7. BIBLIOGRAFIA

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. *Mar. Chem.*, v. 54, p. 135-158, 1996.
- ADAMO, R. D.; PELOSI, S.; TROTTA, P.; SANSONE, G. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Mar. Chem.*, v. 56, p. 45-49, 1997.
- ALMEIDA, G. A. Resíduos de pesticidas organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia e Rio Ribeira de Iguape. 1995. 92 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ANDRÉ, D. L. Análise dos parâmetros hidroquímicos na ressurgência de Cabo Frio. 1990, 203 p. Tese (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- ATLAS GEOGRÁFICO DIGITAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. CD-ROM, ATR multimedia, v. 3, 1998.
- ATLAS, E.; GIAM, C.S. Sea-air exchange of high molecular weight synthetic organic compounds. In: Buat-Ménard, P. (ed.). *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. reidel, Dordrecht. 1986.
- BADAWY, M. I.; AL-MUJAINY, I, S.; HERNANDEZ, M. D. Petroleum-derived hydrocarbons in water, sediment and biota from the Mina al Fahal Coastal Waters. *Mar. Pollut. Bull.*, v.26, n.8, 457-460, 1993.

- BALLSCHMITER, K. Baseline studies of the global pollution – IV. The pattern of pollution by organochlorine compounds in the North Atlantic as accumulated by fish. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v. 306, p. 20-31, 1981.
- BANDEIRA, A. C. C. Determinação de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fauna da Baía de Todos os Santos. 1999. 112 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- BARRON, M. G. Bioconcentration. *Environ. Sci. Technol.*, v. 24, p. 1612-1618, 1990.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H.; GARRIGUES, P. PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 36, n. 8, p. 577-586, 1998.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Mar. environ. Res.*, v. 47, p. 17-47, 1999.
- BAINY, A. C. D. How to evaluate the safety of chemical substances in aquatic environments? *Ciência e Cultura*, v. 45, p. 10-11, 1993.
- BEETON, A. M.; ALLEN, J. R.; ANDREN, A. V.; DURFEE, R. L.; FREEMAN, A. M.; METCALF, R. L.; NISBET, I. C. T.; SANDERS, J. E.; SODERGREN, A.; ZITKO, V. Polychlorinated biphenyls. Washington: National Academy of Sciences. 1979. 182 p.
- BENEDITTO, A. P. M; RAMOS R. M. A.; LIMA, N. R. W. Os golfinhos: origem, classificação, captura accidental, hábito alimentar. Porto Alegre: Cinco Continentes editora, 152 p, 2001.

- BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, PH. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean Coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 34, n. 5, p. 298-305, 1997.
- BENOLIEL, M. J. Pesticidas organoclorados e policlorobifenis em mexilhão na Costa Portuguesa – “Mussel Watch”. *Anais do Instituto Hidrográfico, Lisboa*, v. 7, p. 75-77, 1986.
- BÍCEGO, M. C. Alguns aspectos sobre a degradação fotoquímica e a determinação de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho. 1996. 112p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BLUMER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nature. *Sci. Am.*, v. 234, 1976.
- BOEHM, P. D.; QUINN, J. G. The persistence of chronically accumulated hydrocarbons in the hard shell clam *Mercenaria mercenaria*. *Mar. Biol.*, v. 44, p. 227-233, 1977.
- BOFFI, A. V. Moluscos brasileiros de interesse médico e econômico. Editora Hucitec, São Paulo, SP. 182 p., 1979.
- BOON, J. P.; DUINKER, J. C. Kinetics of polychlorinated biphenyl (PCB) component in juvenile sole (*Solea solea*) in relation to concentrations in water and to lipid metabolism under conditions of starvation. *Aquat. Toxicol.*, v. 7, p. 119-134, 1985.
- BOULOUBASSI, I. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. 1990. 344 p. Tese (Doutorado). Université Paris 6, France.

- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, v. 16, n. 2, p. 145-161, 1993.
- BRINK, N. W. V. D.; DE RUITER-DIJKMAN, E. M.; BROEKHUIZEN, S.; REIJNDERS, P. J. H.; BOSVELD, A. T. C. Polychlorinated biphenyls pattern analysis: potential nondestructive biomarker in vertebrates for exposure to cytochrome P450-inducing organochlorines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.19, n. 3, p. 575-581, 2000.
- BRITO, A. P.X. Determinação de pesticidas organoclorados em mexilhões *Perna perna* da Baía de Guanabara. 1998. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BROWNAWELL, B.J.; FARRINGTON, J.W. Partitioning of PCBs in marine sediments. In: SIGLEO, A.C. & HATTORI, A. (eds). *Marine and estuarine geochemistry*. Lewis Publishers. Chelsea. pp. 97-120, 1985.
- BRUGGEMAN, W. A.; MARTRON, L. B. J. M.; KOOIMAN, D.; HUTZINGER, O. Accumulation and elimination kinetic of di-, tri- and tetra-chlorobiphenyls by gold fish after dietary and aqueous exposure. *Chemosphere*, v. 10, p. 811-832, 1981.
- BURNS, K.; TEAL, J. Hydrocarbons incorporation from the West Fallmouth oil spill. *Woods Hole Oceanogr. Inst. Tech. Rep.* 41-69, 1973.
- CARVALHO, F. P., FOWLER, S. W.; READMAN, J. W.; MEE, L. D. Pesticide residues in tropical coastal lagoons – use of ^{14}C labelled compounds to study the cycling and fate of agrochemicals. *Int. Symp. Applications of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment*, 9-13 March, 1992, Karlsruhe,

- Germany. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 1994:637-653
apud Villeneuve et al., 1999.
- CETESB. Contaminantes na Bacia do Rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática.
São Paulo, Cetesb. 81 p + anexos, 1990.
- CLARK, R.B. 1992. Marine Pollution. Claredon Press. Oxford.
- CLEEMANN, M.; RIGET, F.; PAULSEN, G. B.; KLUNGSOYR, J.; DIETZ, R.
Organochlorine in Greenland marine fish, mussels and sediments. Sci. total
Environment, v. 245, p. 87-102, 2000.
- COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A.
Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic
hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina.
Environ. Sci. Technol., v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.
- COSTA, M. A. C. Estudo dos níveis ambientais de DDT em fauna e sedimentos na
região da Baía de Todos os Santos. 1997. 94 p. Dissertação (Mestrado em
Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- DEB, S. C; ARAKI, T.; FUKUSHIMA, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish
organs. Mar. Pollut. Bull., v. 40, n. 10, p. 882-885, 2000.
- DEXTER, R. N.; PAVLOU, S. P. Chlorinated hydrocarbons in sediments from
Southern Greece. Mar. Pollut. Bull., v. 4, n. 12, p. 188-190, 1973.
- DISALVO, L. H.; GUARD, H. E.; HUNTER, L. Tissue hydrocarbon burden of mussels
as a pontential monitor of environmental hydrocarbon insult. Environ. Sci. Technol.,
v. 9, p. 247-251, 1975.

- EGANHOUSE, R. P.; KAPLAN, I. R. Extractable organic matter in municipal wastewaters. 2- Hydrocarbons: molecular characterization. Environ. Sci. Technol., v. 16, p. 541-551, 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.; FREW, N. M.; RABIN, K. S. No. 2 fuel oil compounds in *Mytilus edulis*. Retention and release after an oil spill. Mar. Biol., v. 66, p. 15-26, 1982.
- 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. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p. 125-139, 1987.
- FARRINGTON, J. W.; FREW, N. M.; GESHWEND, P. M.; TRIPP, R. W. Hydrocarbons in cores of northwestern Atlantic coastal and continental margin sediments. Estuar. Coast. Mar. Sci, 5: 793-808, 1977.
- FARRINGTON, J. W.; QUINN, J. C. 1973. Petroleum hydrocarbons in Narragansett Bay. I. Survey of hydrocarbons in sediments and clams. Estuar. Coast. Mar. Sci., v. 1, p. 71-77, 1973.
- 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, p. 331-346, 1982.

- FIGUEIREDO, L. H. M. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. 1999. 194 p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- FREIXA, N. C. Dinàmica costanera de les apostacions contaminants presents als efluents urbans. 1995. 267 p. Tese (Doutorado). Universitat de Barcelona, Barcelona.
- GAGNON, M. M.; DODSON, J. J. Congener-specific analysis of the accumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by aquatic organism in the maximum turbidity zone of the St. Lawrence estuary, Québec, Canada. *Sci. total Environment*, v. 97/98, p. 739-759, 1990.
- GALINDO-REYES, J. G.; FOSSATO, V. U.; VILLAGRANA-LIZARRAGA, C.; DOLCI, F. Pesticides in water, sediments, and shrimp from a Coastal Lagoon off the Gulf of Califórnia. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 38, n. 9, p. 837-841, 1999.
- GARCIA, L. M.; PORTE, C.; ALBAIGÉS, J. Organochlorinated pollutants and xenobiotic metabolizing enzymes in W. Mediterranean mesopelagic fish. *Mar. Pollut. Bull.*, v.40, n.9, p.764-768, 2000.
- GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UNEP JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE POLLUTION). Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. *Rep. Stud. GESAMP*, 50, 180 p., 1993.
- GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Mar. Chem.*, v. 68, p. 265-282, 2000.

- GOUGH, M. A.; ROWLAND, S. J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, v. 344, p. 648-650, 1990.
- GRANBY K.; SPLIID, N. H. Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from Kattegat and the Belts and their relation to condition indices. *Mar. Pollut. Bull.*, v.30, n.1, p.74-82, 1995.
- GRIMALT, J.; ALBAIGÉS, J. Aerosol transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea. *Naturwissenschaften*, v. 75. p. 39-42, 1988.
- GRIMER, G.; JACOB, J. NAUJACK, K. W.; Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. Inventory by GC-MS-PAH in environmental materials. Part 3. *Fresenius Z Anal Chem*, v. 314, p. 29-36, 1983.
- GUIA DE PRAIAS, Editora Abril, 210 p. 1993.
- GUTIÉRREZ-GALINDO, E.; MENDOZA, L. M. R.; MUÑOZ, G. F.; CELAYA, J. A. V. Chlorinated hydrocarbons in marine sediments of the Baja Califórnia (México) - Califórnia (USA) border zone. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 36, n. 1, p. 27-31, 1998.
- HAMACHER, C. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara. 1996. 103 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- HELLOU, J.; PAYNE, J. P.; HAMILTON, C. Polycyclic aromatic compounds in Northwest Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Environ. Pollut.*, v. 4, p. 197-202. 1994.
- IEAPM. Ministério da Marinha – Monitoramento do meio ambiente marinho. Relatório sobre as análises dos poluentes realizadas em 1996/1997. 1997.
- IMW - INTERNATIONAL MUSSEL WATCH COMMITTEE. International Mussel Watch Project: Initial Implementation Phase, final report, Farrington, J. W.; Tripp,

- B. W. (eds). Woods Hole Oceanographic Institution, Coastal Research Center, Woods Hole, MA. 1995.
- ITOPF (INTERNATIONAL TAKER OWNER POLLUTION FEDERATION). Response to marine oil spills. 112 p., 1987.
- JONES, K. C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environ. Pollut., v. 100, p. 209-221, 1999.
- KENNISH, M. J.; RUPPEL, B. E. DDT contamination in selected estuarine and coastal marine finfish and shellfish of New Jersey. Arch. environ. Contamin. Toxicol., v. 31, p. 256-262, 1996.
- KNUTZEN, J. Om 'bakrunnsnivaer' av klorerte hydrokarboner og beskledede forbindelser i fisk. (On 'background levels' of organochlorines in fish). Norwegian Institute for Water Research, report 0-5157, 1987 apud Nicholson *et al.*, 1991
- LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Geochem. cosmochim. Acta, v. 42, p. 289-303, 1978.
- LANG, V. Review: polychlorinated biphenyls in the environment. J. Chromatog., v. 595, p. 1-43, 1992.
- LANGSTON, W. J. Persistence of polychlorinated biphenyls in marine bivalves. Mar. Biol., v. 46, p. 35-40, 1978.
- LARA, W. H. Bifenilas policloradas – sua história e seus problemas. In: Congresso de Toxicologia Tropical, 1, 1976, Manaus. Anais. Sociedade Brasileira de toxicologia/Alatox, Manaus, p. 181-185, 1976.

- LARA, W. H.; BARRETO, H. H. C.; INOMATA, O. N. K. Níveis de BHC e DDT em peixes, camarões e ostras do litoral de Santos, estado de São Paulo. *Revta Inst. Adolfo Lutz*, v. 40, n. 1, p. 29-33, 1980.
- LARA, W. H.; BATISTA, G.C. Pesticidas. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p. 161-166, 1992.
- LARINI, L. *Toxicologia*, 2a. Ed., Editora Manole Ltda, 1993.
- LARSEN, P.F.; GADBOIS, D.F.; JOHNSON, A.C. & MANEY, R.F. On the appearance of PCBs in the surficial sediments of Casco Bay, Maine. *Mar. Pollut. Bull.*, v.15, n. 12, p. 452-453, 1984.
- LARSSON, P. Transport of ¹⁴C-labelled PCB-compounds from sediments to water and from water to air in laboratory model systems. *Water Res.*, v. 17, p. 1317-1326, 1983.
- LARSSON, P. Transport of PCBs from aquatic to terrestrial environments by emerging chironomids. *Environ. Pollut.*, v. 34, p. 283-289, 1984a
- LARSSON, P. Uptake of sediments releases PCBs by the eel *Anguilla anguilla* in static model systems. *Ecol. Bull.*, v. 36, p. 62-67, 1984b.
- LARSSON, P. Contaminated sediments of lakes and oceans act as sources of chlorinated hydrocarbons for release to water and atmosphere. *Nature (Lond.)*, v. 317, n. 26, p. 347-349, 1985.
- LAUENSTEIN, G. G. Comparison of organic contaminants found in mussels and oysters from current Mussel Watch Project with those from archived mollusc samples of the 1970s. *Mar. Pollut. Bull.*, v.30, n. 12, p. 826-833, 1995.

- LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. Mar. Pollut. Bull., v.29, p. 235-241, 1994.
- LEE, K. M.; KRUSE, H.; WASSERMANN, O. The pattern of organochlorines in mussels *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic sea. Archs environ. Contamin. Toxicol., v. 31, p. 68-76, 1996.
- LIMA, A. L. C. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs). Estudo de caso: Baía de Guanabara. 1996. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MACHADO, J. C. V. M. Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos. 1996. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador
- MacLEOD, W. D.; BROWN, D. W.; FRIEDMAN, A. J.; BURROWS, D. G.; MAYNES, O.; PEARCE, R. W.; PEARCE, R. W.; WIGREN, C. A.; BOGAR, R. G. Standard Analytical Procedures of the NOAA National Analytical Facility, 1985-1986. Extractable Toxic Organic Components. Second edition, U. S. Department of Commerce, NOAA/NMFS. NOAA Tech. Memo. NMFS F/NWC-92, 121 p.
- MALINS, D.C. Pollution of the marine environment. Environ. Sci. Technol., v.14, n.1, p.32-37. 1980.
- MALINS, D. C.; HODGINS, H. O. Petroleum and marine fishes: a review of uptake, disposition and effects. Environ. Sci. Technol., v.15, n.11, p. 1272-1280, 1981.
- MARCHAND, M., ABARNOU, A.; MARCAILLOU-LEBAUT, C. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie.

- Rapport Scientifiques Techniques IFREMER, 18, SDP, Brest., 1990, *apud* Thompson *et al.*, 1999.
- MARICONI, F. A. M. Inseticida e seu emprego no combate às pragas. 3^a Ed. São Paulo, Editora A Gazeta Maçonica, p. 132-153, 1971.
- MATOS, M. A. C.; WEBER, R. R. Estudos dos níveis de contaminação por pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimento marinho do complexo estuarino-lagunar de Cananéia (SP). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas. Livro de resumos, v. 3, AB-013.
- MATOS, M. A. C.; WEBER, R. R. Níveis de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimentos marinhos do Estuário e Baía de Santos, São Paulo. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24, 2001, Poços de Caldas, MG. Livro de resumos AB-050.
- McELROY, A. E.; FARRINGTON, J. W.; TEAL, J. M. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In: Usha Varnasi (ed.). Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment . CRC press. Boca Raton, USA, p. 1-31, 1989.
- MEDEIROS, P. M. Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos. 2000. 102 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- METCALFE, J. L.; CHARLTON, M. N. Freshwater mussels as biomonitors for organic industrial contaminants and pesticides in the St. Lawrence River. Sci. total Environment, v. 97/98, p. 595-615, 1990.

- MONIRITH, I., NAKATA, H., TANABE, S.; TANA, T.S. Persistent Organochlorine residues in marine and freshwater fish in Cambodia. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 38, p. 604-612. 1999.
- MONTONE, R. C. Hidrocarbonetos clorados no litoral do estado de São Paulo. 1987. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MONTONE, R. C. Determinação de bifenilos policlorados (PCBs) no ambiente antártico marinho, 1995. 98 p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MONTONE, R. C.; TANIGUCHI, S.; INOMATA, O. N. K.; WEBER, R. R.; LARA, W. H.; TOLEDO, H. H. B. PCBs and DDTs in krill, penguin and Weddell seal in King George Island, Antarctica. *Pesq. antárt. bras.*, v. 3, n. 1, p. 73-76, 1998.
- MONTONE, R. C.; TANIGUCHI, S.; WEBER, R. R. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 42, n. 7, p. 611-614, 2001.
- MOREDA, J. M.; ARRANZ, A.; FDEZ DE BETOÑO, S.; CID, A.; ARRANZ, J. F. Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *Sci. total Environment*, v. 220, p. 33-43, 1998.
- NAS. Petroleum in the marine environment . *Nat. Acd. Sciences*. Washington, p. 66, 1975.
- NEFF, J. M.; COX, B. A.; DIXIT, D.; ANDERSON, J. W. Accumulation and release of petroleum-derived aromatic hydrocarbons by four species of marine animals. *Mar. Biol.*, v. 38, p. 279-289, 1976.

- NHAN, D. D.; A.M, NGUYEN, M.; NGUYEN, C. H.; DIEU, L. V.; CARVALHO, F. P.; VILLENEUVE, J. P.; CATTINI, C. Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River Delta, North Vietnam. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 36, n. 9, p. 742-749. 1998.
- NICHOLSON, M. D.; GREEN, N. W.; WILSON, S. J. Regression models for assessing trends in cadmium and PCB in cod livers from the Oslofjord. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 22, n. 2, p. 77-81, 1991.
- NISHIGIMA, F. N.; R. R. WEBER; M. C. BÍCEGO. 2001. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, S.P, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, (in press.).
- NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). Oil in the sea, inputs, fates and effects. Washington D. C., National Academy Press, 602 p., 1985
- O'CONNOR, T. P. Concentrations of organic contaminants in mollusks and sediments at NOAA National Status and Trend sites in the coastal and estuarine United States. *Environmental Health Perspectives*, v. 90, p. 69-73, 1991.
- OLIVER, B. G. Uptake of chlorinated organics from antropogenically contaminated sediments by oligochaete worms. *Can. J. Fish. aquat. Sci.*, 41, p. 878-883. 1984.
- OLIVEIRA, W.; ADEODATO, S. O bairro que respira veneno. *Globo Ciência*, Rio de Janeiro, n. 70, p. 48-51, 1997.
- PENTEADO, J. C. P. Metodologia analítica para análise de PCBs em fígado de peixe do Rio Paraíba do Sul. 2000. 105 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PESSÔA NETO, A. R. Estudo geoquímico em sedimentos do trecho oceânico do Atlântico de Salvador (BA) ao Cabo de São Tomé (RJ). 2000. Dissertação

- (Mestrado em Geoquímica e meio ambiente). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- PRUELL, R. J.; LAKE, J. L.; DAVIS, W. R.; QUINN, J. G. Uptake and depuration of organic contaminants by blue mussels (*Mytilus edulis*) exposed to environmentally contaminated sediment. *Mar. Biol.*, v. 91, p. 497-507. 1986.
- RAINIO, K.; LINKO, R. R.; RUOTSILA, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel and fish from the Finnish Archipelago Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 37, p. 337-343, 1986.
- READMAN, J. W.; PRESTON, M. R.; MANTOURA, R. F. C. 1986. An integrated techniques to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 17, n. 7, p. 298-308, 1986.
- REIS, R. BHC provoca riscos. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 24.02.92, p. 24, 1992
- RISEBROUGH, R. W.; DE LAPPE, B. W.; WALKER II, W.; SIMONEIT, B. R. T.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J.; REGUEIRO, J. A. G.; NOLLA, A. B.; FERNANDEZ, M. M. Application of the Mussel Watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro Delta. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 14, n. 5, p. 181-187, 1983.
- RISEBROUGH, R. W. et al. California State Mussel Watch: organic pollutants in mussels *Mytilus californianus* and *M. Edulis*, v.3. Sacramento, California State Water Resources Control Board., Water Quality Monitoring Report 79-22, 1980.
- RISEBROUGH, R. W.; DE LAPPE, B. W.; YOUNGHANS-HAUG, C. PCB and PCT contamination in Winter Quarters Bay, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 21, n. 11, p. 523-529, 1990.

- ROUBAL, W. T.; COLLIER, T. K.; MALINS, D. C. Arch. Environ.Contam.Toxicol., v. 5, 513-529, 1977.
- SANTOS, S.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D.; SILVA, M. R. S.; AMARAL, O. L. C. Determinação de pesticidas organoclorados em sedimentos coletados no complexo estuarino lagunar de Mundaú-Manguaba – CELMM. Anais Assoc. Brás. Quím., v.50, n.2, p.50-58, 2001.
- SCHULZ, D. E.; PETRICK, G.; DUINKER, J. C. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. Environ. Sci. Technol., v. 23, n. 7, p. 852-859, 1989.
- SCOTT, D. P.; UTHE, J. F.; CHOU, C. L. Further considerations of time trend determination of contaminant levels in Canadian cod. Doc. ICES C. M., E:47,1981, apud Nicholson et al., 1991.
- SERICANO, J. L.; WADE, T. L.; BROOKS, J. M. Chlorinated hydrocarbons in Gulf of Mexico oysters: overview of the first four years of the NOAA's National Status and Trends Mussel Watch Program (1986-1989). Water Pollution, 1990.
- SERICANO, J. L.; WADE, T. L.; JACKSON, T. J.; BROOKS, J. M.; TRIPP, B. W.; FARRINGTON, J. W.; MEE, L. D.; READMANN, J. W.; VILLENEUVE, J. P.; GOLDBERG, E. D. Trace organics contaminants in the Américas: an overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. Mar. Pollut. Bull., v. 31, n. 4-12, p. 214-225, 1995.
- SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, J.; GRIMALT, J.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the

- Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.*, v. 21, p. 2247-2259, 1987.
- SILVA, E. M., PESO-AGUIAR, M. C.; NAVARRO, M. F. T; CHASTINET, B. A. C. Impact of petroleum pollution on aquatic coastal ecosystem in Brazil. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, p.112-118, 1997.
- SIMONEIT, B. R. T. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel & S. A. Macko, eds.), *Topics in Geobiology* 11, Plenum Press, New York, p. 397-418, 1993.
- SOLÉ, M.; PORTE, C.; BARCELO, D.; ALBAIGES, J. Hydrocarbons, PCBs and DDTs in the NW Mediterranean deep-sea fish *Mora moro*. *Deep-sea Res.*, v. 48, p. 495-513, 2001.
- STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Mar. environ. Res.* 33, p. 223-253. 1992.
- TANIGUCHI, S. Pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em bivalves ao longo da Costa Brasileira – International Mussel Watch. 1995. 65 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TANIGUCHI, S., MONTONE, R.C., BONETTI FILHO, J., BONETTI, C. 2001. Organochlorines distribution in sediments of Santos-São Vicente Estuarine Complex, Brazil. 22nd SETAC. Maryland, EUA. Nov 2001.

- TATSUKAWA, R.; TANABE, S. Fate and biocaccumulation of persistent organochlorine compounds in the marine environment. In: Baumgartner, D. J. and Duedall, I. W. (eds), Florida. Oceanic Processes in Marine Pollution, vol. 6, p. 39-42, 1990.
- TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C.; PORTE, C.; BARCELÓ, D; ALBAIGÉS, J. Application of the Mussel Watch concept in studies of hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia). Mar. Pollut. Bull., v.19, n.11, p. 575-578, 1988.
- THOMPSON, S.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; NARBONNE, J. P. Comparison of PCB and DDT distribution between water-column and sediment-dwelling bivalves in Arcachon Bay, France. Mar. Pollut. Bull., v.38, n. 8, p. 655-662, 1999.
- TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in northwest mediterranean sediments. Environ. Sci. Technol., v. 25, p. 2519-2527, 1995.
- TOMMASI, L. R. Poluição marinha: Brasil. Publção esp. Inst. oceanogr., Univ. S. Paulo, v. 5, 1987.
- TOMMASI, L. R *et al.* Programa de monitoramento Ambiental Oceanográfico da Bacia de Campos, RJ. FUNDESPA/GEOMAP/CENPES-PETROBRÁS, São Paulo, 1993.
- UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediment. Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 97 p., 1991.

- VARANASI, U.; STEIN, J. E.; NISHIMOTO, M. Biotransformation and disposition of PAH in fish. In *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*, ed. U. Varanasi, p. 93-150. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989.
- VILLENEUVE, J. P.; CARVALHO, F. P.; FOWLER, S. W.; CATTINI, C. Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast: comparison of concentrations in 1973/1974 and 1988/1989. *Sci. total Environment*, v. 237/238, p. 57-65, 1999.
- VISWANATHAN, S. The origin, use and fate of PCBs. In: *Proc. 2nd Conf. Toxic Substances*. Minister of Supply and Services Canadá. Ottawa, p. 306-323, 1986, apud Gagnon & Dodson, 1990.
- VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. total Environment*, v. 112, p. 203-219 (1992).
- WADE, T. L.; CANTILLO, A. Y. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbons residues. *Chemistry Workbook 1994*. National Status and Trend Program for Marine Environmental Quality, NOAA, Silver Spring, 1994.
- WADE, T. L.; KENNICUTT II, M. C.; BROOKS, J. M. Gulf of Mexico Hydrocarbon seep communities: part III. Aromatic hydrocarbon concentrations in organisms, sediments and water. *Mar. environ. Res*, v. 27, p. 19-30, 1989.
- WANIA, P., MACKAY, D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, 390-396, 1996.

- WANG, Z.; FINGAS, M. Development in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatog.*, 774, p. 51-78, 1997.
- WEBER, R. R. Hidrocarbonetos no ambiente marinho – aspectos analíticos e ambientais. 1981. 178 p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- WEI-QI, C.; LUO-PING, Z.; LI, X.; XIN-HONG, W.; HUA-SHENG, H. Persistent organochlorine residues in sediments of Hong Kong Victoria Harbour and Xiamen Western Bay. *Chinese J. Oceanol. Limnol.*, v. 16, n. 1, 1998.
- WHEATLEY, G. A. Pesticides in the atmosphere. In: Edwards, C. A., ed. *Environmental pollution by pesticides*. Plenum Press, London, p. 365-408, 1973.
- WHO. Principles and methods for evaluating the toxicity of chemicals. Part I. Geneva, World Health Organization (Environment Health Criteria 6), 1978.
- WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 31, p. 237-248, 1995.
- YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; TANIGUCHI, S.; MATOS, M. A. C. Otimização e aplicação de uma metodologia para análise de organoclorados em gordura de cetáceos (baleias e golfinhos). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 24, 2001, Poços de Caldas, MG. Livro de resumos AB-030.
- YOUNG, D. R.; McDERMOTT-EHRLICH, D.; HEESSEN, T. C. Sediments as sources of DDT and PCB. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 8, n. 11, p. 254-257, 1977.
- ZANARDI, E. Hidrocarbonetos no canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente – influência do derrame de maio de 1994. 1996. 112 p. Dissertação

(Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, SP, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 38, n. 4, p. 261-267, 1999.

ZHENG, G. J. and RICHARDSON, B. J. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hong Kong marine sediments. *Chemosphere*, v. 38, p. 2625-2632, 1999.

CURRICULUM VITAE

01. DADOS PESSOAIS

Nome: Satie Taniguchi

Data de nascimento: 28 de dezembro de 1966

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São Paulo - Capital

02. EDUCAÇÃO

- **2º grau: E.E.S.G Dr. Carlos Augusto de Freitas Villalva Júnior**

São Paulo - SP

período: 1983-1985.

- **3º grau: Bacharel em Química**

Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo - SP

período: 1987-1992.

- **Pós-Graduação**

Mestrado em Oceanografia Física, opção Oceanografia Química e Geológica

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo

período: janeiro de 1993 até outubro de 1995

Doutorado em Química Analítica

Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo - SP

período: junho de 1996 outubro de 2001

03. OCUPAÇÃO

Química – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

Período: julho/1996 até o presente momento

Química responsável – Fundação de Pesquisas Aquáticas - Fundespa

Período: agosto de 2001 até o presente momento

0.4. PUBLICAÇÕES

Resumos em eventos científicos

- **Taniguchi, S.**, Montone, R.C., Lara, W.H. & Weber, R.R. 1994. Níveis de Pesticidas Clorados em Bivalves ao longo da Costa Brasileira - “Programa International Mussel Watch”. *in*: 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG. Livro de Resumos AB-037.
- Montone, R.C., **Taniguchi, S.**, Lara, W.H. & Weber, R.R. 1995. Desmarestia *sp* como Indicador de contaminação por Organoclorados na Antártica *in*: 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Caxambu - MG. Livro de Resumos QA-090.
- Weber, R.R., Lara, W.H, Montone, R.C., **Taniguchi, S.**, Kawakami, S.K. & Silva, V.L. 1996. Organoclorados no Ambiente Marinho Antártico *in*: I Simpósio sobre Biologia Antártica - IOUSP - São Paulo - SP. Programa & Resumos p. 37.
- Montone, R.C., **Taniguchi, S.**, Weber, R.R., Kawakami, S.K. 1997. PCBs in marine sediments of Admiralty Bay, Antarctica *in*: Congresso Latino-americano sobre ciências do mar. VII COLACMAR. Santos - SP.
- Yogui, G. T., Montone, R. C., **Taniguchi, S.** & Matos, M. A. C. 2001. Otimização e aplicação de uma metodologia para análise de organoclorados em gordura de cetáceos (baleias e golfinhos) *in*: 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG. Livro de Resumos AB-030.

- Bícago, M. C., Yogui, G. T., Silva, D. A. M., Lourenço, R. A., **Taniguchi, S.**, Sasaki, S. T., Pellizari, V. H., Montone, R. C., Weber, R. R. 2002. Avaliação dos hidrocarbonetos do petróleo e organoclorados em amostras de sedimento do complexo estuarino de Santos-São Vicente, São Paulo In: I Simpósio Brasileiro de Oceanografia, São Paulo, 2002. v.1. p.457 - 457
- Taniguchi, S., Montone, R. C., Bonetti Filho, J & Bonetti, C. Organochlorines distribution in sediments of Santos-São Vicente Estuarine Complex, Brazil In: 22nd SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 2001, Baltimore. Abstract book., 2001. p.302 - 303
- Bícago, M. C., Taniguchi, S., Bonetti Filho, J. & Bonetti, C. PAHs and Aliphatic hydrocarbons in sediments of Santos-São Vicente Estuarine Complex, Brazil In: 22nd SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 2001, Baltimore. Abstract book. , 2001. p.307
- Sericano, J. L., **Taniguchi, S.**, Montone, R. C. Polybrominated diphenyl ethers in seabirds from King George, Antarctica. *In*: 24nd SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 2003, Austin. Abstract book., 2003.
- **Taniguchi, S.**, Montone, R. C., Bícago, M. C., Sericano, J. L. Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and aromatic hydrocarbons in blubber of seabirds from King George Island, Antarctica. *In*: 24nd SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 2003, Austin. Abstract book., 2003.

Trabalhos publicados

- Montone, R.C.; Weber, R.R.; Gaeta, S.A. & **Taniguchi, S.**; 1990. Variação Sazonal (verão-inverno) de ácidos graxos na água do mar do Boqueirão, Ilha Anchieta, Ubatuba, SP (Lat 23°31'S-Long 45°05'W) in: II Simpósio sobre ecossistemas da costa sul e sudeste brasileira: síntese de conhecimentos, Águas de Lindóia, 1990. São Paulo, ACIESP, v.1, p.84-111.

- Montone, R.C., **Taniguchi, S.** Inomata, O.N.K., Weber, R.R., Lara, W.H., & Toledo, H.H.B. 1998. PCBs and DDTs in krill, penguin and Weddel seal in King George Island, Antarctica. *Pesq. Antártica Bras.*, 3(1): 73-76.
- Montone, R.C., **Taniguchi, S.** & Weber, R.R. 2001. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 42(7):611-614.
- Montone, R.C., **Taniguchi, S.**, Sericano, J.L., Weber, R.R. & Lara, W.H. 2001. Determination of polychlorinated biphenyls in antarctic macroalgae "Desmarestia sp." *Sci. total Environment*, v. 277, p. 181-186.
- Bicego, M. C., Zanardi-Lamardo, E., **Taniguchi, S.** & Weber, R. R. 2002. Natural Levels of dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the South West Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.*, 44(10): 201-204.
- Montone, R. C., **Taniguchi, S.**, Weber, R. R. 2003. PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica. *Sci. total Environment*, v. 303, p. 167-173.
- Martins C. C., Bicego, M. C., **Taniguchi, S.**, Montone, R. C. 2004. Aliphatic (AHs) and Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica: a regional survey of organic contaminants resulting from human activity. *In press Antarctic Science*.
- **Taniguchi, S.**, Montone, R.C., Weber, R.R., Lara, W.H. & Sericano, J.L. Bivalves as indicators of coastal marine pollution along the coasts of Brazil - International "Mussel Watch" Program. (submetido ao The Science of the Total Environment)