



AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE BABITONGA, SANTA CATARINA, BRASIL

M. R. Alexandre^{1,2,*}, Y. Huang², L. A. S. Madureira¹

¹Departamento de Química, UFSC, Campus Trindade,
Florianópolis, 88040 900, SC, Brasil

²Departamento de Geologia, Brown University, Rhode Island, USA
E-mail: *madureira@qmc.ufsc.br

Recebido em: 10/05, aprovado para publicação em 03/06

ABSTRACT

Analysis of surface sediment samples (0 – 5 cm; eight locations) of Babitonga Bay, in the north region of Santa Catarina state is discussed. Several compound classes of terrestrial, aquatic and bacterial origins were identified. All samples showed a strong predominance of fatty acids ($A_{C_{14}} - A_{C_{32}}$), with average concentration of 2039 mg g⁻¹ of organic carbon (OC). Aliphatic ($C_{14} - C_{33}$) hydrocarbons and alcohols were less abundant with average values of 455 and 478 mg g⁻¹ OC, respectively. Two locations near Saguau Lake showed a threefold increase in hydrocarbons, possibly due to petroleum derivative inputs. Phytosterols of planktonic and terrestrial contributions were also detected. The $d^{13}C$ of fatty acids determined for three locations showed values from -18.5 to -32.5‰, also suggesting a mix of aquatic and terrestrial inputs.

RESUMO

Nesse trabalho são apresentados os resultados do extrato orgânico de sedimentos superficiais (interface 0 – 5 cm) da Baía de Babitonga, SC. Foram identificados compostos orgânicos característicos de fontes terrestre e aquática. Os ácidos graxos saturados ($A_{C_{14}} - A_{C_{32}}$) predominaram em todos os locais (média 2039 mg g⁻¹ COT), seguidos dos n-alcanos e dos n-alcanóis ($C_{14} - C_{32}$) (média 455 e 478 mg g⁻¹ COT, respectivamente). Apenas em dois pontos próximos à lagoa do Saguau houve um aumento no teor de n-alcanos, possivelmente devido ao aporte de hidrocarbonetos provenientes de petróleo. Foram identificados também fitoesteróis característicos de microalgas e plantas terrestres. A razão isotópica (^{13}C) para os ácidos graxos variou entre -18,5 e -32,5‰. Os resultados indicam uma composição mista da matéria orgânica, com aportes de origem terrestre e aquática.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre a composição orgânica de sedimentos recentes são de grande importância não somente para a avaliação do aporte e qualidade da matéria orgânica (M.O.) como

também para o monitoramento ambiental. Em geral, os sedimentos contêm teores de M.O. que podem variar de 1 a 8 %. Porém, já são considerados enriquecidos de M.O. quando apresentam valores acima de 0,5 % (Gomes & Azevedo, 2003).

Embora a composição orgânica dos sedimentos esteja sujeita a alterações diagenéticas devido à ação de microrganismos, muitos autores utilizam os compostos orgânicos isolados de sedimentos (denominados de biomarcadores geoquímicos) para estudar, por exemplo, a eutrofização de um ambiente, contaminações por derivados de petróleo e/ou efluentes domésticos (Oldenburg *et al.*, 2000; Pinturier-Geiss *et al.*, 2002; Muri *et al.*, 2004; Mater *et al.*, 2004). Apesar de representarem uma pequena fração da M.O. (<1 %, pois a maior parte da M.O. é constituída de substâncias húmicas), tais compostos podem também fornecer informações a respeito de mudanças paleoclimáticas e auxiliar na reconstrução de condições de deposição em uma micro-região, pois são derivados principalmente da produção primária local, de bactérias e/ou de material terrestre proveniente do seu entorno (Madureira e Piccinini, 1999; Pinturier-Geiss *et al.*, 2002; Neunlist *et al.*, 2002; Muri *et al.*, 2004).

Com o objetivo de avaliar a composição orgânica de amostras sedimentares do estuário da Babitonga, mais conhecido como Baía de Babitonga, localizado ao norte do estado de Santa Catarina, foram identificados alguns grupos de biomarcadores que apresentam

informações relevantes sobre as fontes de M.O. (terrestre e aquática) bem como possíveis poluentes oriundos de efluentes domésticos. Os grupos estudados foram: hidrocarbonetos alifáticos, esteróis, álcoois e ácidos graxos. Também foram determinados outros parâmetros importantes para correlacionar com o teor de M.O. tais como os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e hidrogênio (H) e a granulometria em cada ponto amostrado. O estuário pode ser considerado como um dos mais importantes ecossistemas do estado de Santa Catarina e também o que necessita de mais atenção, pois é circundado por uma das maiores cidades do estado, abriga um porto e é atravessado por um oleoduto da Transpetro, localizado em São Francisco do Sul, que abastece a refinaria Getúlio Vargas, em Araucária, Paraná.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta das amostras

Amostras de sedimentos superficiais (interface 0 – 5 cm de profundidade) foram coletadas em novembro de 2001, com uma malha amostral de oito pontos, representando os extremos e interior do estuário, em profundidades da lâmina d'água que variaram

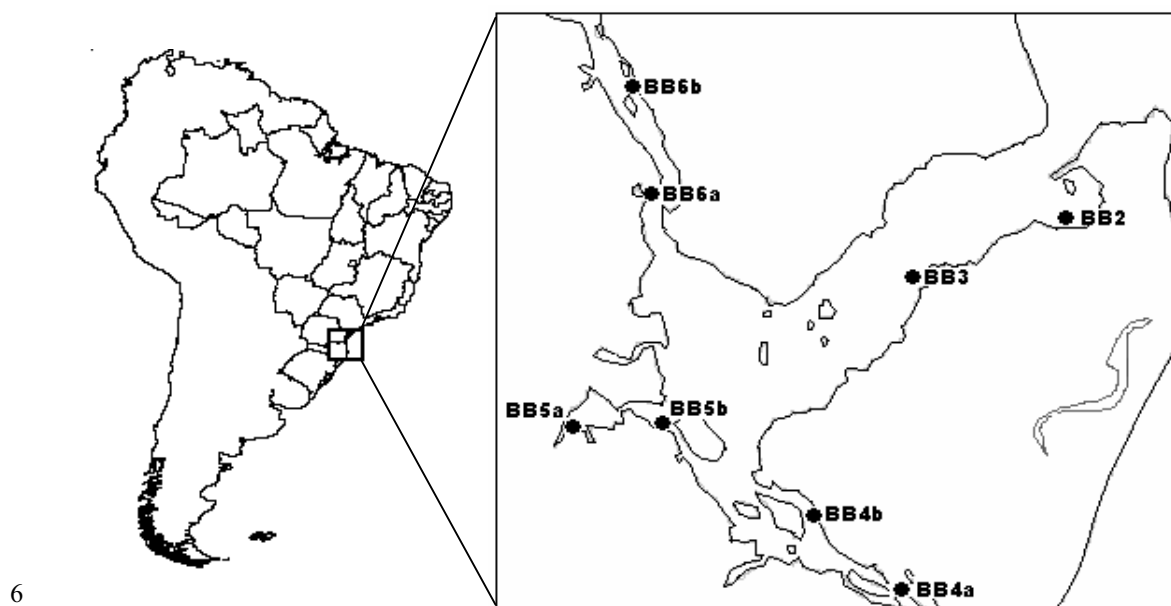


Figura 1: Localização dos oito pontos onde foram coletadas as amostras de sedimentos (0 – 5 cm de profundidade) na Baía de Babitonga, norte do estado de Santa Catarina. Em média, a salinidade foi igual a 25, oxigênio dissolvido igual a 8,2 mg L⁻¹ e pH 7,2.

de 1 até 6 m de profundidade (Figura 1). O ponto BB5a está situado dentro da lagoa do Saguauçu, local onde deságua o rio Cachoeira, que passa por dentro de cidade de Joinville. Os sedimentos foram amostrados com auxílio de um coletor tipo Van-Veen e imediatamente transferidos para frascos de vidros previamente limpos. Em cada frasco adicionou-se 2 mL do solvente diclorometano (DCM), grau de pureza pesticida. Os frascos foram fechados com tampas revestidas internamente com folha de alumínio (calcinada a 400 °C) e mantidos congelados até o procedimento laboratorial.

Procedimento analítico

Antes de iniciar a extração as amostras foram liofilizadas, homogeneizadas e, em seguida, cerca de 5 g de sedimento foram extraídos com um extrator acelerado Dionex ASE 200 utilizando DCM como solvente extrator, 120 °C de temperatura no forno e 1200 psi de pressão na célula extratora. Todas as peças envolvidas no procedimento de extração foram limpas por 30 min em ultrassom, três vezes com hexano (HEX), DCM e metanol, respectivamente, antes de cada extração. Os extratos foram levados a secura com o auxílio de um evaporador Turbo Vap utilizando N₂ a 5 psi de pressão e depois rediluídos com 0,5 mL de DCM para subsequente tratamento com cerca de 0,5 g de Cu metálico em pó. Para obtenção da fração denominada de neutra (FN), inicialmente dissolveu-se o extrato em 0,5 mL de DCM e procedeu-se à eluição com 20 mL de uma solução de DCM-isopropanol (2:1) em uma mini-coluna LC-NH₂ (500 mg de fase estacionaria e volume de 3 mL; Supelco). Como eluente da fração ácida (FA) utilizou-se também 20 mL de uma solução de ácido acético a 5% em éter etílico. A fração eluída contendo os ácidos foi levada a secura sob fluxo de N₂ e posteriormente dissolvida em aproximadamente 0,5 mL de tolueno, sendo então submetida à esterificação/transesterificação dos ácidos livres e ésteres com 0,5 mL de cloreto de acetila em metanol a 5% por 12 horas a 60 °C. Uma extração líquido-líquido com DCM (3x) foi feita para separar os ésteres metílicos da solução reacional.

A fração FN foi submetida a um novo fracionamento, em mini-coluna preparada com pipeta Pasteur contendo 0,6 g de sílica ativada, para separar as várias classes dos lipídios encontrados nessa fração. Três frações foram isoladas utilizando-se solventes de polaridades diferentes: a fração F1 foi eluída com 4 mL de hexano (contém os hidrocarbonetos), a fração F2 foi eluída com 4 mL de diclorometano (contém os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, aldeídos e cetonas) e a fração F3 foi eluída com 4 mL de acetato de etila em hexano a 25% (contém os álcoois e esteróis). Nesse trabalho serão apresentados e discutidos os resultados quantitativos das frações F1, F3 e FA. Antes de cada análise, a F3 foi levada a secura e então rediluída com 50 mL de piridina e derivatizada com 40 mL de bis(trimetilsilil)-trifluoacetamida (BSTFA) e assim convertida para uma forma menos polar e de mais fácil eluição na coluna capilar cromatográfica. Hexametilbenzeno (HMB) foi adicionado em todas as frações como padrão interno. A cada fração foi adicionado 40 mL de solução de HMB de concentração 50 mg L⁻¹ em HEX. Os compostos foram quantificados por comparação entre as áreas dos picos obtidos para os compostos presentes em cada fração e a área do padrão interno. Os valores de concentração foram reportados relativos ao carbono orgânico total (COT).

As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás HP6890 GC, com amostrador automático e detector por ionização em chama (GC-FID). Uma coluna capilar HP-1MS de 60 m x 0,32 mm (diâmetro interno) e 0,25 mm de fase estacionária foi utilizada em todas as análises com a seguinte programação de temperatura do forno: 60 - 200 °C a 15 °C min⁻¹, 200 - 315 °C a 6 °C min⁻¹, com 15 min de isoterma a 315 °C. A temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 300 e 320 °C, respectivamente. Injeções automáticas de 1 mL de cada amostra foram realizadas com o divisor de fluxo fechado por 0,7 min. N₂ foi utilizado como gás de arraste. As injeções no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) foram realizadas sob as mesmas condições cromatográficas do GC-

FID, sendo o hélio utilizado como gás de arraste. O equipamento utilizado foi um GC-MS da Agilent, modelo 5973N, com amostrador automático e coluna cromatográfica HP-1MS (60 m x 0,32 mm e 0,25 mm de fase estacionária) com fonte de ionização por impacto de elétrons (70 eV) e operando no modo de varredura total de íons (40 – 500 u).

As análises da razão isotópica de carbono dos ácidos graxos foram feitas em um cromatógrafo a gás (HP6890) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (Finnigan MAT Delta⁺-XL) com interface de combustão. Hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo constante de 1,1 mL min⁻¹. O programa de temperatura e a coluna foram os mesmos utilizados na identificação e quantificação dos compostos por GC-FID. Os valores de d¹³ são dados relativo ao padrão VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite).

A aquisição e processamento dos dados foram feitos em um integrador HPChem. A identificação dos compostos foi feita pela comparação dos tempos de retenção nas amostras com padrões certificados e também através da comparação com os espectros de massas armazenados no banco de padrões do software da HP.

As determinações de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e hidrogênio (H) foram realizadas em um analisador elementar CE NC2100 CHNSO. Antes de cada análise, para a descarbonatação dos sedimentos, as

amostras eram tratadas com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, seguido de lavagem com água desionizada e secas em estufa a 55 °C. A análise da composição granulométrica seguiu a metodologia descrita em Suguio (1973).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Granulometria e Análise Elementar

A caracterização granulométrica do sedimento é importante devido à facilidade dos compostos orgânicos se encontrarem preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais. De um modo geral a areia pode ser considerada como um mineral de comportamento químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de M.O. A argila e o silte, no entanto, comportam-se de maneira oposta, apresentando forte correlação com o material orgânico (Mater *et al.*, 2004).

A composição granulométrica das amostras de sedimentos da Baía de Babitonga indicou predomínio de partículas finas (silte e argila) em quase todos os locais (acima de 63%), com exceção dos pontos BB2 e BB4b (Tabela 1). Altas porcentagens de partículas finas nos sedimentos comumente estão associadas a um aumento do teor de COT, e sugerem que tais áreas podem ter um maior acúmulo de detritos continentais (Muniz *et al.*, 2004; Mater *et al.*, 2004). Na Baía de Babintonga, a porcentagem de COT variou entre 0,67 (BB2) e 4,64% (BB6b), sendo que os locais com maiores percentuais de COT também apresentaram maiores teores de partículas finas.

Tabela 1: Teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), razão molar (COT/NT) e granulometria dos sedimentos em cada ponto amostrado.

Ponto	COT ^a	NT ^a	COT/NT (molar)	Areia	Silte (%)	Argila
	(%)	(%)				
BB2	0,67	- ^b	-	85	6	9
BB3	2,43	0,21	11,6	30	28	42
BB4a	4,24	0,38	11,2	2	57	41
BB4b	1,49	0,21	7,1	77	7	16
BB5a	3,45	0,23	15,1	6	85	9
BB5b	3,31	0,37	8,9	30	26	44
BB6a	2,08	0,19	10,9	37	23	40
BB6b	4,64	0,38	12,2	25	33	42

^a Médias de triplicatas com desvio padrão relativo menor do que 10 %.

^b Abaixo do limite de detecção

Os valores de COT encontrados nas amostras analisadas (entre 2,08 e 4,64%) estão de acordo com os teores reportados em sedimentos de outros estuários (Ruiz-Fernández *et al.*, 2002).

A razão molar COT/NT é uma importante ferramenta no estudo da origem da matéria orgânica sedimentar, pois fornece informações que permite a distinção entre a matéria orgânica de origem terrestre e aquática. Segundo Hecky *et al.* (1993), solos e vegetação terrestre são enriquecidos de carbono em relação ao nitrogênio, apresentando valores de COT/NT relativamente altos (>50 para solos de florestas). Valores para essa razão acima de 20 foram encontrados em plantas terrestres vasculares (Azevedo, 2003) e em folhas de plantas superiores de manguezais (Lallier-Verges *et al.*, 1998). Por outro lado, como descrito por Venkatesan e Kaplan (1987), razões COT/NT entre 6 e 8 são características de sedimentos marinhos enriquecidos com material de predomínio planctônico. Na Baía de Babitonga, valores de razões entre 7,1 (BB4b) e 15,1 (BB5a) indicam uma mistura de diferentes aportes de matéria orgânica. Nesses dois pontos, com valores extremos, pode-se inferir que o primeiro apresenta um valor típico de material de origem aquática e o segundo um valor que é característico para sedimentos com aportes mistos de plantas terrestres e aquáticas.

Lipídios nos sedimentos

Os esteróis presentes em extrato orgânico de sedimentos são úteis como indicadores de M.O. seja de origem aquática (Volkman, 1986; Russel *et al.*, 1997; Jeng e Huh, 2004) ou terrestre (Lockheart *et al.*, 1997; Lallier-Verges *et al.*, 1998; Jeng *et al.*, 2003). Na Baía de Babitonga, foram detectados em todos os pontos de amostragem tanto esteróis indicadores de origem essencialmente aquática (por exemplo, o composto 4 α -23,24-trimetilcolesta-22-en-3 β -ol, dinosterol, presente em dinoflagelados) como também provenientes predominantemente de fontes terrestres (24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol, 24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol, 24-etil-5 α -colestan-3 β -ol; Neunlist *et al.*, 2002 – Figura 2).

Os esteróis identificados encontram-se em uma faixa de concentração que variou de 3 mg g⁻¹ COT, no ponto de amostragem BB6a, até 398 mg g⁻¹ COT, no ponto BB5b (alguns esteróis não foram detectados em determinados pontos – Tabela 2). O colesterol foi um dos mais abundantes compostos detectados em todos os locais analisados (16 a 112 mg g⁻¹ COT nos pontos BB6b e BB5b, respectivamente), sendo que uma grande variedade de fontes em potencial, incluindo animais aquáticos e esgoto, podem ser consideradas como responsáveis

Tabela 2: Valores das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ de carbono orgânico total) dos esteróis, soma das concentrações dos álcoois, alcanos e ácidos graxos lineares, Índice Preferencial de Carbono (IPC) e razão entre estanois nos diversos pontos de estudados

Compostos / Pontos de amostragem	BB2	BB3	BB4 a	BB4 b	BB5 a	BB5 b	BB6 a	BB6 b
5 β -coleston-3 β -ol (5 β ; coprostanol)	120	61	41	26	117	398	3	n.d. ^a
5-coleston-3 β -ol (colesterol)	61	65	55	77	88	112	26	16
5 α -coleston-3 β -ol (5 α)	39	40	30	37	76	89	19	10
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	30	32	12	13	15	16	n.d.	4
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	103	40	44	37	24	33	19	10
24-etil-5-coleston-3 β -ol	85	n.d.	13	42	n.d.	25	23	17
24-etil-5 α -coleston-3 β -ol	71	68	39	52	79	100	38	43
*dinosterol	23	n.d.	3	10	n.d.	11	9	n.d.
Σ n-alcanóis (C ₁₄ – C ₃₂)	860	400	278	635	444	455	395	357
Σ n-alcanos (C ₁₄ – C ₃₃)	519	471	468	435	1599	1550	533	306
Σ ácidos graxos (C ₁₄ – C ₃₁)	1452	2645	2201	2159	2424	3025	1520	887
Estanois (5 β / 5 β + 5 α)	0,75	0,60	0,57	0,42	0,60	0,82	0,15	n.d.
IPC (n-alcanos)	7,2	3,5	4,5	4,0	1,6	2,0	3,2	4,1

^a n.d. - não determinado

*dinosterol = 4 α -23,24-trimetilcolesta-22-en-3 β -ol

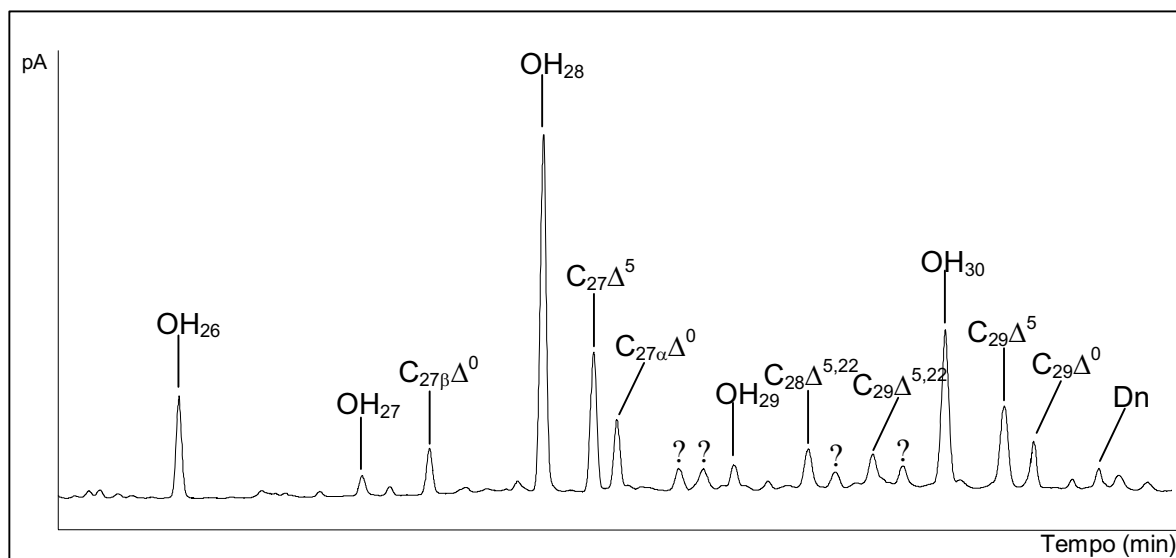


Figura 2: Cromatograma parcial da fração F3, contendo os álcoois e esteróis (local BB6b) obtido por GC-FID. Álcoois lineares: OH₂₆ até OH₃₀. Esteróis: 5β-colestan-3β-ol (coprostanol, C₂₇Δ⁰); 5-colestan-3β-ol (colesterol, C₂₇Δ⁵); 5α-colestan-3β-ol (C₂₇Δ⁰); 24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol (C₂₈Δ^{5,22}); 24-etilcolesta-5,22-dien-3β-ol (C₂₉Δ^{5,22}); C₂₉Δ⁵ (24-etil-5-colestan-3β-ol); 24-etil-5α-colestan-3β-ol (C₂₉Δ⁰); (dinosterol) Dn. As interrogações (?) são picos não identificados por GC-MS. pA = picoAmper.

pelo predomínio de tal composto. Outros esteróis que também aparecem em grandes quantidades são os esteróis com 29 átomos de carbono (C₂₉) (10 até 103 mg g⁻¹ de COT), geralmente associados com matéria orgânica de origem terrestre (Volkman *et al.*, 1998). No caso do composto 5b-colestan-3b-ol (coprostanol), é interessante notar o aumento que ocorreu nos pontos BB5a, BB2b e BB5b (117, 120 e 398 mg g⁻¹ COT, respectivamente). Esse composto é amplamente utilizado como indicador de contaminação fecal (Grimalt *et al.*, 1990). Por outro lado, o estereoisômero 5a-colestan-3b-ol apresentou valores sempre inferiores ao 5b, com exceção dos pontos BB4b, BB6a e BB6b (37, 19 e 10 mg g⁻¹ COT). De acordo com Azevedo (2003), quando acontece a hidrogenação *in situ* de esteróis, há um favorecimento da configuração 5a no esterol se o ambiente for óxido e do 5b em ambientes anóxicos. A partir desses resultados, pode-se verificar uma tendência de anoxia no ambiente, mesmo para os locais onde a lâmina d'água foi superior a 2 metros de profundidade. É importante ressaltar que uma possível fonte marinha de 5a não pode ser descartada, pois estão presentes em dinoflagelados (Volkman *et al.*, 1998).

As duas formas reduzidas do colesterol (5b-colestan-3b-ol e 5a-colestan-3b-ol), além de serem utilizadas como indicativo do grau de oxidação/redução do ambiente podem, através da razão [5b / (5b + 5a)] entre os dois estanois, servir para avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos (Maldonado *et al.*, 2000; Carreira *et al.*, 2001). O uso desta razão se deve ao fato do coprostanol (5b-colestan-3b-ol) ser também produto da redução do colesterol, durante o trato intestinal, em animais superiores (Grimalt *et al.*, 1990). Assim sendo, valores acima de 0,7 são característicos de contaminação fecal, enquanto que valores inferiores a 0,3 têm significado oposto. Nos sedimentos superficiais analisados na Baía da Babitonga, um único ponto apresentou valor inferior a 0,3 (BB6a), dois pontos apresentaram valores superiores a 0,7 (BB2 e BB5b) enquanto que os demais (com exceção do ponto BB6b, não determinado) apresentaram valores intermediários, que pode ser indicativo de processo de contaminação, elevado grau de diagênese e condições físico-químicas redutora ou mistura de aporte orgânico no ambiente.

Assim como os esteróis, as outras classes de lipídios estudadas, tais como

hidrocarbonetos, álcoois e ácidos graxos, também fornecem informações sobre a origem do material orgânico encontrado nas amostras dos sedimentos da Baía de Babitonga. Foram determinados *n*-alcanos entre C_{14} e C_{32} , sendo que a soma das concentrações desses hidrocarbonetos variou entre 306 a 1599 mg g^{-1} COT (pontos BB6b e BB5a, respectivamente), com predomínio dos hidrocarbonetos ímpares (principalmente os *n*-alcanos C_{29} e C_{31}) em quase todos os locais, exceto em BB5a e BB5b. Essa distribuição é característica para hidrocarbonetos derivados de plantas terrestres. Em geral, *n*-alcanos acima de C_{20} são encontrados em ceras epicuticulares de folhas, juntamente com álcoois lineares (*n*-alcanóis) e ácidos graxos lineares (Figura 2). Entretanto, é possível que algumas espécies de algas também produzam alcanóis e ácidos graxos até C_{28} (Volkman *et al.*, 1998). Os pontos BB5a e BB5b não apresentaram o mesmo predomínio dos hidrocarbonetos ímpares em relação aos pares possivelmente devido a um outro tipo de aporte. Nesses dois locais a soma das concentrações dos hidrocarbonetos lineares foi cerca de três vezes superior à soma nos demais locais (1599 e 1550 mg g^{-1} de COT para BB5b e BB5a, respectivamente). Por outro lado, os *n*-alcanóis não apresentaram essa mesma variação. Esse resultado está de acordo

com dados apresentados na literatura para regiões estuarinas onde possam ter ocorrido contaminações por derivados de petróleo (“fresh oil”), pois são encontrados valores dessa ordem de grandeza (Readman *et al.*, 2002).

O Índice Preferencial de Carbono (IPC), baseado na distribuição relativa dos hidrocarbonetos lineares acima de C_{21} , pode ser usado como um indicador da origem da matéria orgânica (por exemplo, Rieley *et al.*, 1991). Os valores encontrados nas amostras de sedimentos da Baía de Babitonga variaram entre 1,6 e 7,2, para os locais BB5a e BB2, respectivamente (Tabela 2). Em geral, valores próximos de um podem indicar perda da predominância ímpar/par devido à degradação microbiana no sedimento ou ainda influência de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, que normalmente apresentam valores de IPC igual ou próximo de um (Readman *et al.*, 2002). Os resultados obtidos indicam que os locais com valores de IPC acima de 2 não estariam contaminados ou pouco contaminados por hidrocarbonetos lineares de petróleo. Entretanto, nos locais BB5a (Lagoa do Saguçu) e BB5b (próximo à lagoa) verifica-se um forte impacto antrópico. Nesses dois locais foram detectados diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, característicos de

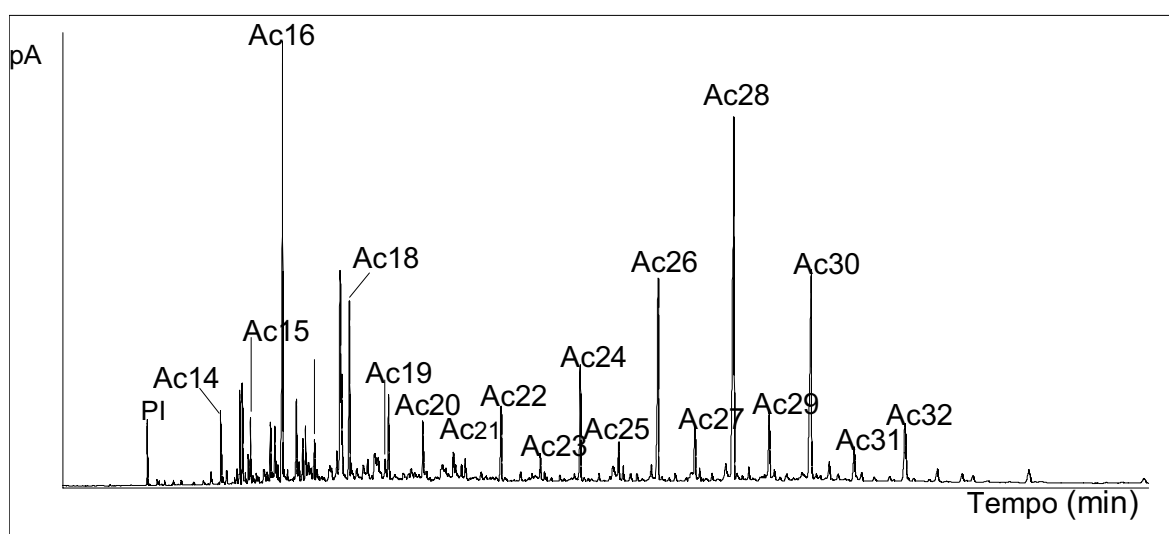


Figura 3: Cromatograma parcial da fração ácida (local BB6b) obtida por GC-FID. A série homóloga dos ácidos lineares ($A_{C_{14}}$ - $A_{C_{32}}$) predominou em todas as amostras analisadas. Foram identificados também ácidos graxos monoinsaturados ($A_{C_{16:1}}$ e $A_{C_{18:1}}$) e ramificados do tipo iso ($isoA_{C_{15}}$ e $isoA_{C_{17}}$) e anteiso ($antisoA_{C_{15}}$ e $antisoA_{C_{17}}$). PI = padrão interno; pA = picoAmper.

petróleo (ainda não foi possível obter valores quantitativos para esses compostos aromáticos).

Outro grupo de compostos orgânicos determinados nos sedimentos foi o dos ácidos graxos. Em todas as amostras foi possível perceber uma distribuição bimodal, com máximos em $A_{C_{16}}$ e $A_{C_{28}}$, conforme ilustrado no cromatograma apresentado na Figura 3. A soma das concentrações dos ácidos variou entre 887 e 3025 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT (para os pontos BB6b e BB5b, respectivamente), que são valores na mesma ordem de grandeza dos encontrados em outras regiões de estuários (Canuel e Martins, 1993). Os ácidos de cadeias curtas ($<A_{C_{20}}$) foram predominantes, indicando maior contribuição de microalgas e bactérias do que plantas terrestres, que normalmente apresentam ácidos com cadeias acima de $A_{C_{20}}$ (Rieley *et al.*, 1991; Duan *et al.*, 1998). Entretanto, algumas microalgas e bactérias também podem produzir ácidos de até $A_{C_{28}}$, embora em menor quantidade do que os ácidos de $A_{C_{14}}$ até $A_{C_{20}}$ (Volkman *et al.*, 1998).

Composição isotópica dos ácidos graxos

A composição isotópica (teores dos isótopos de carbono 12 e 13 e de oxigênio 15 e

16) de moléculas individuais presentes nos sedimentos é o resultado da combinação de alguns fatores, tais como a composição isotópica de sua fonte e o fracionamento desta durante o processo de diagênese. Entretanto, é importante lembrar que lipídios provenientes de uma mesma fonte têm valores de razão isotópica semelhantes. Então, qualquer diferença significativa na composição isotópica dentro de um grupo de compostos orgânicos sugere diferenças na origem (Gong e Hollander, 1997).

Nas amostras da Baía de Babitonga foi possível observar uma diferença entre a composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) dos ácidos com cadeias acima de $A_{C_{20}}$, que variou entre $-26,8\%$ e $-32,5\%$, com valor médio de $-30,4\%$, e para os ácidos de cadeias curtas ($<A_{C_{20}}$), que variou entre $-18,5\%$ e $-30,2\%$, com valor médio de $-25,4\%$ (Figura 4). Nos três pontos analisados observou-se essa mesma tendência de diminuição do valor da razão isotópica com o aumento da cadeia carbônica, o que indica fontes distintas para ácidos de cadeias curtas e longas. Para os ácidos maiores do que $A_{C_{20}}$, os valores encontrados são característicos de plantas superiores, principalmente aquelas com

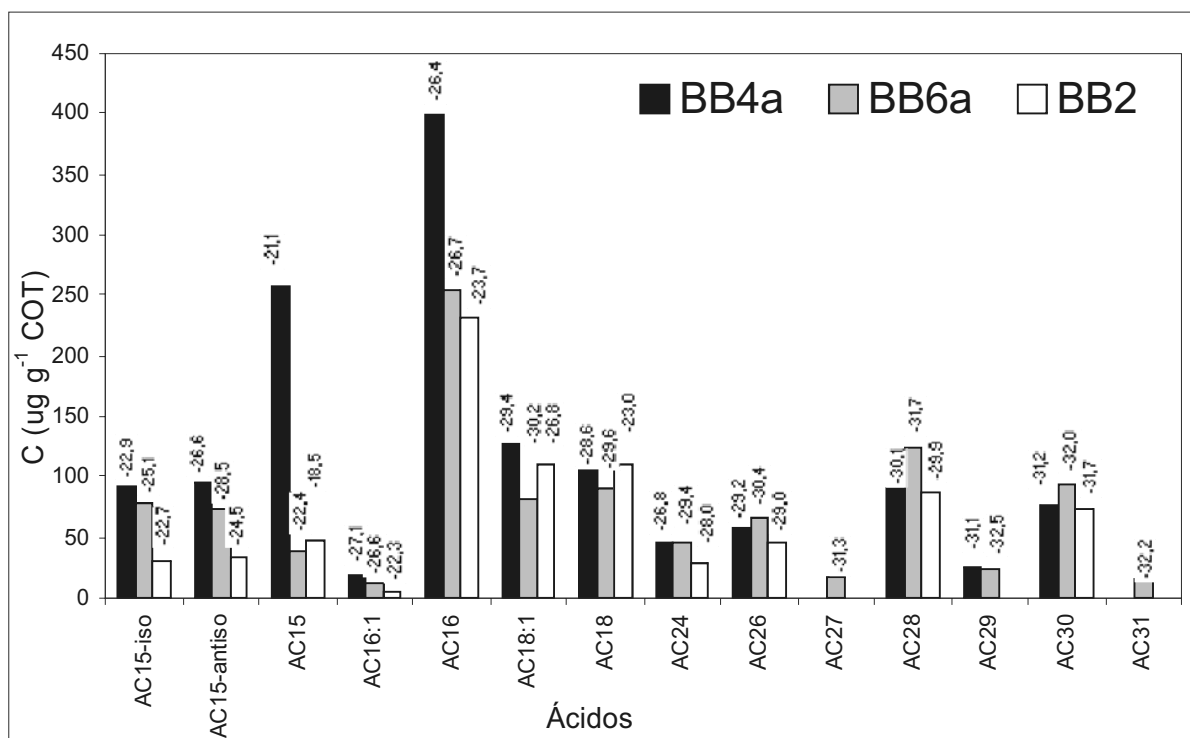


Figura 4: Abundância dos ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$ COT) nos pontos BB4a, BB6a e BB2. A razão isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) de cada composto está indicada no topo das barras do histograma. Ácidos lineares: $A_{C_{14}}$ até $A_{C_{31}}$; monoinsaturados ($A_{C_{16:1}}$ e $A_{C_{18:1}}$) e ramificados do tipo iso e anteiso (iso $A_{C_{15}}$ e anteiso $A_{C_{15}}$).

metabolismo fotossintético C_3 (Oldenburg *et al.*, 2000). No caso dos ácidos $<A_{C_{20}}$ houve diferença entre os valores de $d^{13}C$ encontrados no ponto BB2 (entre -18,5‰ e -26,8‰) e os encontrados nos pontos BB4a e BB6a (entre -21,1‰ e -30,2‰), que foram relativamente maiores. De acordo com Gong e Hollandrer (1997), a composição encontrada em BB2 indica que esses ácidos sejam predominantemente provenientes de microalgas. Para os pontos BB4a e BB6a, além de microalgas, os valores indicam que há também uma forte contribuição microbiana.

Esse resultado, obtido para BB4a e BB6a, foi confirmado a partir da identificação de uma grande quantidade de ácidos do tipo iso e anteiso (principalmente com 15 átomos de carbono), presentes em ambientes onde a atividade bacteriana é acentuada. Outros compostos característicos de bactérias (não mostrados na Figura 3), como os ácidos graxos que contêm uma unidade ciclopropil, abundante em bactérias anaeróbicas, também foram detectados nesses dois locais (Pancost e Damsté, 2003).

CONCLUSÕES

Em todos os pontos estudados houve um predomínio dos ácidos graxos lineares em relação aos demais grupos de compostos orgânicos (esteróis, álcoois e hidrocarbonetos lineares). As maiores concentrações encontradas nos extratos dos sedimentos foram as dos ácidos lineares (principalmente com cadeias $<A_{C_{20}}$), provenientes de microalgas, e as dos ácidos do

tipo iso e anteiso ($A_{C_{15}}$ e $A_{C_{17}}$) que são compostos característicos de bactérias. Os pontos BB6a e BB6b foram os únicos onde os ácidos de cadeias longas ($>A_{C_{20}}$) predominaram.

O IPC calculado indicou que em dois locais (mais próximos à cidade de Joinville) existe um aporte de hidrocarbonetos cuja distribuição não é característica de plantas terrestres, sendo possivelmente derivados de petróleo. Esses foram os únicos locais onde as concentrações dos hidrocarbonetos aumentaram cerca de três vezes em relação aos demais pontos estudados.

A razão isotópica determinada para os ácidos lineares corrobora a informação de que ácidos graxos com cadeias hidrocarbônicas acima de vinte átomos de carbono podem ser usados como indicadores de matéria orgânica de origem terrestre.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Professora Dra. Valéria da Silva Bellotto e equipe do CTTMar da UNIVALI pelo apoio durante as coletas das amostras de sedimentos na Baía de Babitonga. Agradecemos o auxílio fornecido ao bolsista M. R. Alexandre pela CAPES para a realização de uma parte de seu doutorado com o grupo do Dr. Yongsong Huang, na Universidade Brown, Estados Unidos. Os autores são ainda gratos ao J. R. Strelau (Central de Análises, Depto de Química - UFSC) pela assistência técnica.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, D.A. (2003) A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(1): 97-106.
- CANUEL, E. & MARTINS, C. (1993) Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Org. Geochem.*, 20(5): 563-577.
- CARREIRA, R.; WAGENER, A.L.R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T. (2001) Distribuição de coprostanol (5b(H)-colestano-3b-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: Indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Quim. Nova*, 24(1): 37-42.

- DUAN, Y.; SONG, J.M.; CUI, M.Z.; LUO, B.J. (1998) Organic geochemical studies of sinking particulate material in China Sea area I: organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon compounds and fatty acids. *Sci. in China*, 41: 208-214.
- GOMES, A.O. & AZEVEDO, A.D. (2003) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos do Goytacazes, RJ, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(3): 358-368.
- GONG, C. & HOLLANDER, D.J. (1997) Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Org. Geochem.*, 26(9): 545-563.
- GRIMALT, J.O.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. (1990) Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 357-363.
- HECKY, R.E.; CAMPBELL, P.; HENDZEL, L.L. (1993) The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.*, 38(4): 709-724.
- JENG, W-L & HUH, C-A. (2004) Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. *Org. Geochem.*, 35(3): 647-660.
- JENG, W.; LIN, S.; KAO, S. (2003) Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Res. II*, 50(6-7): 1179-1201.
- LALLIER-VERGES, E.; PERRUSSEL, B.P.; DISNAR J-R.; BALTZER, F. (1998) Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.*, 29(5-7): 1663-1686.
- LOCKHEART, M.J.; BERGEN, P.F.V.; EVERSLED, R.P. (1997) Variation in the stable carbon isotope composition of individual lipids from the leaves of modern angiosperms: implications for the study of higher land plant derived sedimentary organic matter. *Org. Geochem.*, 26(1-2): 137-153.
- MADUREIRA, L.A.S. & PICCININI, A. (1999) Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. *Rev. Bras. Oceanogr.*, 47(2): 115-125.
- MALDONADO, C.; VENKATESAN, M.I.; PHILLIPS, C.R.; BAYONA, J.M. (2000) Distribution of trialkylamines and coprostanol in San Pedro shelf sediments adjacent to a sewage outfall. *Mar. Pollut. Bull.*, 40(8): 680-687.
- MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, A.H.; MADUREIRA, L.A.S. (2004) Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15(5): 725-734.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCIA-ALONSO, J.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M.C. (2004) Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environ. International*, 29(8): 1019-1028.
- MURI, G.; WAKEHAM, S.G.; PEASE, T.K.; FAGANELI, J. (2004) Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Org. Geochem.*, 35(10): 1083-1093.
- NEUNLIST, S.; RODIER, C.; LLOPIZ, P. (2002) Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of Lake Bled (Slovenia) and Baldeggersee (Switzerland). *Org. Geochem.*, 33(10): 1183-1195.

- OLDENBURG, T.B.P.; RULLKÖTTER, J.; BÖTCHER, M.E.; NISSENBAUM, A. (2000) Molecular and isotopic characterization of organic matter in recent and sub-recent sediments from the Dead Sea. *Org. Geochem.*, 31(4): 251-265.
- PANCOST, R.D. & DAMSTÉ, J.S.S. (2003) Carbon isotopic compositions of prokaryotic lipids as tracers of carbon cycling in diverse settings. *Chem. Geology*, 195(1):29-58
- PINTURIER-GEISS, L.; MÉJANELLE, L.; DALE, B.; KARLSEN, D.A. (2002) Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. *J. Microb. Methods*, 48(2-3): 239-257.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J.-P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 44: 48-62.
- RIELEY, G.; COLLIER, R.J.; JONES, D.M.; EGLINTON, G. (1991) The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochem.*, 17: 901-912.
- RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILLAIRE-MARCEL, C.; GHALEB, B.; SOTO-JIMÉNEZ, M. (2002) Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environ. Pollut.*, 118(3): 365 – 377.
- RUSSEL, M.; GRIMALT, J.O.; HARTGERS, W.A.; TABERNER, C.; ROUCHY, J.M. (1997) Bacterial and algal markers in sedimentary organic matter deposited under natural sulphurization conditions (Lorca Basin, Murcia, Spain). *Org. Geochem.*, 26(9-10): 605-625.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução à Sedimentologia*. Edgard Buckler (Ed.), EDUSP, São Paulo, 317p.
- VENKATESAN, M.I. & KAPLAN, I.R. (1987) The lipid geochemistry of Antarctic marine sediments: Bransfield Strait. *Mar. Chem.*, 21(4): 347 – 375.
- VOLKMAN, J.K. (1986) A review of sterols markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9(2): 83-99.
- VOLKMAN, J.K.; BARRETT, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L.; GELIN, F. (1998) Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Org. Geochem.*, 29(5-7): 1163-1179.

(Footnotes)

To whom the correspondence should be sent: madureira@qmc.ufsc.br