



## **HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ENSEADA DO FLAMENGO, BAÍA DE GUANABARA–RJ**

R.H. Trovão & R.S. Carreira\*

LAGOM/Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ,  
CEP 20.550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail (autor para correspondência): \*carreira@uerj.br

Recebido em 11/08, aceito para publicação em 01/09

### **ABSTRACT**

*The natural and anthropogenic origin of hydrocarbons in the Flamengo Inlet, in the south-western portion of Guanabara Bay, was evaluated through the distribution of resolved aliphatics (n-alkanes and other non identified compounds) and unresolved complex mixture (UCM) in superficial sediments. High concentrations total aliphatic hydrocarbons considered (162 a 1.988  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), with more than 90% represented by UCM, were measured closed to a local marina (Marina da Glória). Similar concentrations of total aliphatics were only previously measured in other highly contaminated areas of Guanabara Bay. Intense traffic and anchoring of small and medium boats, legal and illegal discharge of sewage and urban runoff are suggested to be the sources of contamination to Flamengo Inlet.*

### **RESUMO**

A origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais da Enseada do Flamengo, na porção sudoeste da Baía de Guanabara, foi avaliada através da distribuição de alifáticos resolvidos (n-alcanos e outros compostos não identificados) e da mistura complexa não-resolvida (MCNR). Concentrações elevadas para o total de hidrocarbonetos alifáticos considerados (162 a 1988  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) foram medidas nas proximidades da Marina da Glória, sendo que a MCNR representou mais de 90% desse total. Níveis semelhantes de hidrocarbonetos alifáticos somente foram medidos em áreas contaminadas da parte noroeste da Baía de Guanabara. O trânsito e a ancoragem de pequenas e médias embarcações, o lançamento de esgotos domésticos (legal ou ilegal) e a drenagem urbana aparentemente são as fontes de contaminação por hidrocarbonetos para a Enseada do Flamengo.

## INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos alifáticos em sistemas aquáticos têm origem em fontes antrópicas e naturais. As fontes antrópicas estão associadas ao aporte de petróleo e derivados e podem ser caracterizadas por diferentes indicadores. Por exemplo, os n-alcenos apresentam uma distribuição relativamente uniforme entre cadeias pares e ímpares de carbono, o que é reflexo do processo de formação do petróleo (Simoneit, 1993; Wang *et al.*, 1999). A ocorrência de “mistura complexa não-resolvida” na fração alifática, identificada como uma elevação da linha base da análise cromatográfica e que engloba compostos ramificados e cíclicos (Gough & Rowland, 1990; Sutton *et al.*, 2005), é associada à presença de resíduos de petróleo em processo de intemperização (Wang *et al.*, 1999; Gogou *et al.*, 2000; Readman *et al.*, 2002; Rushdi *et al.*, 2006).

Os hidrocarbonetos alifáticos de origem natural são basicamente derivados da produção biogênica por plantas terrestres, algas e bactérias, embora também inclua contribuições devido à erosão continental e subsequente escoamento superficial (Jeng, 2006; Mead & Goni, 2006; Gao *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008). Em função da alta especificidade dos hidrocarbonetos nos processos metabólicos, os organismos vivos sintetizam um número reduzido de compostos formados por carbono e hidrogênio, com predomínio de n-alcenos contendo número ímpar de carbono na sua cadeia linear: entre n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>19</sub> para o plâncton, entre n-C<sub>20</sub> a n-C<sub>25</sub> para macrófitas e entre n-C<sub>25</sub> a n-C<sub>31</sub> para plantas superiores (Volkman *et al.*, 1992; Killips & Killips, 1993; Summons, 1993; Saliot, 1994; Ficken, 2000).

Em função de estarem associados a fontes naturais e antrópicas (petróleo), os hidrocarbonetos alifáticos são largamente utilizados para caracterizar a origem da matéria orgânica e o nível de contaminação ambiental em sistemas aquáticos, tanto costeiros quanto oceânicos (Birgel *et al.*, 2004; Commendatore & Esteves, 2004; Medeiros *et al.*, 2005; Tolosa *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2006; Azevedo *et al.*, 2007).

Na Baía de Guanabara, os estudos sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos consideram principalmente o ambiente sedimentar e visaram identificar a contaminação petrogênica (Hamacher, 1996; Meniconi *et al.*, 2002; Meniconi & Barbanti, 2006; Farias *et al.*, 2007; Farias *et al.*, 2008). Todos esses trabalhos foram realizados principalmente nas porções norte, oeste e noroeste da baía, em função de serem as regiões que apresentam os maiores níveis de degradação (Kjerfve *et al.*, 1997; Feema, 1998) e onde já ocorreram os principais acidentes com vazamento de óleo (Meniconi & Barbanti, 2006).

O presente trabalho foi realizado na Enseada do Flamengo, na porção sudoeste da Baía de Guanabara (Figura 1). A Enseada do Flamengo é uma área importante de lazer e turismo para a cidade do Rio de Janeiro, tanto pela frequência à praia de mesmo nome e ao parque associado (Aterro do Flamengo) como pela prática de esportes náuticos. Por estar localizada em área altamente urbanizada, há fontes potenciais de contaminação para a enseada, tais como o lançamento de esgotos domésticos e o trânsito de embarcações, mas apenas há diagnósticos dos efeitos da ação humana sobre a balneabilidade da praia do Flamengo<sup>1</sup>. O trabalho representa a primeira avaliação da distribuição de hidrocarbonetos nos sedimentos da enseada do Flamengo, sendo para isto considerada parte da fração alifática (n-alcenos e mistura complexa não-resolvida). O objetivo central é identificar áreas com

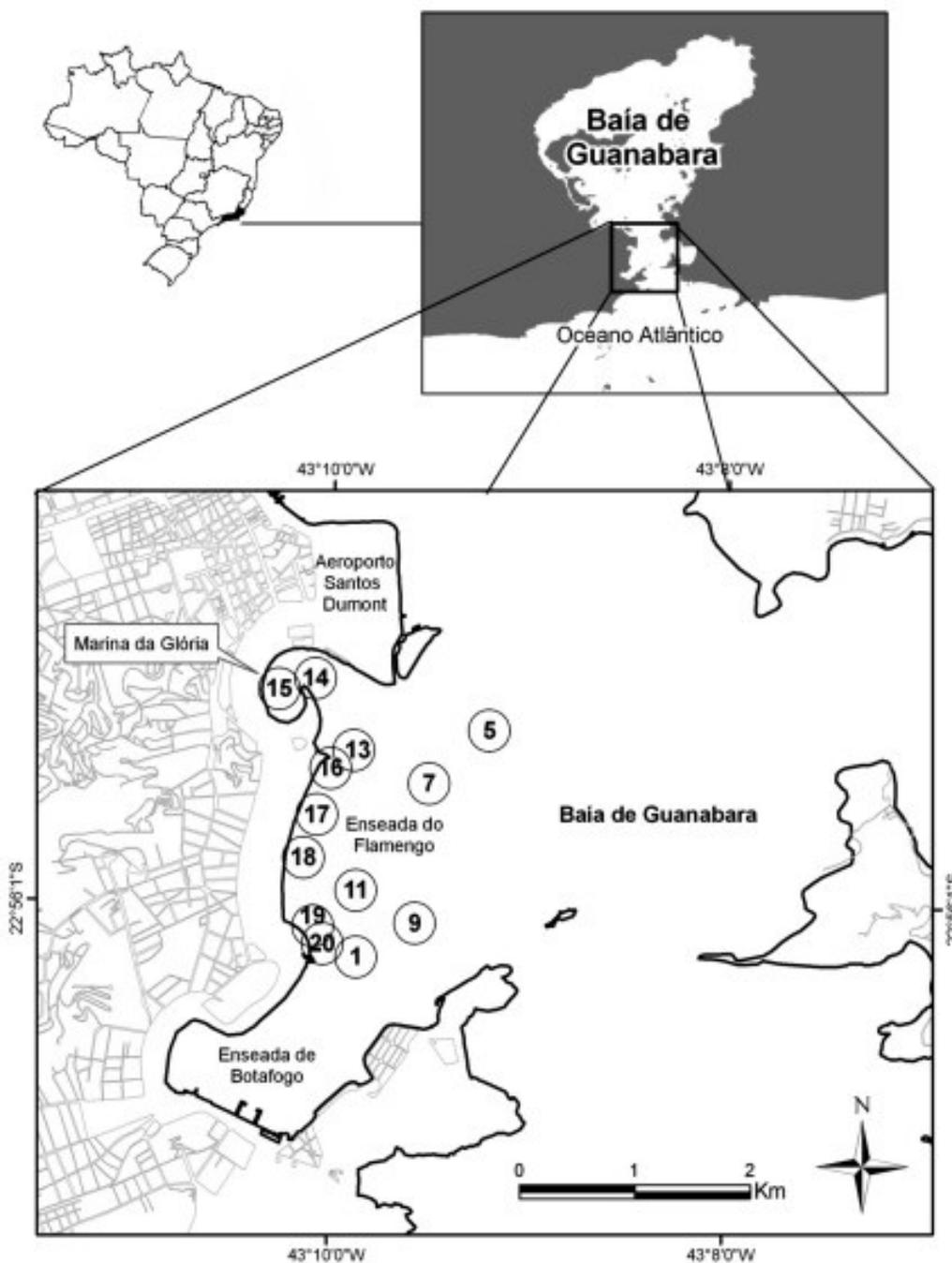
<sup>1</sup> <http://www.feema.rj.gov.br/balneabilidade-praias.asp?cat=75>. Acessado em 13/01/2009.

contaminação petrogênica na enseada e que necessitem de maior detalhamento para identificar o nível de degradação.

## **METODOLOGIA**

### ***Coleta e preparação das amostras***

As estações de amostragem de sedimento na enseada do Flamengo (Figura 1) foram distribuídas ao longo de fontes potenciais de contaminação, tanto na Marina da Glória (estação 15) como ao longo da praia do Flamengo (estações 1, 11, 13, 16-20). As estações 5, 7 e 9 são mais distantes da costa e foram definidas para identificar



**Figura 1:** Localização da Enseada do Flamengo, na entrada da Baía de Guanabara, e das estações de amostragem de sedimento.

gradientes de concentração. A amostragem foi realizada no dia 16/10/2003 em 20 estações, mas somente 13 delas serão consideradas no presente trabalho. A coleta foi feita com amostrador do tipo Van-Veen, em aço-inox, e em cada estação foi sub-amostrada a camada 0-2 cm do sedimento diretamente para recipientes de alumínio (descontaminados a 450°C por 8 horas). As amostras permaneceram refrigeradas no campo e posteriormente congeladas em laboratório.

Os sedimentos foram secos em estufa a 60°C, macerados (< 63 µm) e estocado a seco em frascos de vidro até extração dos hidrocarbonetos.

### ***Determinação de hidrocarbonetos alifáticos***

A extração dos hidrocarbonetos alifáticos seguiu, com modificações, o método EPA 3540C<sup>2</sup>. Em resumo, entre 5 e 10 g de sedimento seco foram pesados com precisão de ±0,01 g em cápsulas de celulose e em cada amostra adicionados 50 µL de solução contendo 100 ng.µL<sup>-1</sup> de cada um dos padrões sub-rogados hexadecano deuterado e triacontano deuterado. A extração foi feita em aparelho Soxhlet durante 20 horas, usando 200 mL de mistura diclorometano:acetona (1:1, v/v; grau pesticida). O volume do extrato bruto foi reduzido em evaporador rotatório, sendo então adicionados cobre metálico e sulfato de sódio ativado para remoção de enxofre e traços de água, respectivamente. A fração de hidrocarbonetos alifáticos foi isolada do extrato bruto por eluição com 25 mL de n-hexano através de coluna de vidro preenchida com 2,5 g de sílica e 4,65 g de alumina (desativadas a 5% com água tipo 1). O volume da fração foi reduzido a 1 mL e, então, adicionados 5.000 ng de diidroantraceno como padrão interno de quantificação.

A determinação quali-quantitativa de hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG/DIC, HP modelo 6890), usando as seguintes condições analíticas: coluna capilar tipo HP-5 com 30 m de comprimento, 0,32 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme interno; He como gás de arraste a fluxo constante de 2 mL.min.<sup>-1</sup>; injetor a 280°C e detector a 300°C; temperatura inicial do forno a 60°C (1 min.) e 6°C.min.<sup>-1</sup> até 300°C, mantendo-se nessa isoterma por 10 minutos.

Foram identificados n-alcenos individuais na fração de alifáticos com base nos tempos de retenção obtidos pela injeção de mistura de padrões autênticos entre n-C14 e n-C34 e a presença de mistura complexa não-resolvida (MCNR) caracterizada pela elevação da linha base do cromatograma. A quantificação de n-alcenos individuais e dos padrões subrogados foi feita por fator de resposta relativa ao padrão interno (diidroantraceno), sendo que para a MCNR foi considerado o fator de resposta médio dos n-alcenos.

Em todo o procedimento analítico foram seguidas condições de qualidade da análise, baseada na determinação de brancos de laboratório (valores encontrados foram diminuídos da análise individual), na avaliação da precisão do método (< 20% para 4 réplicas analisadas) e no valor da recuperação do padrão sub-rogado (médias de 84±25% para o hexadecano deuterado e 87±21% para o triacontano deuterado). O limite de quantificação para n-alcenos individuais foi da ordem de 0,01 µg.g<sup>-1</sup>.

---

<sup>2</sup> Disponível em: [www.epa.gov/SW-846/main.htm](http://www.epa.gov/SW-846/main.htm).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1. Além das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais também são apresentados os resultados para a soma de n-alcenos entre n-C<sub>14</sub> a n-C<sub>34</sub>, mistura complexa não-resolvida (MCNR). Como hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) foram, além de n-alcenos e MCNR, considerados outros compostos resolvidos pelo cromatograma mas que não foram identificados no presente trabalho.

**Tabela 1:** Concentrações (em µg.g<sup>-1</sup> peso seco de sedimento) para hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT), soma de n-alcenos na faixa de n-C<sub>14</sub> a n-C<sub>34</sub> (Σ n-alcenos), mistura complexa não-resolvida (MCNR) e somatório de compostos resolvidos (Σ resolvidos), assim como índices entre os alifáticos, nos sedimentos da Enseada do Flamengo.

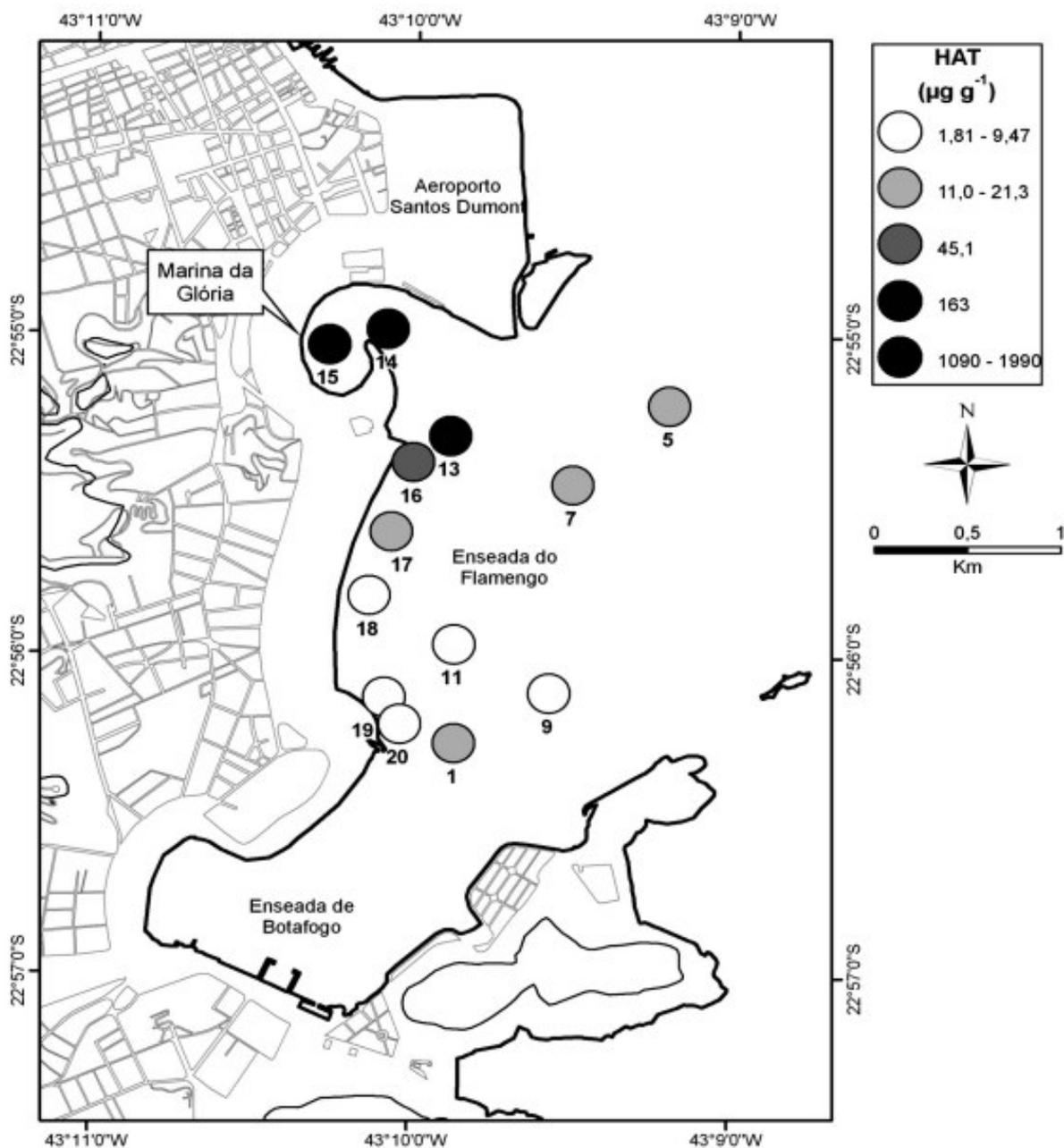
	P01	P05	P07	P09	P11	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
HAT	21,3	10,9	17,5	2,04	5,27	162	1090	1990	45,12	13,81	4,43	9,47	1,81
Σ n-alcenos	0,99	1,24	0,81	0,56	0,44	<lq	<lq	<lq	1,46	0,79	0,28	0,78	0,29
MCNR	18,95	8,53	15,44	0,88	4,24	152	1037	1983	41,13	11,82	3,68	7,91	1,07
Σ resolvidos	2,33	2,44	2,10	1,16	1,03	10,0	53,0	5,40	3,99	1,99	0,75	1,56	0,74
IPC*	1,7	1,4	1,6	1,7	1,7	nd	nd	nd	1,8	1,8	1,4	2,8	1,6
%MCNR/HAT	89,0	78,3	88,2	43,1	80,5	93,8	95,1	99,6	91,2	85,6	83,1	83,5	59,1

$$*Índice preferencial de carbono = 0,5x \left[ \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right]$$

onde *ímpares* e *pares* referem-se ao número de átomos de carbono da cadeia dos n-alcenos e a= n-C<sub>32</sub> e b= n-C<sub>14</sub>; nd= não determinado devido à ausência de n-alcenos.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) variaram entre 1,8 a 1.990 µg.g<sup>-1</sup> (Tabela 1). As estações 14 e 15, localizadas na Marina da Glória, apresentaram valores extremos, entre 1.090 e 1.990 µg.g<sup>-1</sup> (Figura 2). A partir dessas estações observou-se queda constante nas concentrações de HAT, passando de valores ainda elevados a 1 km de distância de Marina (163 µg.g<sup>-1</sup>; estação 13) para concentrações mais baixas, entre 11 e 21 µg.g<sup>-1</sup>, com o distanciamento da Marina (estações 5, 7 e 17; Figura 2). Na estação 1, a concentração de HAT também é relativamente alta, de 21,3 µg.g<sup>-1</sup> (Tabela 1), mas esse resultado não se repete nas estações ao seu redor, o que dificulta indicar origem para os hidrocarbonetos nessa estação.

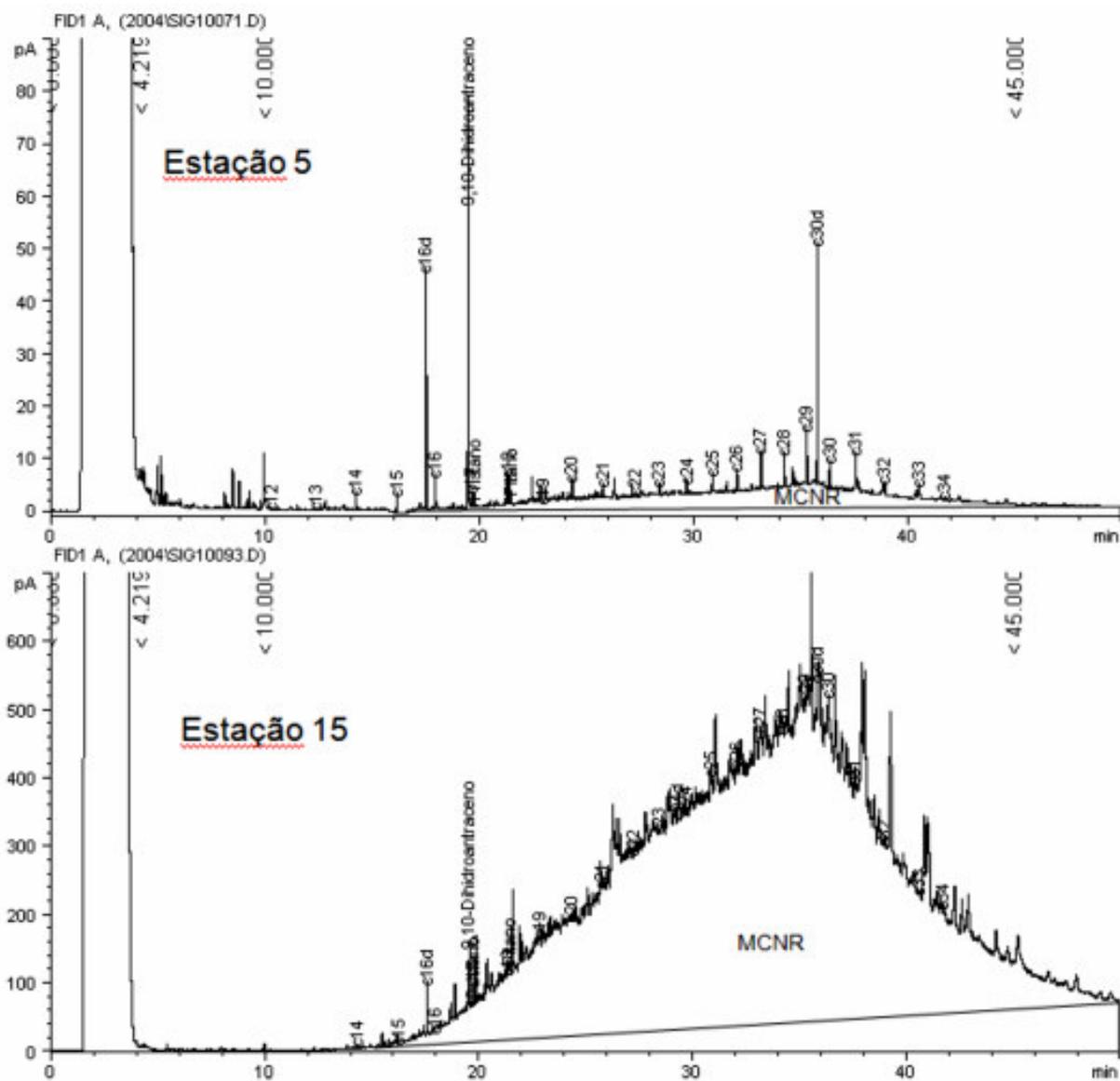
Em sedimentos costeiros sem impactos antrópicos, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos são geralmente inferiores a 10 µg.g<sup>-1</sup> e podem ser de uma a três ordens de grandeza maiores quando o aporte continental é significativo. No entanto, quando as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais são muito superiores a 100 µg.g<sup>-1</sup>, geralmente há grande probabilidade de contaminação petrogênica, embora seja sempre necessário a confirmação com outras classes de compostos, como biomarcadores e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Volkman *et al.*, 1992; Bouloubassi & Saliot, 1993; Wakeham, 1996; Readman *et al.*, 2002). Tomando como base esses valores, os sedimentos das estações 13, 14 e 15 apresentaram indícios de contaminação petrogênica, cuja origem mais provável é o lançamento rotineiro de diesel e óleo de motor associado ao trânsito de embarcações na Marina da Glória. Também devem ser considerados os esgotos domésticos e a drenagem urbana, uma vez que são fontes potenciais de hidrocarbonetos petrogênicos (Durand *et al.*, 2004) e eram lançados regularmente na enseada antes da ligação da rede coletora ao sistema do emissário de Ipanema (Feema, 1998).



**Figura 2:** Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) em sedimentos superficiais na Enseada do Flamengo.

O predomínio da mistura complexa não-resolvida (MCNR) sobre os alifáticos totais tem sido largamente utilizado como indicador da contaminação petrogênica (Volkman *et al.*, 1992; Readman *et al.*, 2002). Na enseada do Flamengo, a MCNR representou  $82,3 \pm 15,4\%$  dos alifáticos totais (Tabela 1), o que confirma a contaminação petrogênica na região, em particular na Marina da Glória. Além disto, a MCNR apresentou um perfil unimodal, ocorreu em todo o cromatograma e atingiu máximo na faixa entre  $n-C_{29}$  ou  $n-C_{31}$ , como exemplificado para a estação 15 na figura 3. Essas características da MCNR são encontradas em sedimentos com hidrocarbonetos petrogênicos em processo de degradação (Wang *et al.*, 1999; Frysinger *et al.*, 2003).

O nível de contaminação na Marina da Glória pode ser avaliado comparando-se com dados para a própria Baía de Guanabara e outras áreas na costa brasileira. Concentrações de HAT superiores a  $1.000-2.000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , com predomínio de MCNR,



**Figura 3:** Exemplos de cromatogramas da fração de alifáticos dos sedimentos da Enseada do Flamengo, mostrando n-alcenos individuais (número acima dos picos) e a mistura complexa não-resolvida (MCNR). Painel superior: estação 05, com presença de n-alcenos individuais e pequena MCNR. Painel inferior: estação 15, ausência de n-alcenos e predomínio de MCNR. C16d e C30d são padrões sub-rogados e 9,10-diidroantraceno é padrão interno (ver texto para detalhes).

somente são reportadas nas áreas influenciadas por rios contaminados e com baixa circulação nas porções noroeste e oeste da Baía de Guanabara (Meniconi *et al.*, 2002) ou no interior do estuário de Santos, próximo a indústrias petroquímicas (Bícego *et al.*, 2006). Em outras áreas com menor influência antrópica, as concentrações de HAT variam entre 0,20 e 15,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , como na Lagoa dos Patos (Medeiros *et al.*, 2005) e na área externa da Baía de Santos (0,10 a 14,56  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) (Medeiros & Bícego, 2004).

As concentrações para os n-alcenos na faixa n-C<sub>14</sub> a n-C<sub>34</sub> ( $\Sigma$  n-alcenos) foram relativamente baixas, entre 0,28 a 1,46  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabela 1). É interessante notar que nas estações 13, 14 e 15, com as maiores concentrações de HAT (ver acima), os n-alcenos não puderam ser identificados devido ao predomínio da MCNR no cromatograma. Além de estarem em baixas concentrações, não foi observada tendência na distribuição entre n-alcenos individuais, como atesta o valor médio de  $1,7\pm 0,4$  (Tabela 2) para o

índice preferencial de carbono (IPC) proposto por Bray e Evans (1961). Portanto, as baixas concentrações e o valor do IPC apontam para uma origem petrogênica e mostram o elevado nível de degradação dos n-alcenos devido à ação bacteriana (Bouloubassi & Saliot, 1993; Readman *et al.*, 2002; Rushdi *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007), confirmando a indicação dada pela MCNR e discutida anteriormente.

## CONCLUSÕES

O estudo realizado na Enseada do Flamengo, apesar de considerar apenas uma fração dos compostos alifáticos, possibilitou identificar a presença de sedimentos com elevado nível de contaminação petrogênica na área da Marina da Glória e mostrou que há um baixo aporte de hidrocarbonetos de origem biogênica e continental. A contaminação na Marina da Glória provavelmente decorre do lançamento de diesel e óleo combustível associado ao trânsito de embarcações de e lazer, sendo necessário considerar outras classes de hidrocarbonetos (policíclicos aromáticos, biomarcadores) para confirmar a origem da contaminação e estabelecer o nível de degradação ambiental. Além disto, recomenda-se considerar marcadores geoquímicos para identificar a extensão da contaminação por efluentes domésticos e drenagem urbana, uma vez que ambas podem ser fontes potenciais de contaminação petrogênica para a enseada do Flamengo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os comentários e as sugestões apresentados por dois revisores, que muito contribuíram para melhorar a versão final do manuscrito.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, D.A.; GONÇALVES, M.L.; SILVA, D.B. (2007) Organic geochemistry of the Angra dos Reis marine sediments: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Forensics*, **8**(3): 245-256.
- BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.D.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.D.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. (2006) Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **52**(12): 1804-1816.
- BIRGEL, D.; STEIN, R.; HEFTER, J. (2004) Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes. *Marine Chemistry*, **88**(3-4): 127-160.
- BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A. (1993) Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, **16**(2): 145-161.
- BRAY, E.E. & EVANS, E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**: 2-15.
- COMMENDATORE, M.G. & ESTEVES, J.L. (2004) Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin*, **48**(9-10): 910-918.
- DURAND, C.; RUBAN, V.; AMBLÈS, A.; OUDOT, J. (2004). Characterization of the

- organic matter of sludge: determination of lipids, hydrocarbons and PAHs from road retention/infiltrations ponds in France. *Environmental Pollution*, **132**(3): 375-384.
- FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.D.L.R.; DE CAMPOS, R.C.; GODOY, J.M. (2007) Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **18**(6): 1194-1206.
- FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.D.L.R.; SCOFIELD, A.D.L. (2008) Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, **39**(3): 289-307.
- FEEMA. (1998) *Qualidade da água da Baía da Guanabara - 1990 a 1997*, 100p. Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro.
- FICKEN, K.J.; LI, B.; SWAIN, D.L.; EGLINTON, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, **31**: 745-749.
- FRYSINGER, G.S.; GAINES, R.B.; XU, L.; REDDY, C.M. (2003) Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science & Technology*, **37**: 1653-1662.
- GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A.; MA, F. (2007) Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, **148**(1): 40-47.
- GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. (2000) Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, **68**: 265-282.
- GOUGH, M.A. & ROWLAND, S.J. (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, **344**: 648-650.
- HAMACHER, C. (1996) *Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, PUC-Rio, 105p.
- JENG, W.-L. (2006) Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry*, **102**(3-4): 242-251.
- Killops, S.D. & Killops, V.J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific & Technical, Essex, UK, 264p.
- KJERFVE, B.; RIBEIRO, C.A.; DIAS, G.T.M.; FILIPPO, A.; QUARESMA, V.S. (1997) Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, **17**(13): 1609-1643.
- MEAD, R. & GONI, M.A. (2006) A lipid molecular marker assessment of sediments from the Northern Gulf of Mexico before and after the passage of Hurricane Lili. *Organic Geochemistry*, **37**(9): 1115-1129.
- MEDEIROS, P.M. & BÍCEGO, M.C. (2004) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP- Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **49**: 761-769.
- MEDEIROS, P.M.; BICEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A.J. (2005) Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, **31**(1): 77-87.
- MENICONI, M.F.G. & BARBANTI, S.M. (2006) Case Study: evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay, Brazil. In: Z. Wang, S.A. Stout (eds.), *Oil Spill Environmental Forensics: fingerprinting and source identification*, Elsevier, Amsterdam, 503-556p.
- MENICONI, M.D.F.G.; GABARDO, I.T.; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.C.D.; MASSONE, C.G. (2002) Brazilian oil spills chemical characterization- case

- studies. *Environmental Forensics*, **3**(3-4): 303-321.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.-P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **44**(1): 48-62.
- RUSHDI, A.; DOUABUL, A.; MOHAMMED, S.; SIMONEIT, B. (2006) Compositions and sources of extractable organic matter in Mesopotamian marshland surface sediments of Iraq: I. Aliphatic lipids. *Environmental Geology*, **50**(8): 857-866.
- SALIOT, A. (1994) Marine organic biogeochemistry. *Oceanis*, **20**(1-2): 1-197.
- SIMONEIT, B.R.T. (1993) Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: Engel, M.H. & Macko, S.A. (eds.), *Organic Geochemistry - Principles and Applications*, Plenum Press, New York, 397-418p.
- Summons, R.E. (1993) Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: M.H. Engel, M.H. & Macko, S.A. (eds.), *Organic Geochemistry*, 11, *Topics in Geobiology*, Plenum Press, Nova York, 3-21p.
- SUTTON, P.A.; LEWIS, C.A.; ROWLAND, S.J. (2005) Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. *Organic Geochemistry*, **36**(6): 963.
- TOLOSA, I.; DE MORA, S.J.; FOWLER, S.W.; VILLENEUVE, J.-P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. (2005) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, **50**(12): 1619.
- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.G.; NEIL, G.P.; BAVOR, J.R. (1992) Identification of natural anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, **112**: 203-219.
- WAKEHAM, S.G. (1996) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, **53**: 187-205.
- WANG, X.-C.; SUN, M.-Y.; LI, A.-C. (2008) Contrasting chemical and isotopic compositions of organic matter in Changjiang (Yangtze River) estuarine and East China Sea shelf sediments. *Journal of Oceanography*, **64**(2): 311-321.
- WANG, X.-C.; SUN, S.; MA, H.-Q.; LIU, Y. (2006) Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, **52**(2): 129.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D.S. (1999) Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography A*, **843**: 369-411.