



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

LUCAS MEDEIROS GUIMARÃES

**MUDANÇAS TEMPORAIS NA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA
DEPOSITADA NO ESTUÁRIO DO RIO ITAPICURU-BA, BRASIL**

Salvador
2018

LUCAS MEDEIROS GUIMARÃES

MUDANÇAS TEMPORAIS NA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA
DEPOSITADA NO ESTUÁRIO DO RIO ITAPICURU-BA, BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa

Salvador
2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Medeiros Guimarães, Lucas

Mudanças temporais na qualidade da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru-BA, Brasil / Lucas Medeiros Guimarães. -- Salvador, 2018.

48 f. : il

Orientadora: Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências - UFBA, 2018.

1. n-Alcanos. 2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 3. Matéria Orgânica. 4. Isótopos Estáveis. 5. Testemunho sedimentar. I. Rizzatti de Albergaria-Barbosa, Ana Cecília. II. Título.

**Mudanças Temporais na Qualidade da Matéria Orgânica
Depositada no Estuário do rio Itapicuru-BA, Brasil**

por

Lucas Medeiros Guimarães

(Oceanógrafo, Universidade Federal da Bahia - UFBA - 2016, Salvador - BA)

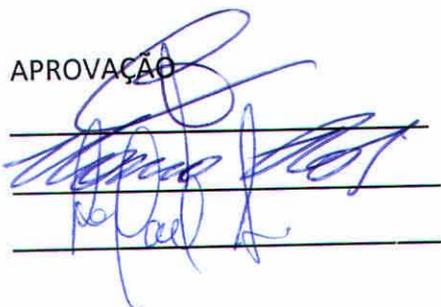
Orientadora: **Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de
MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL**

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO



BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa (IGEO/UFBA)

Profa. Dra. Vanessa Hatje (IQ/IGEO/UFBA)

Prof. Dr. Rafael André Lourenço (IO/USP)

Data da Defesa Pública: 19/07/2018

SALVADOR-BAHIA

Julho/2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à professora Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa, pela orientação, pelo apoio, confiança, e por ter me aceitado como orientando na graduação e agora no mestrado.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Caetano e Sueliana, que sempre me apoiam decisões que tomo em minha vida profissional, me dando suporte para que eu possa seguir em frente e crescer na vida.

Ao corpo técnico do LEPETRO: Sarah, Regina, Rui, Jucineide, Jorginho, Adriana, Cícero, Alex e Karina pelo carinho e suporte. Em especial Gisele Moraes, que sem ela o LEPETRO nunca seria o mesmo, obrigado Gisa por sempre estar disposta a ajudar e pelas risadas no corredor do laboratório.

Aos professores do curso da Pós-Graduação: Olívia Maria, Antônio Fernando, Gisele, Joil, Eliane, Cerqueira.

Aos meus verdadeiros amigos, que estão comigo para o que der e vier, juntos somos maravilhosos, muito obrigado por me ajudar nos momentos difíceis e estarem presentes nas minhas melhores alegrias.

À Mari Rios pelas festas, risadas, e resenhas mais loucas que se pode ter, ao ilustríssimo mestre *and* técnico Marcããõ, que sempre está disposto a ajudar e passar seus conhecimentos. Aos meus amigos do grupo “#Partiu” Cintia Mainha, Cintia Mayra, Iasmine, Igor, Jel Verane, Clarinha Bagunceira, Deco, Kaiza, Maria, Ana Paula e Evelin, que sempre arrumam um jeitinho para a gente se ver e desestressar das rotinas da vida.

À República do Vale (Ayran, Keynes, Iasmim, Willian e Paula), vocês são maravilhosos, sentirei saudades de nossas resenhas aqui em casa. Em especial, Ayran por ter dividido apartamento comigo por 3 anos.

Ao meu namorado Daniel Bodin, tu me transbordas os sentimentos. Obrigado pela paciência e compreensão nestes últimos momentos.

Aos meus companheiros do Laboratório de Geoquímica Marinha: Larissa Nabuco, Larissa Oliveira e Paulo. Em especial a Juli e a Tiago que sempre estiveram dispostos a ajudar. Agradeço muito a vocês dois.

Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada e ao Centro Regional de Ciências Nucleares-Nordeste pelas análises realizadas, principalmente ao Prof. José Roberto, Elvis França e Gilberto Arruda por ter realizado e ajudado com as análises de isótopos estáveis e de Pb²¹⁰. Meu sincero obrigado.

À banca examinadora, profa. Vanessa Hatje e prof. Rafael Loureço, pelos conselhos ditos para reforçar meu conhecimento.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ey Chipiron

Todos los días sale el sol chipirón

Bongo Botrako

GUIMARÃES, Lucas Medeiros. Mudanças temporais na qualidade da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru-BA, Brasil. 51 f. il. 2018. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

RESUMO

O estuário do rio Itapicuru está localizado na Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte da Bahia. Apesar desse sistema apresentar condições pristinas, alguns impactos ambientais são observados, como mudanças no tipo de cobertura vegetal para plantações comerciais e aqueles causados pela presença de pequenas comunidades pesqueiras. Este estudo tem como objetivo avaliar a importância desses impactos nas mudanças temporais da quantidade e tipo de matéria orgânica (M.O.) depositada no estuário do rio Itapicuru. Para isso, analisou-se a distribuição vertical de *n*-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sub-amostras de um testemunho sedimentar coletado às margens do estuário em questão. Também foram avaliados: a distribuição das frações granulométricas; o teor de carbono orgânico total (COT) e de nitrogênio total (NT); e a razão isotópica do COT ($\delta^{13}\text{C}$) e do NT ($\delta^{15}\text{N}$). Para a datação, calculou-se a taxa de sedimentação a partir do decaimento radioativo do ^{210}Pb ($0,54 \pm 0,05 \text{ cm ano}^{-1}$). O período de abrangência do testemunho foi de 1907 (base) até 2017 (topo). As concentrações de COT, NT e de *n*-alcanos totais variaram, respectivamente, de 0,65 a 2,51%, 0,07 a 0,13% e 1.331 a 7.384 ng g^{-1} em peso seco (p.s.). Mudanças temporais na quantidade de matéria orgânica depositada ocorreram conjuntamente com as mudanças no conteúdo de lama. Esta, por sua vez, é influenciada por intervenções antrópicas (i.e., construção de rodovias) e pelo uso desordenado do solo por toda bacia hidrográfica do rio Itapicuru. Foram aplicadas razões diagnósticas que mostraram que a principal fonte de *n*-alcanos para a região é aquela provinda de plantas vasculares. Mudanças na importância desse aporte ocorreram devido a processos naturais (climáticos) e antrópicos (mudanças na cobertura vegetal devido às plantações de *pinus*, eucalipto e cocos). As concentrações de HPAs totais variaram de 1,98 e 43,1 ng g^{-1} p.s., mostrando um baixo grau de contaminação na área de estudo. As fontes de HPAs são locais, como a utilização de embarcações de pesca com motor à diesel, avanço da urbanização e valorização do espaço. Apesar desses contribuintes antrópicos, o estuário do rio Itapicuru pode ser considerado um estuário tropical relativamente preservado.

Palavras-chave: Mata Atlântica, contaminação, *n*-alcanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, APA/LN

GUIMARÃES, Lucas Medeiros. Mudanças temporais na qualidade da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru-BA, Brasil. 51 f. il. 2018. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

ABSTRACT

The estuary of Itapicuru's river is located at Environmental Protected Area (EPA) of North Coast of Bahia. Although this system presents pristine conditions, some environmental impacts are observed, such as changes in vegetal coverage for commercial plantations and some caused by the presence of small fisheries communities. The main objective of this study is to evaluate the importance of these impacts in temporal changes in the amount and in the type of organic matter (O.M.) deposited in the estuary of Itapicuru's river. For that, were analyzed the vertical distribution of n-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sub-samples of a sedimentary core collected at the estuary margin. Were also evaluated: the distribution of the granulometric fraction; the content of total organic carbon (TOC) and of total nitrogen (TN); and the isotopic ratio of TOC ($\delta^{13}\text{C}$) and of TN ($\delta^{15}\text{N}$). For the dating, was calculated the sedimentation rate from the radioactive decay of ^{210}Pb ($0,54 \pm 0,05 \text{ cm year}^{-1}$). The reporting period of the core is from 1907 (base) to 2017 (top). The concentrations of TOC, TN and of total n-Alkanes ranged, respectively, from 0,65% to 2,51%, from 0,07% to 0,13% and from 1.331 ng g^{-1} to 7.301 ng g^{-1} in dry weight (dw). Temporal changes occurred together with the changes in the mud's content. This, in its turn, is influenced by anthropic interventions (i.e., highway constructions) and for the disorderly use of the soil for all the hydrographic basin of Itapicuru's river. Were applied diagnostic reasons that showed that the main source of n-Alkanes to the region is the one provided by vascular plants. Changes in the importance of this contribution occurred due to natural processes (climatic) and anthropic (changes in vegetal coverage due to plantations of *pinus*, eucalyptus and coconuts). The concentrations of total PAHs ranged from $1,98 \text{ ng g}^{-1}$ to $43,1 \text{ ng g}^{-1}$ dw, showing a low contamination rate in the study area. The sources of PAHs are local, such as the use of fishing vessels with diesel engine, the advance of urbanization and space valorization. Although these anthropic contributions, the estuary of Itapicuru's river can be considered a tropical estuary relatively preserved.

Keywords: Atlantic Forest, contamination, n-Alkanes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, EPA/LN

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES.....	10
2	OBJETIVOS	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS	13
4	MUDANÇA TEMPORAL DE BIOMARCADORES SEDIMENTARES EM UM ESTUÁRIO TROPICAL PRESERVADO	14
4.1	INTRODUÇÃO	14
4.2	ÁREA DE ESTUDO	16
4.3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.3.1	Amostragem	18
4.3.2	Taxa de Sedimentação	18
4.3.3	Análise granulométrica	19
4.3.4	Análise elementar e isotópica	19
4.3.5	Análise dos marcadores orgânicos moleculares	20
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.4.1	Taxa de sedimentação e análise granulométrica	22
4.4.2	Análise Quantitativa da Matéria Orgânica Depositada	24
4.4.3	Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Depositada	27
4.5	CONCLUSÕES	33
5	CONCLUSÃO GERAL	35
6	REFERÊNCIAS	36
7	APÊNDICES	45

1 INTRODUÇÃO

Os estuários são sistemas costeiros importantes para o ciclo global do carbono (BAUER et al., 2013). Eles estocam matéria orgânica (M.O.) em seus sedimentos (CANUEL et al., 2012; BAUER et al., 2013) e atuam como fonte desse material para o oceano aberto (BAUER, et al., 2013). O carbono orgânico presente em um sistema estuarino pode ser classificado em: autóctone (derivado de bactérias, macrófitas marinhas, fitoplanctons e algas), alóctone natural (derivado dos ecossistemas terrestres circundantes, como o manguezal adjacente e a vegetação localizada ao longo do curso dos rios) e alóctone antropogênica (derivado de incêndios de plantações, incineração de resíduos, queima de combustíveis fósseis, petróleo, etc) (JIANG et al., 2009; REMEIKAITĖ-NIKIENĖ et al., 2016).

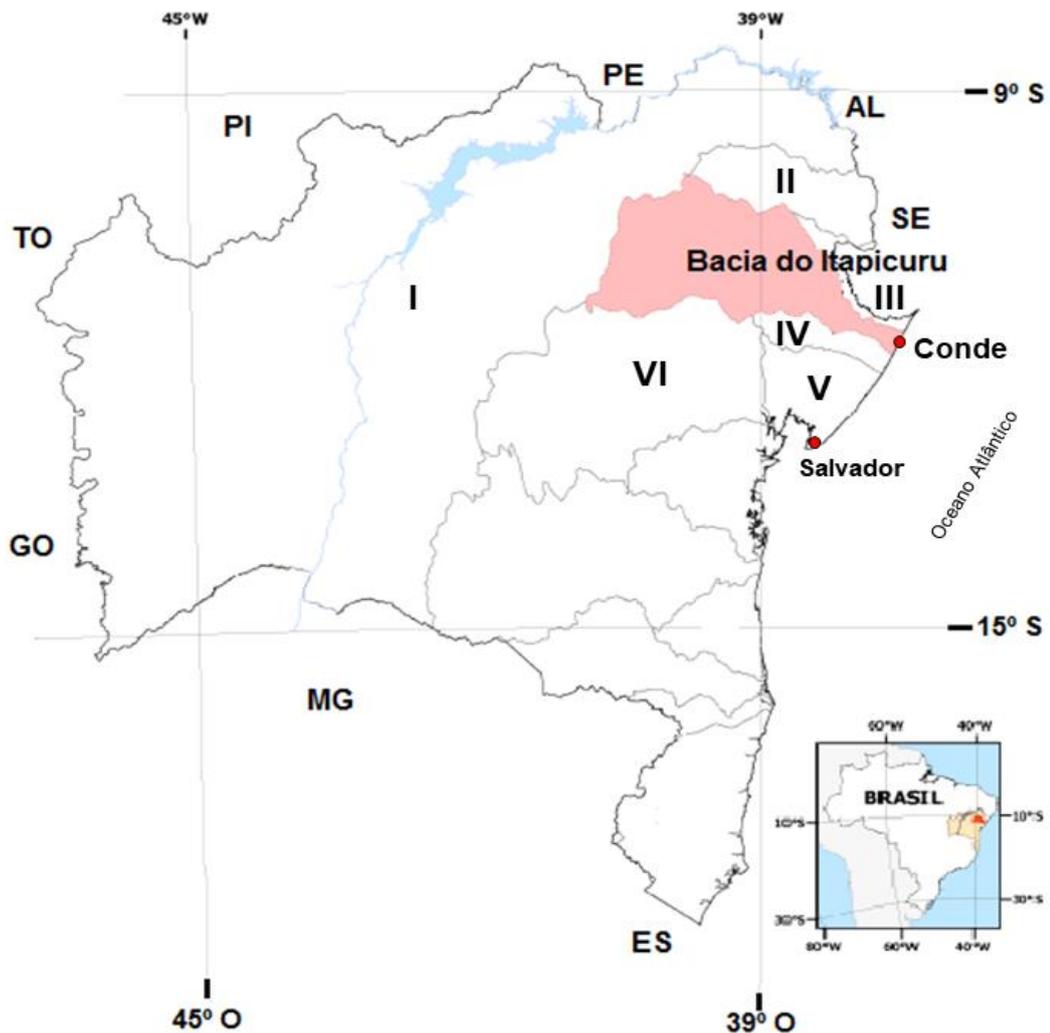
A caracterização temporal da M.O. depositada em sistemas estuarinos permite avaliar as mudanças geocronológicas da descarga de carbono orgânico (JIANG et al., 2009; REMEIKAITĖ-NIKIENĖ et al., 2016; DERRIEN et al., 2017). Essas podem estar associadas às alterações naturais nos processos de deposição e produção primária, bem como às ações antrópicas. Existe estudos de caracterização da matéria orgânica realizados em sistemas estuarinos tropicais (HARJI et al., 2008; COSTA et al., 2011; RANJAN et al., 2011; MAIOLI et al., 2012; SILVA et al., 2012; RANJAN et al., 2015; COSTA et al., 2016; SOUZA et al., 2017). Porém, não se tem conhecimento de trabalhos de pesquisa nessa temática realizados no litoral norte do estado da Bahia.

A bacia hidrográfica do rio Itapicuru localiza-se no norte da Bahia, entre as coordenadas geográficas: 09° 55' e 12° 55' sul e 37° 30' e 40° 50' leste (Figura 1) (RIBEIRO, 2006). Ela é a mais extensa da região, com cerca de 36.440 Km² de área de drenagem (BAHIA, 1995). Seu domínio é inteiramente estadual (INEMA, 2016) e limita-se ao norte pelas bacias dos rios Vaza-Barris e Real; ao sul pelas bacias dos rios Paraguaçu, do Recôncavo Norte e Inhambupe; a oeste pela bacia do rio São Francisco; e a leste pelo oceano Atlântico, onde está localizada sua desembocadura (Figura 1) (ANA, 2001). Segundo o Comitê de Bacias Hidrográficas (CBH) do Brasil, a bacia do Rio Itapicuru abrange 55 municípios baianos com uma população estimada de aproximadamente 1,3 milhões de pessoas (7,57% da população da Bahia) (IBGE, 2015).

As condições climáticas e de vegetação ao longo da bacia hidrográfica do rio Itapicuru são muito variadas. No seu trecho superior, onde nascem seus principais afluentes (Itapicuru-Açu e Itapicuru-Mirim), o clima é subúmido com índices pluviométricos chegando a 900 mm. Nessa região, há ocorrência de uma vegetação formada por florestas estacionais remanescentes e campos rupestres (INEMA, 2016). No trecho central da bacia, que corresponde a cerca de 80% de sua extensão, o clima é semiárido com chuvas anuais inferiores a 700 mm (INEMA, 2016). Neste trecho, o ecossistema predominante é a caatinga,

que é uma vegetação característica deste clima (RIBEIRO, 2006; VIRÃES, 2013; INEMA, 2016). Nestes dois trechos, ocorre o extrativismo mineral em larga escala de ouro, cobre, cromo, manganês, esmeralda, calcário, mármore e granitos, além da agricultura e pecuária extensiva, de grande maioria de subsistência (RIBEIRO, 2006). Essas atividades têm causado o desmatamento da vegetação nativa da região em questão.

Figura 1 - Divisão das principais bacias hidrográficas limítrofes à bacia do rio Itapicuru e a localização geográfica dessa bacia no estado da Bahia



I – Bacia hidrográfica do rio São Francisco; II – Bacia hidrográfica do rio Vaza-Barris; III – Bacia hidrográfica do rio Real; IV – Bacia hidrográfica Inhambupe; V – Bacia hidrográfica do Recôncavo Norte; VI – Bacia hidrográfica do rio Paraguaçu (Modificado de Mestrinho et al., 2006).

No trecho inferior da bacia do rio Itapicuru, o clima é tropical quente úmido e subúmido, com altos índices pluviométricos anuais (entre 1000 mm à 1400 mm) (ESQUEVIEL, 2006; ALVARES et al., 2013; INEMA, 2016). Nesta região, há florestas estacionais decíduais, típicas de Mata Atlântica, com a presença de matas ombrófilas, manguezais e restingas. Essas vegetações estão sendo trocadas por florestas comerciais (RIBEIRO, 2006), como *pinus* e eucaliptos para a indústria madeireira (VIRÃES, 2013), e de coqueiros para comercialização

de água de coco (NORONHA et al., 2003). As principais atividades locais (agricultura familiar, pecuária extensiva e turismo) também têm ocasionado o desmatamento das matas ciliares (NORONHA et al., 2003; RIBEIRO, 2006).

O estuário do rio Itapicuru, localizado na desembocadura da bacia hidrográfica em questão, está inserido na unidade de conservação da Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte da Bahia (APA/LN). Essa foi criada por meio de Decreto Estadual nº 1046/1992. Ela é um instrumento mitigador dos impactos ambientais ocasionados no litoral norte da Bahia pela implantação da BA-099 (Estrada do Coco) e pela sua ampliação (Linha Verde) até a fronteira com o Estado de Sergipe (INEMA, 2017). No estuário do Itapicuru, estão localizadas as unidades ambientais mais frágeis e relevantes do Litoral Norte, como o maior manguezal da APA/LN e suas restingas (CRA, 2005).

A caracterização temporal da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru permite avaliar o impacto do desmatamento e de outras atividades humanas no tipo de M.O. depositada em sistemas estuarinos tropicais.

1.1 MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES

A avaliação geoquímica das possíveis fontes de M.O. em sistemas aquáticos pode ser feita através da avaliação de marcadores orgânicos moleculares (MACKO et al., 1993; BIANCHI; CANUEL, 2011). Esses são compostos que apresentam estabilidade química, são resistentes à biodegradação, têm especificidade de fontes e são lipofílicos (coeficiente de partição octanol-água elevado; VOLKMAN et al., 1992; SAHU e PANDIT, 2003; EGLINTON; EGLINTON, 2008). Uma vez depositados, permanecem nos sedimentos, podendo ser associados a um determinado tipo de evento ou fonte de matéria orgânica. Assim, esses compostos têm sido aplicados na área de geoquímica em estudos paleoambientais (ALBAIGÉS et al., 1984; HU et al., 2009). Dentre os marcadores orgânicos moleculares estudados, podemos citar os *n*-alcanos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, sem ramificação. As principais fontes naturais destes compostos para os ambientes marinhos são as plantas terrestres, as macrófitas e o fitoplâncton (XING et al., 2011; IZART et al., 2012). Esses organismos biossintetizam os *n*-alcanos através da descarboxilação dos ácidos graxos, que têm, predominantemente, número par de átomos de carbono. Assim, os *n*-alcanos produzidos biologicamente apresentam, na maioria das vezes, predominância de cadeias contendo número ímpar de átomos de carbono (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Organismos fitoplanctônicos normalmente sintetizam compostos com cadeias ímpares mais curtas (< *n*-C₁₉), predominando aqueles com 15 e 17 átomos de carbono. As macrófitas, sintetizam preferencialmente *n*-alcanos com 23 e 25 átomos de carbono (FICKEN et al., 2000). As

plantas superiores, com a finalidade de preservar a água nas suas folhas através das ceras epicuticulares, sintetizam preferencialmente *n*-alcanos com cadeias mais longas ($> n\text{-C}_{27}$), principalmente com 29, 31 e 33 átomos de carbono (BRASSEL, 1993). Dentre os *n*-alcanos de origem terrígena, há uma distinção entre aqueles provindos de plantas vasculares, cujo padrão fotossintético é do tipo C_3 (Calvin-Benson), e aqueles produzidos por gramíneas, cujo padrão fotossintético é do tipo C_4 (Hatche-Slack) (ROMMERSKIRCHEN et al., 2006). Enquanto as do tipo C_4 tendem produzir maiores quantidades relativas de $n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{33}$, as do tipo C_3 produzem mais $n\text{-C}_{27}$ e $n\text{-C}_{29}$ (SCHEFUß et al., 2003a). Através das características de distribuição dos compostos, a origem dos *n*-alcanos pode ser facilmente atribuída aplicando-se determinadas razões das concentrações dos compostos encontrados. Estudos ainda demonstraram que estas razões podem identificar se a matéria orgânica presente no sedimento teve como principal fonte as vegetações monocotiledôneas, dicotiledôneas, lenhosa de mangue ou ribeirinha (ALBERGARIA-BARBOSA, 2013), bem como outras.

Os HPAs são compostos que possuem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. As fontes predominantes desses compostos para o ambiente marinho são as atividades antrópicas como queima parcial combustíveis fósseis, derrames acidentais ou crônicos de petróleo e derivados, e descarte de efluentes industriais e domésticos (Colombo et al., 1989; LAW e BISCAYA, 1994). O mecanismo geral da formação desses compostos é dependente da temperatura, sendo que os HPAs formados em temperaturas elevadas são mais estáveis. Assim, a predominância de HPAs de baixo peso molecular são indicativos de introduções de petróleo, enquanto que a presença dos compostos mais pesados pode indicar a introdução via atmosférica dos HPAs de origem pirolítica (ZHANG et al., 2008). As fontes de HPAs também podem ser determinadas através da relação isomérica de alguns compostos como: $[\text{fluoranteno}] / ([\text{fluoranteno}] + [\text{pireno}])$ (Fluo/Fluo+Pyr), $[\text{benzo}[a]\text{antraceno}] / ([\text{benzo}[a]\text{antraceno}] + [\text{criseno}])$ (BaA/BaA+Chr), $[\text{indeno}[123,cd]\text{pireno}] / ([\text{indeno}[123,cd]\text{pireno}] + [\text{benzo}[ghi]\text{perileno}])$ (Inp/Inp+BghiP) (YUNKER et al., 2002).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo é avaliar as mudanças temporais na quantidade e tipo de matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru – BA, através da análise de marcadores orgânicos moleculares (*n*-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)

Os objetivos específicos são:

- avaliar a taxa de sedimentação da área de estudo;
- avaliar as mudanças temporais na distribuição das frações granulométricas sedimentares e de sua influência na quantidade de matéria orgânica depositada;
- indicar as principais fontes (natural e antropogênica) da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru;
- identificar as variações temporais nas fontes de matéria orgânica para a região de estudo, verificando qual a possível influência do desmatamento e demais impactos antrópicos no carbono orgânico depositado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o seguinte estudo, foi coletado um testemunho de sedimento às margens do estuário do rio Itapicuru – Ba, Brasil (latitudes 11° 44' e 11° 49' S e longitudes 37° 30' e 37° 35' O). Após a saída de campo, esse foi armazenado em um *freezer* (-20° C) e transportado ao Laboratório de Geoquímica Marinha (GeoqMar), no Instituto de Geociências (IGeo) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Seu seccionamento foi realizado em intervalos de 2 cm, e as sub-amostras foram acondicionadas em frascos de vidro calcinados (400°C por 4h), sendo posteriormente submetidas à liofilização.

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do IGeo – UFBA. A taxa de sedimentação foi feita através do decaimento radioativo do ^{210}Pb no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE/PE) em Recife, Pernambuco. A análise dos isótopos estáveis foi realizada no Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Física – UFBA. A avaliação dos marcadores orgânicos moleculares foi realizada no GeoqMar (UFBA) em colaboração com o LEPETRO (UFBA).

A presente dissertação está apresentada na forma de artigo científico. Os materiais e métodos específicos de cada análise serão melhor apresentados em seu capítulo correspondente. O título do artigo é:

- Mudança temporal de biomarcadores sedimentares em um estuário tropical preservado (estuário do rio Itapicuru – BA).

A formatação geral dessa dissertação segue as normas estabelecidas pela Resolução do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (Pospetro) de nº 01/2012.

4 MUDANÇA TEMPORAL DE BIOMARCADORES SEDIMENTARES EM UM ESTUÁRIO TROPICAL PRESERVADO

4.1 INTRODUÇÃO

As zonas costeiras são importantes componentes do ciclo global do carbono (BAUER et al., 2013). Cerca de 80% da matéria orgânica global é depositado nessas regiões (TESI et al., 2007). Os sistemas estuarinos atuam neste ciclo como exportadores de materiais para plataforma continental adjacente através da ação das marés e outras correntes (DITTMAR et al., 2001) e retêm estes materiais, acumulando-os nos sedimentos locais (HU et al., 2009).

A matéria orgânica (M.O.) encontrada em sistemas estuarinos é uma mistura complexa de macro e micromoléculas de pesos moleculares (DIETRICH et al., 2013; MCINNIS et al., 2014; DERRIEN et al., 2017). Ela ocorre de quatro formas: dissolvida na água, na forma coloidal, particulada (DERRIEN et al., 2017), e adsorvida em sedimentos (TESI et al., 2007). Suas principais fontes para ambientes costeiros podem ser classificadas como autóctones (derivadas de bactérias e macrófitas marinhas, bem como aquelas provindas da produção fitoplanctônica e algal), alóctones naturais (derivadas de ecossistemas terrestres circundantes, como manguezal adjacente a estuários ou vegetação provinda ao longo do curso de rios) e alóctones antropogênicas (derivado de incêndios de plantações, incineração de resíduos, queima de combustíveis fósseis, petróleo etc.) (JIANG et al., 2009; LEHRBACK et al., 2016; REMEIKAITĖ-NIKIENĖ et al., 2016; DERRIEN et al., 2017).

Os estudos de caracterização da matéria podem ser feitos através de indicadores geoquímicos orgânicos no nível molecular, comumente chamados de marcadores orgânicos moleculares (HARJI et al., 2008; HU et al., 2009; SILVA et al., 2012; RANJAN et al., 2015; SOUZA et al., 2017). Estes compostos têm como característica comum terem estabilidade química, especificidade de fonte, são resistentes à biodegradação e lipofílicos (coeficiente de partição octanol-água elevado) (VOLKMAN et al., 1992; SAHU; PANDIT, 2003; EGLINTON; EGLINTON, 2008). Eles são associados a um determinado tipo de evento ou fonte de matéria orgânica quando depositados e permanecem nos sedimentos. Dentre os marcadores orgânicos moleculares estudados, se pode citar os *n*-alcanos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, sem ramificação. Sua aplicação permite avaliar se a matéria orgânica depositada em um sistema aquático foi produzida por plantas terrígenas (do tipo C₃ e C₄), macrófitas (emersas, flutuantes ou submersas) ou por fitoplâncton (FICKEN et al., 2000; ROMMERSKIRCHEN et al., 2006, SIKES et al., 2009).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis benzênicos condensados de caráter tóxico ao ser humano e demais organismos vivos (SAHU; PANDIT, 2003). A Agência Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) considera o estudo de 16 HPAs prioritários para análises ambientais sendo esses: o naftaleno (Naf), acenaftileno (Ac), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Fluo), pireno (Pyr), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BbK), benzo[a]pireno (BaP), indeno[123,cd]pireno (InP), dibenzo[ah]antraceno (DBA), benzo[ghi]perileno (BghiP) (USEPA, 1993).

O estuário do rio Itapicuru, localizado na região norte de Estado da Bahia (Brasil), sob domínio do município de Conde, está inserido na unidade de conservação da Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte da Bahia (APA/LN), Nordeste do Brasil. Esta foi criada por meio de Decreto Estadual nº 1046/92, como um instrumento mitigador do avanço populacional no litoral norte da Bahia, devido à implantação da BA-099 (Linha Verde), em 1993, e o impacto ambiental nos ecossistemas locais que esta rodovia e urbanização ocasionaria (INEMA, 2017). Neste estuário, estão localizadas as unidades ambientais mais frágeis e relevantes do Litoral Norte, como o maior manguezal da APA/LN e suas restingas (CRA, 2005).

A vegetação característica que ocorre ao longo do estuário do rio Itapicuru é a Mata Atlântica. Apesar de ser considerada bem preservada e desenvolvida, a partir da década de 1970, ela foi substancialmente trocada por florestas comerciais (RIBEIRO, 2006) de *pinus* e eucaliptos para produção de celulose e carvão vegetal (VIRÃES, 2013) e pela agropecuária (NORONHA et al., 2003). Ocorre também a troca da Mata Atlântica pelo cultivo de coqueiros para comercialização de água de coco. O município de Conde, localizado ao lado do estuário do rio Itapicuru, é um dos principais produtores de coco do Brasil (NORONHA et al., 2003). Atividades locais, como agricultura familiar, pesca, pecuária extensiva e turismo, também ocasionaram o desmatamento de matas ciliares na região (RIBEIRO, 2006).

Além dessas atividades, há pressões causadas pela implantação do Polo Petroquímico de Camaçari- BA e pela construção da rodovia BA-099 (Linha Verde), na década de 1970, que valorizou o litoral norte deste estado. Quando implantadas, o litoral norte, incluindo a cidade de Conde, começou a sofrer um processo de especulação imobiliária, com apropriação, concentração e valorização do espaço (MURICY, 2010). Outros conflitos ambientais que o litoral norte da Bahia sofre são: ocupação desordenada do solo, falta de saneamento básico, impactos ambientais causados por áreas de plantação de *pinus* e eucalipto, intensificação indiscriminada da pecuária, pesca predatória e degradação dos manguezais e o turismo predatório nos distritos litorâneos (INEMA, 2017). Todas estas

atividades conjuntas têm levado a uma eliminação da cobertura vegetal típica da região e a uma contaminação local (SILVA, 2009).

O principal objetivo deste estudo foi avaliar as mudanças temporais da matéria orgânica depositada no estuário do rio Itapicuru, através dos biomarcadores sedimentares (*n*-alcanos e HPAs) e dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, e através das razões diagnósticas dos compostos analisados, estabelecer suas principais fontes.

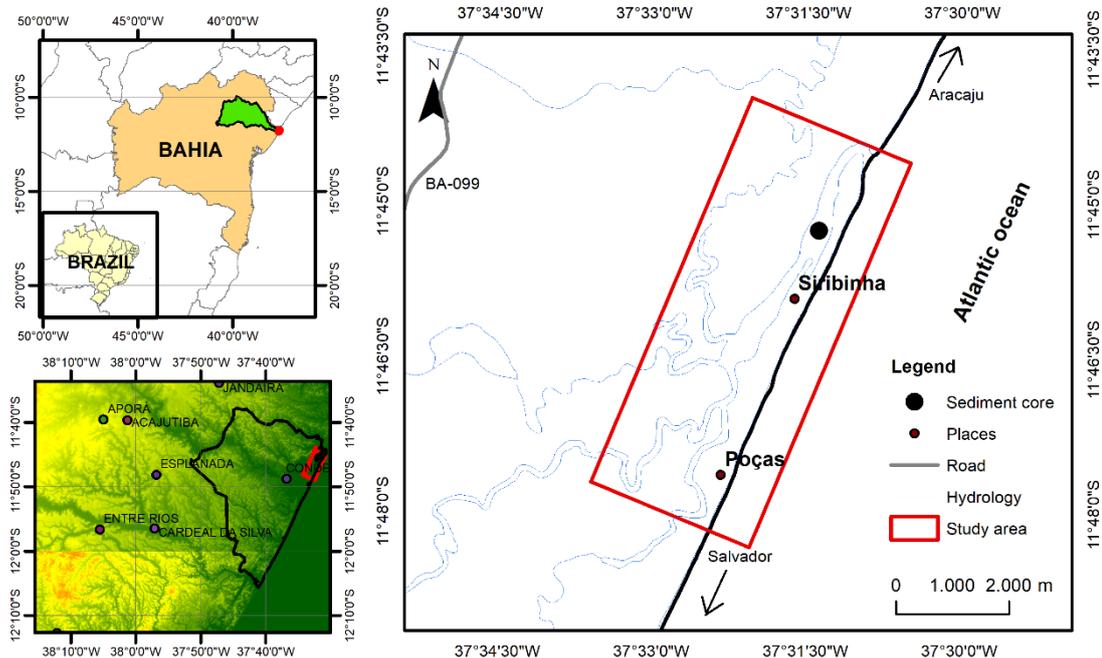
4.2 ÁREA DE ESTUDO

O estuário do rio Itapicuru localiza-se entre as latitudes 11° 44' e 11° 49' sul e as longitudes 37° 30' e 37° 35' oeste (Figura 2). Esta região está sob domínio municipal da cidade de Conde, Litoral Norte do Estado da Bahia, a cerca de 180 Km de Salvador, Nordeste do Brasil.

Geologicamente, a região costeira que inclui a bacia hidrográfica do rio Itapicuru é dominada por eventos do período Terciário, com sedimentos pliocênicos da Formação Barreiras, correspondentes aos tabuleiros costeiros, de idade Miocênica (BITTENCOURT et al., 2010). Há ocorrência de uma planície quaternária estreita, com médias entre 1 a 2 Km de largura, com maiores extensões nas desembocaduras fluviais. Esta região sofre ação direta das oscilações do nível relativo do mar. Os sedimentos do período Quaternário são de origem continental e marinha. Os depósitos continentais são de leques aluviais pleistocênicos, eólicos (dunas), fluviais e de zonas úmidas de água doce. Já os depósitos marinhos são resultados da ação de ondas, correntes marinhas e marés em unidades de terraços marinhos pleistocênicos, recifes de corais e algas, arenitos de praia e manguezais (ESQUEVIEL, 2006; BITTENCOURT et al., 2010).

Segundo Farias (2014), na zona mais externa do estuário do rio Itapicuru, os sedimentos do estuário costumam ser arenosos com baixa concentração de lama. Isto se dá devido à erosão de um sistema de dunas que se encontra na região ao longo do canal. Na sua zona central, há predominância de areia fina com pontuais ocorrências de silte grosso. Nesta região, o canal é alargado se comparado à zona externa. Estas características estão associadas à diminuição de energia do local, devido ao decréscimo da ação de correntes. Já na zona interna do estuário, o padrão textural volta a ser grosso, sendo a descarga fluvial que influencia no processo de transporte e na sedimentação. Nesta zona, há contribuição de rios tributários menores, contribuindo assim nas correntes fluviais.

Figura 2 - Localização geográfica do estuário do rio Itapicuru (Litoral Norte do Estado da Bahia) e do testemunho coletado no presente estudo



Elaboração: o autor, 2018.

O estuário do Itapicuru é relativamente raso com uma profundidade média de 4 metros e uma taxa média de sedimentação de $5,4 \text{ mm ano}^{-1}$ (FARIAS, 2014). A descarga fluvial média do rio Itapicuru é de $40,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (LIMA, 2007).

O regime de maré no estuário do rio Itapicuru é semidiurna, do tipo mesomarés, com amplitude máxima entre 2,0 e 2,5 metros (BITTENCOURT et al., 2010; MINERVINO NETTO, 2017). A ação das ondas provenientes do sudeste e sul-sudeste, seguida das marés, são os principais agentes hidrodinâmicos o Litoral Norte (CRA, 2003; DOMINGUEZ et al., 1996). Assim, esse é o principal agente controlador da distribuição sedimentar no canal estuarino e, por sua vez, da tendência de deriva litorânea local para nordeste (CRA, 2003; FARIAS, 2014; CORREIA, 2017).

O município de Conde, região litorânea do rio Itapicuru, é composto por vegetação praial, zonas úmidas, manguezal, bem como a restinga em moitas e matas de restinga, sendo essas duas últimas as predominantes (MENEZES et al., 2009). As temperaturas médias para a região são elevadas (entre 24° e 26°C), com amplitudes térmicas variando entre 3° e 6°C , e altos índices pluviométricos anuais (entre 1000 mm à 1400 mm; ESQUEVIEL, 2006; ALVARES et al., 2013; INEMA, 2016).

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse item serão destacadas as metodologias empregadas nas etapas de campo e laboratório e as estatísticas empregadas.

4.3.1 Amostragem

Em janeiro de 2017, um testemunho de sedimento foi coletado ao longo da margem do estuário do rio Itapicuru (BA) nas coordenadas 11°45'16" S e 37°31'17" O (Figura 2). O testemunho foi mantido à -20°C e posteriormente seccionado em intervalos de 2 cm. As sub-amostras foram acondicionadas em fracos de vidro calcinados (400°C por 4h) e submetidas à liofilização. Todo material utilizado em campo e no seccionamento do testemunho foi descontaminado para análise dos componentes orgânicos.

4.3.2 Taxa de Sedimentação

Em recipientes de polietileno, pesou-se (balança analítica) aproximadamente 5,0 g de sedimento de cada sub-amostra. Adicionou-se cerca de 1,0 g de cloridato de hidroxalmina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$), 1 mL de carreador de chumbo (chumbo metálico + HNO_3 20 mg mL^{-1}) e 100 mL de ácido bromídrico (HBr) 0,5 M. Esta composição foi posta em mesa agitadora por 12 horas. Após este procedimento, houve filtração, utilizando filtro de papel de celulose (0,45 μm), sendo a solução transferida para outros recipientes de polietileno. Em seguida, foi feita a percolação da mistura filtrada através de uma coluna de troca iônica contendo uma resina (resina DOWEX 1x8 clorídrica 50-100 mesh básica) e lã de vidro, onde o chumbo retido foi extraído com 100 mL de ácido nítrico (HNO_3) a 1 mol L^{-1} . Esta solução foi transferida para um béquer, aquecida em chapa aquecedora à 200°C, até quase secura do componente, sendo avolumada a aproximadamente 50 mL com água destilada. O pH das soluções foi ajustado à 4,5 – 5,5 utilizando o acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$) a 40% e o vermelho de metila como indicador. Seguindo a análise, as soluções foram levadas para a placa aquecedora à 200°C até sua ebulição, onde foi adicionado cerca de 2 mL de cromato de sódio (Na_2CrO_4) à 30% para a precipitação do chumbo. Após resfriamento, o precipitado foi filtrado utilizando filtro de papel de celulose (0,45 μm) previamente pesado em balança analítica. Após a filtração, estes filtros foram secos em estufa à 80°C e pesados novamente em balança analítica para determinação do rendimento químico. Os filtros, então, foram cobertos com papel adesivo transparente. Após dez dias deste invólucro, tempo necessário para que ocorra o equilíbrio dos elementos químicos ^{210}Pb e ^{210}Bi , os filtros foram levados ao Detector Proporcional de Fluxo Gasoso (marca Canberra modelo S5 XLB), equipamento para medida de partículas alfa (α) e beta (β). O modelo de Concentração Inicial Constante (modelo-CIC), utilizado pela

instituição de análise, foi aplicado para a determinação da idade dos sedimentos dos testemunhos.

4.3.3 Análise granulométrica

Pesou-se aproximadamente 1,0 g de cada sub-amostra em balança semianalíticas. Esta alíquota foi peneirada em uma peneira de 425 μm para separação da areia grossa (2 – 0,5 mm). O que ficou retido foi pesado e registrado. As amostras residuais foram transferidas para tubos de vidro. Adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado às amostras para digestão da matéria orgânica, sendo elas levadas a um bloco digestor à aproximadamente 112°C. Após o aquecimento no bloco digestor, as amostras foram transferidas para tubos Falcon (50 mL) juntamente com solução dispersante de hexametáfosfato de sódio ($(\text{NaPO}_3)_6$) a 0,1 M, as quais foram agitadas por 4 horas em mesa agitadora.

A quantificação das partículas das amostras de sedimentos foi realizada em analisador de partículas com difração a *laser* (modelo Cilas 1064) na faixa granulométrica de 0,004 – 0,5 mm, correspondendo as frações areia média (0,5 – 0,25 mm), areia fina (0,25 – 0,13 mm), areia muito fina (0,13 – 0,063 mm), silte (0,063 – 0,004 mm) e argila (> 0,004 mm).

4.3.4 Análise elementar e isotópica

Para analisar o COT e o $\delta^{13}\text{C}$, alíquotas de sedimento liofilizadas foram descarbonatas. Para isso, uma pequena quantidade (± 2 g) da amostra de sedimento foi homogeneizada e macerada em almofariz de ágata. Cerca de 0,5 g desta alíquota foi pesada em balança analítica e transferida para em tubos *Falcon* (15 mL) com tampa, sendo homogeneizada com 10 mL de ácido clorídrico (HCl , 1 mol L^{-1}), permanecendo em repouso por, pelo menos, 12 h. Após esse procedimento, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por cinco minutos, para a retirada do sobrenadante. Esse processo de acidificação das amostras foi repetido três vezes para total eliminação do CaCO_3 . Posteriormente, foi adicionado 10 mL de água destilada às amostras, que foram novamente centrifugadas por cinco minutos à 3000 rpm. O sobrenadante foi descartado, permanecendo somente o sedimento. Esse procedimento de lavagem foi repetido três vezes para total eliminação do HCl . As amostras foram secas em estufa a temperaturas entre 45° - 50° C.

Entre 10 e 15 mg de cada amostra de sedimento (descarbonatada para análise de COT e $\delta^{13}\text{C}$ e sem descarbonatar para NT e do $\delta^{15}\text{N}$) foram pesados em balança analítica e acondicionados em cartuchos de estanho (5 por 8 mm). Estas alíquotas foram submetidas a análise elementar e isotópica em um analisador elementar acoplado a um detector de

espectrometria de massa de razão isotópica (EA-IRMS) (modelo *Costech Instruments Elemental System* e *Thermo Finnigan Delta Plus*, respectivamente). A cada quatro amostras analisadas foram feitas duplicatas para avaliar a repetibilidade.

Os materiais de referência para as análises isotópicas do COT e do NT foram dois padrões certificados pela *United State Geological Survey (USGS)*: USGS-40 (ácido L-glutâmico: $\delta^{13}\text{C} = -26,39\text{‰}$ vs Pee Dee Belemnite - PDB; $\delta^{15}\text{N} = -4,52\text{‰}$ vs ar) e USGS-41 (ácido L-glutâmico enriquecido em ^{13}C e ^{15}N : $\delta^{13}\text{C} = +37,63\text{‰}$ vs Pee Dee Belemnite - PDB; $\delta^{15}\text{N} = +47,57\text{‰}$ vs ar).

4.3.5 Análise dos marcadores orgânicos moleculares

Toda vidraria utilizada na análise foi descontaminada através de calcinação (400°C , 4 horas, vidraria não volumétrica) ou enxague com solventes orgânicos (vidraria volumétrica). Os solventes utilizados para esta análise foram: o *n*-hexano (HEX) e o diclorometano (DCM) grau resíduo/pesticida. A sílica e o sulfato de sódio foram calcinados a 400°C por 4 horas em mufla para eliminação de possíveis interferentes orgânicos. Antes da análise, a sílica e o sulfato de sódio foram ativados em estufa a 150°C e resfriados em dessecador.

A extração ocorreu em 10 g de cada amostra, pesados em balança analítica, adicionado os padrões internos para análise dos *n*-alcanos (1-eicoseno, 1-hexadeceno; $10\ \mu\text{L}$; $100\ \mu\text{g mL}^{-1}$) e dos HPAs (p-terphenyl-d14; $20\ \mu\text{L}$; $2000\ \mu\text{g L}^{-1}$). Adicionou-se às amostras 25 mL da mistura HEX:DCM (1:1, v/v), levando-as a um ultrassom, onde permaneceram por 15 minutos (50°C , 35 Hz), seguindo de 10 minutos de resfriamento. Após este procedimento, as amostras foram filtradas em coluna de vidro (preenchida com sulfato de sódio e algodão) e transferidas para balões de vidro, sendo adicionados fios de cobre ativados para remoção do enxofre elementar presente nas amostras. O procedimento de extração em ultrassom, a partir da adição da mistura HEX:DCM, foi repetido três vezes.

Ao final deste procedimento, as amostras foram pré-concentradas em um evaporador rotativo à vácuo, até aproximadamente 1 mL e transferidas para *vials*, sendo então concentradas para $500\ \mu\text{L}$ através do fluxo de N_2 . A partir disso, as amostras foram levadas para determinação dos HPAs em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) (modelo *Agilent Technologies 7890B* e *Agilent Technologies 5977A*, respectivamente) sob o modo *Singular Ion Monitoring (SIM)* (Apêndices, Tabela 6). Utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-5MS, $30\text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0,25\ \mu\text{m}$ de espessura do filme). A temperatura inicial do forno foi de 100°C , com posterior aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200°C , permanecendo por 1,5 minuto, seguido por $25^\circ\text{C min}^{-1}$ até 250°C mantido por 2 minutos, ao fim 5°C min^{-1} até atingir 300°C . A temperatura da fonte de íons foi de 230°C e do quadrupolo 150°C . Utilizou-se Hélio de alto grau de pureza como gás de arraste a uma taxa

de fluxo de 1 mL min⁻¹. A calibração interna do equipamento, para quantificação dos HPAs, foi obtida através de cinco pontos com uma mistura dos 16 HPAs prioritários com concentrações variando entre 10 e 200 µg L⁻¹. O coeficiente de correlação aceito para essas curvas foi de 0,99. A taxa de recuperação do *surrogate* nas amostras variaram entre 60% a 150% (Apêndices, Tabela 5).

Após a determinação dos HPAs, as amostras extraídas voltaram ao laboratório e foram submetidas a um processo de *clean-up* em uma coluna de vidro contendo 3 g de sílica 100% ativada e uma pequena alíquota de sulfato de sódio. Foi utilizado 10mL de HEX como fase móvel. A solução final foi pré-concentrada no evaporador rotativo à vácuo até um volume próximo à 200 µL e transferidas para *microvials*. As amostras foram concentradas para 100 µL com fluxo de N₂. A cada 10 amostras, foi realizado a análise de um branco (i.e., 10 g de Na₂SO₄ calcinado).

Os *n*-alcanos presentes nas soluções finais foram identificados e quantificados através de um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chamas (GC-FID) (modelo *Agilent Technologies 7890B*). Utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-1, 15 m x 250 µm x 0.25 µm de espessura do filme) para separação dos compostos. A temperatura do sistema de injeção foi programada para 300° C. A temperatura inicial do forno foi de 40° C, com posterior aquecimento de 10° C min⁻¹ até 300° C, permanecendo por 12 minutos. Utilizou-se Hidrogênio de alto grau de pureza (99,999%) como gás de arraste a uma taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹. Os compostos quantificados foram aqueles que continham de 15 a 35 átomos de carbono na cadeia (*n*-C₁₅ a *n*-C₃₅) (Apêndices, Tabela 4). A calibração interna do equipamento, foi obtida através da injeção de padrão de *n*-alcanos (*n*-C₈ a *n*-C₄₀) com concentrações de 5, 10, 20, 50 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de correlação linear de Pearson desta curva de calibração foi superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados. A concentração final do analito foi calculada com base no volume final de extrato e na massa de sedimento seca. O resultado final foi reportado em ng g⁻¹ de sedimento seco (p.s.) e esteve entre 85 e 145% em todas as amostras (Apêndices, Tabela 3).

A determinação do limite de detecção do método (LDM) foi obtida a partir da análise de sete replicatas de sulfato de sódio fortificadas com uma solução padrão contendo *n*-alcanos (*n*-C₈ a *n*-C₄₀). O LDM foi calculado como três vezes (3x) o desvio padrão da média dessas análises (Apêndices, Tabela 3).

Para avaliar a exatidão do método, quantificou-se uma matriz fortificada. Para isto, adicionou-se 20 µL de um padrão de *n*-alcanos a uma concentração de 50 µg mL⁻¹ em uma amostra sedimentar. Essa amostra foi submetida a todo método acima descrito. Cerca de 74% dos analitos estiveram na faixa de recuperação de 50% a 122% (Apêndices, Tabela 3). A cada quatro amostras analisadas foram feitas duplicatas para avaliar

a repetibilidade, onde 80% dos compostos apresentaram variações entre 53 e 99% (Apêndices, Tabela 3).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse item serão destacados os resultados obtidos para cada análise. Estes foram discutidos com base nas referências utilizadas.

4.4.1 Taxa de sedimentação e análise granulométrica

Baseando-se na datação feita através do ^{210}Pb , a taxa de sedimentação do testemunho analisado foi $0,54 \pm 0,05 \text{ cm ano}^{-1}$. Esse valor coincide com o encontrado por Farias (2014), que também verificou a taxa de sedimentação do estuário em questão. A partir da taxa de sedimentação encontrada, foi possível calcular a idade do testemunho. Seu período de abrangência foi de 1907 (base) até 2017 (topo). O erro no cálculo da idade do testemunho foi de aproximadamente 0,4 anos para todas as camadas.

A fração arenosa foi predominante ao longo de todo o testemunho, com valores variando de 77,4 a 93,6% (Tabela 1). Isso já foi encontrado para o estuário do rio Itapicuru (SILVA, 2009; FARIAS, 2014; SANTANA, 2018) e ocorre devido às características do estuário em questão e a localização do ponto de coleta. A região mais externa do estuário está próxima a um sistema de dunas. Além disso, ele é dominado por ondas e marés, influenciando na hidrodinâmica, que é a principal controladora da distribuição sedimentar no canal estuarino (SHEPARD, 1954; PEJRUP, 1988; FARIAS, 2014). Locais com maior hidrodinâmica tendem a possuir uma maior proporção de areia (FLEMMING, 2000).

Na Figura 3, pode-se observar que houve um aumento do conteúdo de areia e lama ao longo do tempo para a região amostrada. O ponto de coleta está localizado ao sul da foz do rio Itapicuru. Almeida et al. (2003) classificou esta área como depósitos flúvio-marinhos, onde há oscilações de maré, com baixa energia e deposição de sedimento lamoso apesar da maior concentração da fração arenosa provindo do cordão de dunas. As mudanças observadas podem ter ocorrido conforme o aumento da ação humana para região da bacia hidrográfica do rio Itapicuru e em seu estuário. Segundo Almeida et al. (2003) há uma aceleração da erosão dos sedimentos do Grupo Barreiras e dos Leques Aluviais em locais onde a ação antrópica esteve presente (i.e., estradas vicinais, cortes de estrada da Linha Verde, aterros, jazidas abandonadas e áreas desmatadas). Além disso, houve na região da localidade de Siribinha (Conde – BA), processos de ocupação desordenada do solo, perda de vegetação local por extrativismo vegetal, densa atividade agropecuária e processos de assoreamento que podem também estar associados às mudanças observadas (ALMEIDA et al., 2003; MENEZES et al., 2009). Noronha et al. (2003) verificaram que, tanto na localidade de Poças

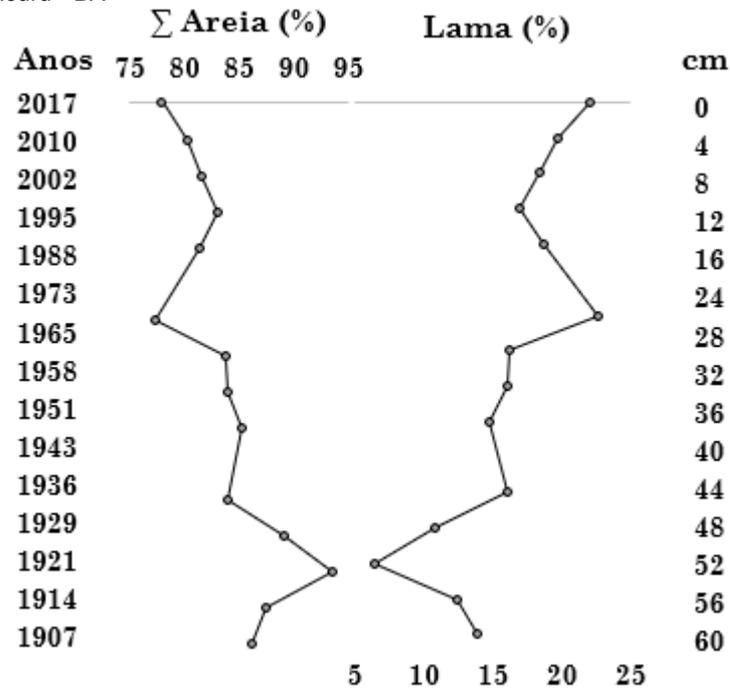
Tabela 1- Altura da camada sedimentar no testemunho coletado (cm), idade (anos), conteúdo de areia (%), conteúdo de lama (silte e argila, %), concentração do carbono orgânico total (COT, %), concentração do nitrogênio total (NT, %), razão entre o COT e o NT (razão C/N), somatório dos n-alcenos totais (AlcTot, ng g⁻¹), somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs totais, ng g⁻¹), somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos leves (HPAs leves, ng g⁻¹), somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pesados (HPAs pesados, ng g⁻¹), razões isotópicas do carbono orgânico total ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) e do nitrogênio total ($\delta^{15}\text{N}$, ‰), e seus respectivos valores mínimo (Mín.), máximo (Máx.), médio (Méd.) e desvio padrão (Des.Pd.) encontrados nas sub-amostras avaliadas no testemunho coletado às margens do estuário do rio Itapicuru- BA

Altura (cm)	Idade (anos)	Areia (%)	Lama (%)	COT (%)	NT (%)	Razão C/N	AlcTot	HPAs totais	HPAs leves	HPAs pesados	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
0	2017	78,0	22,0	2,39	0,11	22,8	7384	41,7	10,2	31,5	-28,1	1,87
4	2010	80,3	19,7	2,32	0,13	18,2	5363	43,1	17,7	25,5	-26,8	0,35
8	2002	81,6	18,4	1,92	0,11	18,0	4012	32,9	13,0	19,9	-26,6	-0,54
12	1995	83,0	17,0	1,66	0,11	15,0	4091	3,35	1,48	1,87	-26,9	-1,36
16	1988	81,4	18,6	2,14	0,12	18,3	3808	29,8	8,2	21,6	-25,8	0,97
24	1973	77,4	22,7	2,51	0,13	19,1	4136	36,5	13,1	23,5	-25,2	0,75
28	1965	83,8	16,2	2,35	0,12	18,8	3594	30,8	8,44	22,4	-24,8	-0,30
32	1958	84,0	16,0	2,10	0,11	18,5	3329	4,81	3,13	1,68	-24,3	-0,87
36	1951	85,2	14,8	2,13	0,11	19,4	2751	14,3	6,51	7,81	-24,9	0,06
40	1943	n.a.	n.a.	1,70	0,09	19,1	2127	7,88	6,12	1,76	-25,1	0,27
44	1936	84,0	16,0	2,05	0,11	19,2	1331	3,33	1,80	1,53	-26,6	-1,11
48	1929	89,2	10,8	1,40	0,09	15,5	1516	1,98	1,47	0,51	-27,8	-0,73
52	1921	93,6	6,44	0,65	0,07	9,02	1582	2,35	1,19	1,17	-28,2	-6,23
56	1914	87,6	12,4	1,09	0,08	13,9	1922	2,39	1,94	0,45	-28,8	-1,55
60	1907	86,1	13,9	1,18	0,08	15,6	2030	8,78	5,76	3,02	-28,5	0,32
Mín.	-	77,4	6,44	0,65	0,07	9,02	1331	1,98	1,19	0,45	-28,8	-6,23
Máx.	-	93,6	22,7	2,51	0,13	22,8	7384	43,1	17,7	31,5	-24,3	1,87
Méd.	-	83,9	16,1	1,84	0,10	17,4	3486	18,8	7,07	11,8	-26,6	-0,54
Des.Pd.	-	4,34	4,34	0,55	0,02	3,18	1825	15,6	5,02	11,2	1,48	1,83

n.a. = não avaliado

quanto em Siribinha, há cortes periódicos da vegetação de manguezal. Nesse segundo povoado (Siribinha), as extensões do desmatamento chegam a atingir uma área de 2 Km². Além disso, os fenômenos de *El Niño*, de ventos alísios e períodos de seca, atuam como fatores secundários que também influenciam nesta região.

Figura 3 - Variação das porcentagens do teor de areia e lama encontradas no testemunho coletado às margens do estuário do rio Itapicuru - BA



Elaboração: o autor, 2018.

4.4.2 Análise Quantitativa da Matéria Orgânica Depositada

Na Tabela 1, estão apresentados os valores de COT (%), NT (%), AlcTot (somatório dos *n*-alcanos totais) e HPAs Totais (somatório dos valores dos 16 HPAs prioritários) encontrados para as sub-amostras avaliadas no testemunho coletado. As concentrações variaram de 0,65 a 2,51%, de 0,07 a 0,13%, de 1.331 a 7.384 ng g⁻¹ (p.s.) e de 1,98 a 43,1 ng g⁻¹ (p.s.) respectivamente. As concentrações de COT e de AlcTot deste estudo estão na mesma ordem de grandeza que aquelas encontradas em estudos de outros ambientes costeiros tropicais (HARJI et al., 2008; SILVA et al., 2012; MAIOLI et al., 2012; ALBERGARIA-BARBOSA, 2013; ABREU-MOTA et al., 2014; RANJAN et al., 2015; MARTINS et al., 2015). Já para as concentrações de HPAs encontradas no presente estudo, segundo Baumard et al. (1998), elas são consideradas de baixa contaminação, pois estão entre os valores de 0 a 100 ng g⁻¹, e estão próximas àquelas observadas por Fang et al. (2007), Martins et al. (2010) e Abreu-Mota et al. (2014) para regiões de baixas concentrações de HPAs.

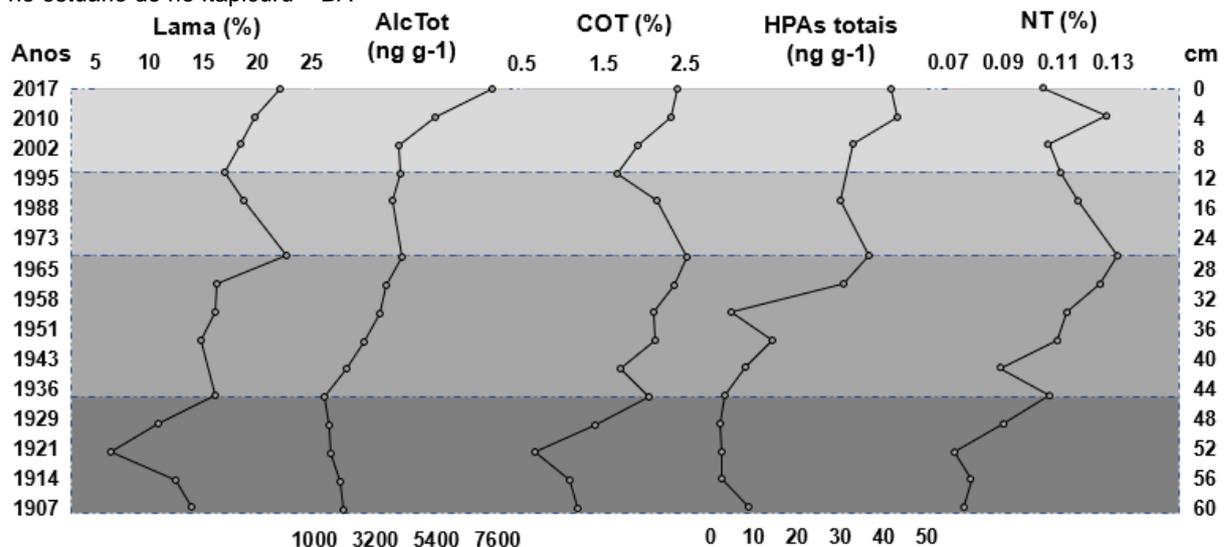
Houve correlação positiva significativa entre a porcentagem da fração lamosa e as concentrações de COT ($r= 0,81$, $p< 0,0002$), NT ($r= 0,70$, $p< 0,004$), AlcTot ($r= 0,88$, $p< 0,001$) e HPAs Totais ($r= 0,84$, $p< 0,0001$). Essa relação se dá porque quanto mais fino o sedimento, maior é a sua superfície de contato e sua capacidade de troca catiônica (RAMASWAMY et al., 2008). Isso melhora a capacidade de a matriz sedimentar adsorver a matéria orgânica. Assim, a variação nas concentrações do COT, NT, AlcTot e HPAs totais tendem a seguir as mudanças na porcentagem de sedimento fino ao longo do testemunho. Na Figura 4 tem-se os perfis encontrados para essas cinco variáveis.

Houve, também, uma correlação positiva significativa entre a porcentagem de COT e as as concentrações de AlcTot ($r= 0,70$, $p< 0,003$) e HPAs Totais ($r= 0,83$, $p< 0,0002$). Isto é normalmente encontrado em estudos ambientais (OROS e ROSS, 2004; FANG et al. 2007; PIETCZSH et al., 2010; NILSEN et al., 2015).

Foi observado também uma correlação positiva significativa entre o COT e o NT ($r= 0,81$, $p< 0,0002$). Isto é um indicativo de que não há influência de nitrogênio inorgânico nos valores de NT encontrados, e assim, poderá ser aplicado a razão entre as concentrações destas variáveis para classificação da M.O. depositada (RUTTENBERG e GOÑI, 1997).

Através dos perfis apresentados na Figura 4, pode-se observar que, assim como para o teor de lama, as concentrações de COT, NT, AlcTot e HPAs totais tendem a aumentar ao longo do tempo.

Figura 4 - Perfil vertical dos teores de lama (%), do conteúdo de n-alcanos totais (AlcTot, ng g⁻¹ em peso seco), do conteúdo de carbono orgânico total (COT, %) e do conteúdo de nitrogênio total (NT, %) do testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru – BA



Elaboração: o autor, 2018.

Observa-se que houve quatro períodos distintos de deposição no testemunho estudado. Da base (1907) a 44 cm (1936), o sedimento apresentou os menores teores de lama, as concentrações de AlcTot tenderam a uma pequena diminuição (de 2030 a 1331 ng g⁻¹ p.s.) e

as concentrações de HPAs totais se mantiveram constantes. Já os teores de COT e NT seguiram a mesma tendência de porcentagem do sedimento fino. Durante este período, não havia um grande desenvolvimento urbano no entorno da bacia hidrográfica do rio Itapicuru, tampouco na região do estuário. As mudanças observadas devem ter sido ocasionadas por fenômenos naturais. Rasmusson e Carpenter (1983) observaram a ocorrência do fenômeno climático *El Niño* entre os anos de 1905 e 1932, oscilando de incidências de efeito moderado e forte. Historicamente, a região Nordeste do Brasil sempre sofreu por causa de grandes secas e enchentes. Segundo Marengo (2007), de 1907 a 1936, foram seis incidências de seca no Nordeste brasileiro, coincidentes com os anos de *El Niño*. Este fenômeno interfere nas características de ventos, temperaturas e taxa pluviométrica. Em períodos de seca, há um menor aporte sedimentar para o estuário, diminuindo, assim, a quantidade do teor de lama e de M.O. depositada. Isso se dá devido às características dinâmicas de remobilização e sedimentação, onde as variações das concentrações de sedimentos em suspensão seguem, de forma geral, as variações da descarga fluvial.

A partir de 44 cm (1936) até 24 cm (1973), houve um pequeno aumento das concentrações de AlcTot (de 1331 a 4136 ng g⁻¹ p.s.) e de HPAs totais (3,33 a 36,5 ng g⁻¹ p.s.), enquanto que o COT, NT e o teor de lama se mantiveram relativamente constante ao longo do tempo, tendo um aumento próximo do ano de 1973. No início dos anos 70, já se iniciava na região do Litoral Norte baiano o incentivo ao reflorestamento e ao processo de ocupação (NORONHA et al., 2003). Isso pode explicar a variação na camada de 24 cm (1973). Com essas práticas, há uma declividade da cobertura vegetal e denudação de sedimentos finos, disponibilizando-os. Esses acabam sendo depositados nos sistemas adjacentes.

De 24 cm (1973) até 12 cm (1995), pode-se verificar oscilações das concentrações de todas as variáveis. A partir dos anos 70, houve o estímulo do plantio de *pinus* e eucalipto para a indústria de celulose na região de estudo. Esse foi um dos grandes responsáveis pela perda da biodiversidade local (NORONHA et al., 2003), podendo interferir na mudança das concentrações das variáveis analisadas. Além disso, na década de 70 houve o processo de ocupação e retirada da cobertura vegetal das restingas, através da implantação de loteamentos na região (NORONHA et al., 2003). Isso pode ocasionar mudanças no aporte sedimentar e da quantidade de M.O. para região.

A partir de 1995 até o topo (2017), houve um aumento das concentrações do teor de lama, de COT, AlcTot e HPAs totais no testemunho. A data se aproxima da época da ampliação da rodovia BA-099 (Linha Verde) em 1993, que corta o Litoral Norte baiano até a divisa com o estado de Sergipe, uma das principais intervenções antrópicas para a região. Com a construção dessa estrada, houve um aumento erosivo dos sedimentos juntamente com a retirada da cobertura vegetal, associados à ação pluvial (ALMEIDA et al., 2003). Além disso, com a implantação da rodovia, houve maior fluxo de automóveis, urbanização e valorização

do espaço. Atualmente, sabe-se que a área de estudo é uma região de atividades de pesca, com uso de embarcações movidas à motor diesel, turismo, efluentes urbanos e também emissões veiculares (NORONHA et al., 2003).

Como um instrumento mitigador do avanço populacional para a região, o Governo Estadual criou a Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte (APA/LN) pelo decreto Estadual nº 1046/1992.

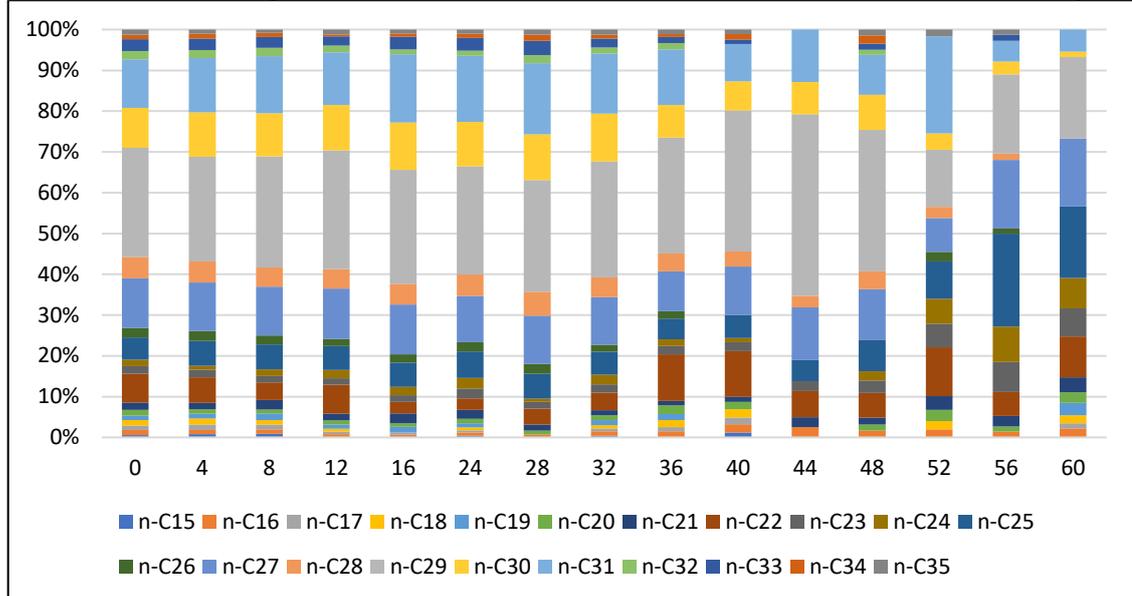
4.4.3 Análise Qualitativa da Matéria Orgânica Depositada

Uma vez que houve correlação significativa entre o COT e o NT ($r = 0,81$, $p < 0,0002$), é possível aplicar a razão entre as concentrações encontradas para ambas variáveis (COT/NT). Os valores encontrados para essa razão podem ser usados para verificar a origem da M.O. depositada (marinha ou terrestre) (MEYERS, 1997; GAO et al., 2012; GIREESHKUMAR et al., 2013). Valores acima de 20 são considerados típicos para M.O. terrígena e entre 4,0 e 7,0, de organismos planctônicos (MULLER; MATHESIUS, 1999). Isso se dá porque plantas terrígenas são compostas predominantemente de lignina e celulose, portanto têm baixo teor de nitrogênio (LAMB et al., 2006). Na outra mão, as algas marinhas possuem proteínas ricas em nitrogênio (BIANCHI e CANUEL, 2011). Para o presente estudo, somente a amostra em 52 cm (1921) apresentou valores típicos de matéria orgânica marinha (9,02; Tabela 1). A amostra de topo (0 cm, 2017) apresentou valores típicos de M.O. terrígena (22,8; Tabela 1). As demais amostras obtiveram resultados de COT/NT variando entre 13,9 e 19,4 (Tabela 1), mostrando uma mistura de ambas as fontes (STEIN, 1991).

Valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ variaram de -28,8 a -24,3‰ e de -6,23 a 1,83‰, respectivamente. Esses valores são típicos de plantas terrígenas com padrão fotossintético do tipo C_3 (Calvin-Benson). A região de estudo está envolta por uma Mata Atlântica bem desenvolvida com a presença de vegetação de mata ciliar e de mangue. A *Rhizophora mangle* e a *Laguncularia racemosa* são as espécies dominantes no mangue adjacente ao estuário em questão. Já as espécies da família *Polygonaceae* e *Myrtaceae* dominam a vegetação de Mata Atlântica da região (MENEZES et al., 2009). Todas elas são vegetações com padrão fotossintético do tipo C_3 .

Dentre os *n*-alcanos analisados, observou-se uma predominância de compostos com números ímpares de carbono em relação aos pares, principalmente o *n*- C_{27} , *n*- C_{29} e *n*- C_{31} (Figura 5). Isto também sugere uma maior contribuição de matéria orgânica terrígena nos *n*-alcanos depositados, uma vez que plantas vasculares terrestres são geralmente dominadas por cadeias longas de carbono do tipo *n*- C_{27} , *n*- C_{29} e *n*- C_{31} (UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992). As maiores concentrações se dão ao *n*- C_{29} , seguido de *n*- C_{27} e/ou *n*- C_{31} , o que é comum em vegetações do tipo C_3 .

Figura 5 - Padrão de distribuição dos *n*-alcanos analisados no testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru

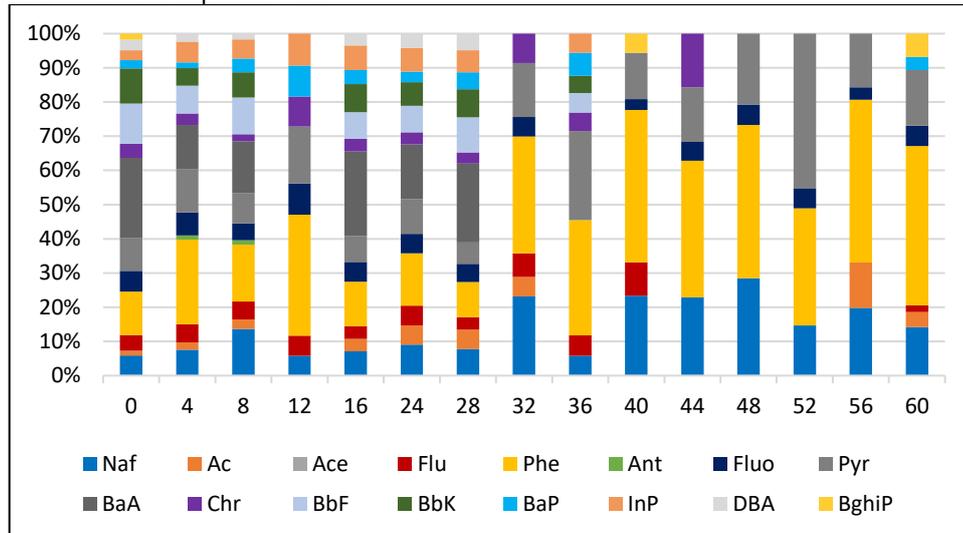


Elaboração: o autor, 2018.

Os padrões de composição dos 16 HPAs prioritários avaliados no testemunho coletado estão ilustrados na Figura 6. Uma maior contribuição de HPAs de baixo peso molecular em relação aos HPAs de alto peso molecular é indicativo de maior fonte petrogênica no ambiente. Uma possível fonte de contaminação local para a região de estudo é a atividade pesqueira, que utiliza embarcações com motor à diesel. Observa-se, também, concentrações relativamente elevadas de fenantreno, em relação aos outros compostos. Wilcke et al. (2003) relataram que a vegetação e o solo de Mata Atlântica são dominados por fenantreno. As altas concentrações deste composto estão associadas aos materiais vegetais (PIETZSCH et al., 2010). Os compostos fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno também foram observados. Todos estes são comumente associados a processos de combustão (NEVES et al., 2018).

Baseado nas distribuições dos *n*-alcanos encontrados, calculou-se razões diagnósticas para verificar as principais fontes de M.O. para o testemunho estudado. A proporção de *n*-alcanos de alto peso molecular (APM) foi maior que os *n*-alcanos de baixo peso molecular (BPM). O valor da razão entre eles variou de 0,17 a 0,93 (Tabela 2). Valores próximos a 1 são reportados para M.O. providas de algas, plânctons e petróleo (GEARING et al., 1976). Isto foi observado na base do testemunho coletado (52, 56 e 60 cm). Já valores mais baixos, observados nas demais amostras, mostram predomínio de M.O. provida de bactérias sedimentares, animais marinhos e plantas superiores (GEARING et al., 1976).

Figura 6 - Padrão de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) analisados no testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru – BA



Legenda: Naf – Naftaleno; Ac – Acenaftileno; Ace – Acenafteno; Flu – Fluoreno; Phe – Fenantreno; Ant – Antraceno; Fluo – Fluoranteno; Pyr – Pireno; BaA - Benzo[a]Antraceno; Chr – Criseno; BbF - Benzo[b]Fluoranteno; BbK - Benzo[k]Fluoranteno; BaP - Benzo[a]Pireno; InP - Indeno[1,2,3,cd]Pireno; DBA - Dibenzo[ah]Antraceno; BghiP - Benzo[ghi]Perileno. Elaboração: o autor, 2018.

O Índice Preferencial do Carbono (CPI) teve seus valores variando de 2,79 a 13,1. Essa razão indica a predominância de *n*-alcanos com números ímpares de carbono (MEYERS; ISHIWATARI, 1993). Geralmente, valores elevados de CPI é indicativo de origem de plantas terrestres vasculares (>5) (SCHEFUß et al., 2003b). Valores de CPI baixos estão associadas às fontes petrogênicas ou à macrófitas e micro-organismos bacterianos (<1) (MEYERS; ISHIWATARI, 1993). Na Tabela 2, os valores de CPI se mantiveram entorno de 5. De acordo com Albergaria-Barbosa (2013), os valores de CPI podem ser divididos em dois grupos de vegetação: monocotiledônea (<5) e dicotiledônea (>5). Para este estudo, somente as amostras 44, 56 e 60 cm se encontram acima de 5. Todas as outras amostras têm seus valores abaixo de 5, portanto, provindas do grupo de monocotiledôneas.

Os valores do índice de produção aquática (Paq) variaram de 0,12 a 0,55. Essa razão expressa a proporção entre produtores sintetizantes de cadeia média (*n*-C₂₃ e *n*-C₂₅) e os produtores sintetizantes de cadeia longa (*n*-C₂₉ e *n*-C₃₁), que correspondem às macrófitas aquáticas e às plantas superiores, respectivamente. (FICKEN et al., 2000; SIKES et al., 2009). Para o estudo, somente as amostras 56 e 60 cm se encontram com valores elevados, indicando fontes de plantas aquáticas (FICKEN et al., 2000; SIKES et al., 2009). As outras amostras tiveram valores de Paq variando entre 0,12 e 0,28, mostrando um indicativo de contribuição terrígena (SIKES et al., 2009). Estes valores de Paq também são indicativos de fontes de plantas monocotiledôneas (>0,1) (ALBERGARIA-BARBOSA, 2013).

Tabela 2 - Modelo de idade, altura (cm), somatório dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (BPM ≤ *n*-C₂₅, ng g⁻¹), somatório dos *n*-alcanos de alto peso molecular (APM ≤ *n*-C₂₅, ng g⁻¹), *n*-alcanos de baixo peso molecular sobre os de alto peso molecular (BPM/APM), CPI (Índice preferencial do carbono), Paq (Índice de Produção aquática), ACL (tamanho médio da cadeia) e AI (Índice alcanos), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos leves sobre os pesados (Le/Pe), razões diagnósticas para os HPAs, e seus respectivos mínimo (mín.), máximo (máx.) e desvio padrão (Des.Pd.) do testemunho coletado às margens do estuário do rio Itapicuru- BA

Idade (anos)	Altura (cm)	BPM ≤ <i>n</i> -C ₂₅	APM ≥ <i>n</i> -C ₂₅	BPM/APM	CPI	Paq	ACL	AI	Le/Pe	BaA/BaA+Chr	Fluo / Fluo+Pir
2017	0	1812	5977	0.30	2.84	0.16	28.7	0.31	0,33	0,85	0,39
2010	4	1267	4423	0.29	2.79	0.17	28.7	0.34	0,69	0,79	0,35
2002	8	915	3342	0.27	2.98	0.16	28.7	0.34	0,66	0,88	0,36
1995	12	916	3414	0.27	3.05	0.15	28.7	0.31	0,80	0,36	0,36
1988	16	699	3337	0.21	3.12	0.15	28.8	0.38	0,38	0,87	0,43
1973	24	872	3534	0.25	2.97	0.17	28.7	0.38	0,56	0,82	0,36
1965	28	561	3253	0.17	2.94	0.15	28.9	0.39	0,38	0,88	0,46
1958	32	699	2819	0.25	2.94	0.15	28.7	0.34	1,86	0,30	0,26
1951	36	802	2090	0.38	3.47	0.15	28.7	0.32	0,83	0,17	0,01
1943	40	639	1609	0.40	4.91	0.15	28.5	0.21	3,48	0,53	0,19
1936	44	252	1147	0.22	6.02	0.12	28.7	0.22	1,18	0,28	0,26
1929	48	363	1270	0.29	3.91	0.19	28.4	0.22	2,91	0,53	0,22
1921	52	683	1044	0.65	4.54	0.28	28.1	0.63	1,02	0,53	0,11
1914	56	960	1400	0.69	6.99	0.55	26.8	0.21	4,32	0,53	0,19
1907	60	1150	1236	0.93	13.1	0.49	26.8	0.21	1,90	0,53	0,27
Mín.		252,3	1044	0.17	2.79	0.12	26.8	0.21	0,326	0,170	0,01
Máx.		1812	5977	0.93	13.1	0.55	28.9	0.63	4,32	0,880	0,46
Méd.	0	839,2	2660	0.37	4.44	0.21	28.4	0.32	1,36	0,606	0,28
Des.Pd.	4	378,6	1430	0.22	2.72	0.13	0.68	0.11	1,18	0,236	0,12

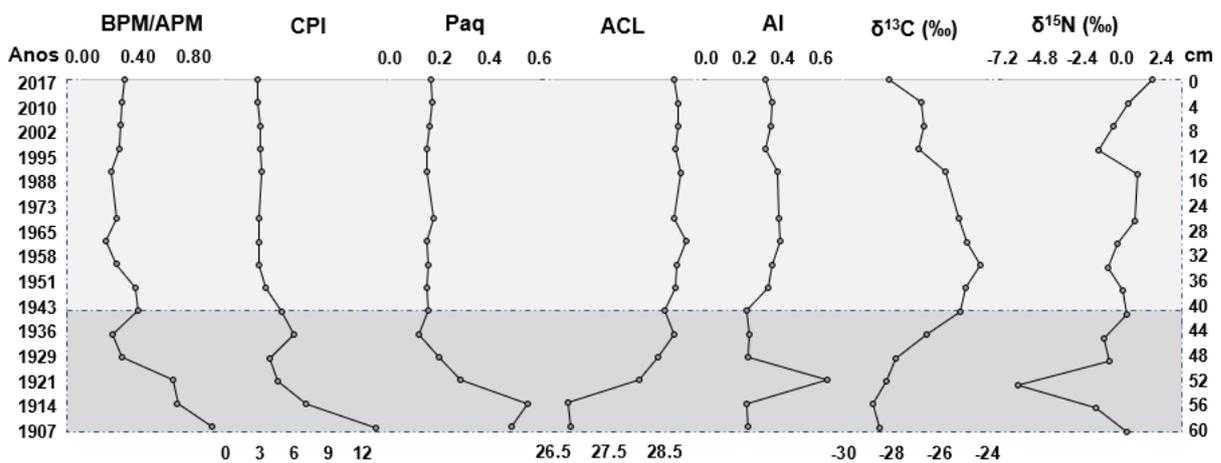
$BPM/APM = \sum nC_{15-25} / \sum nC_{25-35}$ (Gearing et al., 1976); $CPI = 0,5 \times \left[\frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}} + \frac{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}{nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34}} \right]$ (Meyers e Ishiwatari, 1993); $Paq = \left[\frac{nC_{23} + nC_{25}}{nC_{23} + nC_{25} + nC_{29} + nC_{31}} \right]$ (Ficken et al., 2000); $ACL = \frac{\sum [nC_i \times i]}{\sum [nC_i]}$ (Zhang et al. 2006); $AI = \frac{[nC_{31}]}{[nC_{29} + nC_{31}]}$ (Rommerskirchen et al., 2003); $Le/Pe = \sum HPA_{S_{2-3} \text{ anéis}} / \sum HPA_{S_{4-6} \text{ anéis}}$ (Yunker et al., 2002); $BaA/BaA+Chr = \text{benzo[a]antraceno} / (\text{benzo[a]antraceno} + \text{criseno})$ (Yunker et al., 2002); $Fluo/Fluo+Pyr = \text{fluoranteno} / \text{pireno}$ (Yunker et al., 2002).

Para o Tamanho Médio da Cadeia (ACL), os valores estavam entre 26,9 e 28,9. O ACL descreve o número médio de átomos de carbono presente nas moléculas de *n*-alcanos detectados em um ambiente (POYNTER; EGLINTON, 1990; ZHANG et al., 2006; DERRIEN et al., 2017). Segundo Albergaria-Barbosa (2013), valores de ACL <29,0 são indicativos de fonte de vegetação de mangue. Já valores >29,0 são para vegetação ribeirinha. Neste estudo, os valores de ACL mostram maior contribuição de vegetação ribeirinha.

O Índice Alcano é baseado nas diferenças dos *n*-alcanos de origem terrígena. Neste estudo, os valores de AI estiveram entre 0,21 e 0,63, o que são indicativos de aporte de matéria orgânica de vegetação ribeirinha para a região de estudo (ALBERGARIA-BARBOSA, 2013).

Os perfis verticais dos valores das razões de BPM/APM, CPI, Paq, ACL, AI, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ encontrados no testemunho amostrado no presente estudo (Figura 7) mostram que houve para o estuário do rio Itapicuru dois momentos distintos de deposição. Da base (1907) até 40 cm (1943), houve um aumento do predomínio das fontes terrígenas de matéria orgânica para a região de estudo. Essa tendência de aumento de M.O. terrígena é vista nas razões BPM/APM, CPI, Paq e ACL. Não considerando o valor da amostra 52 cm, o AI se manteve constante nesse período.

Figura 7 - Perfil vertical dos valores das razões de *n*-alcanos de baixo peso molecular sobre os de alto peso molecular (BPM/APM), do índice preferencial de carbono (CPI), do índice de produção aquática (Paq), do tamanho médio da cadeia de *n*-alcanos (ACL), do índice alcano (AI) e da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) do testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru – BA



A partir de 40 cm (1943), as razões BPM/APM, CPI, Paq e ACL se mantiveram relativamente constantes, mostrando assim que não houve uma mudança no tipo de matéria orgânica que foi depositada na região estuarina do rio Itapicuru desde esse período até 2017.

Para a razão $\delta^{13}\text{C}$, embora os valores encontrados sejam típicos de planta terrígena, existe uma variação ao longo de sua distribuição vertical. Esta mudança pode ser devido à

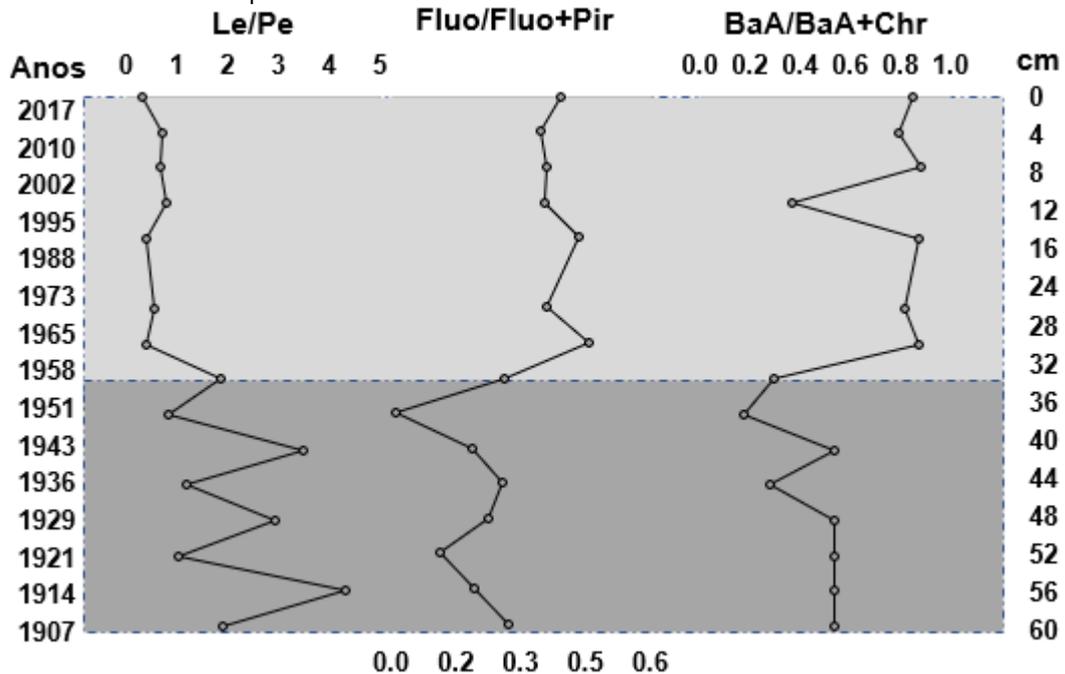
contribuição fitoplanctônica para a região ou à mudança no tipo de vegetação da região devido ao reflorestamento por *pinus*, eucalipto e coco. O $\delta^{15}\text{N}$ segue a mesma tendência dos teores de lama e COT. Existe uma correlação positiva significativa do $\delta^{15}\text{N}$ com essas outras variáveis ($r= 0,70$, $p< 0,004$; $r= 0,71$, $p< 0,003$; respectivamente).

Para avaliar as mudanças nas fontes de HPAS para os sedimentos do testemunho estudado foram calculadas razões diagnósticas (Tabela 2). Estas são baseadas nas concentrações de compostos isômeros que têm fontes específicas distintas. Diversos autores têm usado essas razões através da relação isomérica dos compostos para o estudo de fonte de HPAs para o ambiente costeiro (YUNKER et al., 2002; MEDEIROS et al., 2005; FANG et al., 2007; WAGENER et al., 2010; SILVA et al., 2013; SOUZA et al., 2017).

Foram escolhidas as razões (Le/Pe), [Fluo/Fluo+Pyr] e [BaA/BaA+Chr], pois representam melhor na interpretação dos dados. Os valores da razão de HPAs de baixo peso molecular e de alto peso molecular (Le/Pe) variaram de 0,33 a 4,32. Os valores da razão [Fluo/Fluo+Pyr] variaram de 0,01 a 0,46. Os valores de [BaA/BaA+Chr] variaram de 0,17 a 0,88 (Tabela 2).

Na Figura 8, tem-se o perfil de variações dos valores das razões diagnósticas ao longo do tempo para o testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru. Pode-se observar que houve uma mudança para os valores encontrados nas razões diagnósticas da base ao topo do testemunho. Da base até 32 cm (1958) foram registrados os menos valores para as razões [Fluo/Fluo+Pyr] e [BaA]/(BaA+[Chr]), indicando contribuições de fontes petrogênicas para a região naquela época. Já para a razão [BPM/APM], houve uma maior concentração de seus valores. Isso se dá devido a maior preservação dos HPAs de alto peso molecular em relação aos HPAs de baixo peso molecular (SAHU; PANDIT, 2003). A razão [BPM/APM] tem sido utilizada para determinar se os tipos de fontes são petrogênica ou pirogênicas. HPAs com 2 a 3 anéis aromáticos são indicativos de fontes petrogênicas. Já HPAs de 4 a 6 anéis indicam fontes pirogênicas. A partir de 1958 é observado um aumento das concentrações de pireno frente às de fluoranteno, podendo indicar proximidades às fontes pirogênicas por queima de combustíveis fósseis. Já para a razão [BaA]/(BaA+[Chr]), nota-se que, com o tempo, houve um aumento da contribuição desta fonte, uma vez que maiores valores ($>0,79$) foram encontrados de 32 a 0 cm (1965 a 2017). O estudo considerou seus resultados típicos de fonte de combustão (emissões veiculares e embarcações movidas à diesel).

Figura 8 - Razões diagnósticas do somatório dos HPAs de baixo peso molecular (Le) e somatório dos HPAs de alto peso molecular (Pe), do fluoranteno (Fluo) e pireno (Pir) e benzo[a]Antraceno e criseno (Chr) do testemunho coletado no estuário do rio Itapicuru – Ba



Elaboração: o autor, 2018.

4.5 CONCLUSÕES

Foi identificado a mudança temporal do aporte de matéria orgânica para o estuário do rio Itapicuru através de biomarcadores sedimentares (*n*-alcanos e HPAs). A investigação geoquímica do testemunho sedimentar coletado, através da determinação do COT (%), NT (%), $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, identificação e quantificação dos marcadores geoquímicos (*n*-alcanos e HPAs) permitiu caracterizar as principais fontes da matéria orgânica da região e suas possíveis contaminações. Seus resultados foram correlacionados à granulometria e à taxa de sedimentação das mesmas amostras.

As concentrações de matéria orgânica depositada no sistema em questão são moderadas em relação a outros ambientes costeiros tropicais. Aplicando as razões isotópicas e as razões diagnósticas dos *n*-alcanos, pode-se confirmar que suas principais fontes de M.O. para a região de estudo são as macrófitas e as plantas terrígenas vasculares ribeirinhas.

Este estuário apresenta baixo grau de contaminação por HPAs. Apesar disso, ela aumentou nos últimos anos devida à urbanização e valorização do espaço no entorno do estuário em questão. As atividades de pesca, com uso de embarcações movidas à motor diesel, turismo e as emissões veiculares provindas da BA-099 são as prováveis fontes de contaminação para a região.

Pode-se notar que critérios naturais e antropogênicos, como o avanço populacional e o crescimento urbano da região do estuário do rio Itapicuru influenciaram no aporte de sedimentos e de matéria orgânica de seu entorno. Apesar disso, o estuário do rio Itapicuru pode ser considerado um estuário tropical relativamente preservado.

5 CONCLUSÃO GERAL

Este foi um estudo pioneiro no estuário do rio Itapicuru para quantificação e qualidade da matéria orgânica depositada. Para sua realização, analisou-se os marcadores geoquímicos (*n*-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Além disso, foram determinados o carbono orgânico total (COT), o nitrogênio total (NT), as razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), a granulometria e a taxa de sedimentação.

Através dos resultados obtidos pôde-se caracterizar que as principais fontes de matéria orgânica da região são as macrófitas e as plantas terrígenas vasculares ribeirinhas. As possíveis contaminações por HPAs para região podem estar associadas às atividades de pesca, com uso de embarcações movidas à motor diesel, o turismo e às emissões veiculares provindas da BA-099. Apesar disso, o estuário apresentou um baixo grau de contaminação por HPAs.

Este estudo pode ser utilizado como diagnóstico ambiental. Pesquisas futuras são necessárias para se obter maior monitoramento ambiental da região.

6 REFERÊNCIAS

ABREU-MOTA, M.A.; BARBOZA, C.A.M.; BÍCEGO, C.M.; MARTINS, C.C. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156-163, 2014.

ALBAIGÉS, J.; ALGABA, J.; GRIMALT, J.O. Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 223-236, 1984.

ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. **Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP**. 2013. 126 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ALMEIDA, A.B. et al. Geomorfologia da região de Siribinha, município de Conde – litoral norte do estado da Bahia. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS QUATERNÁRIOS, 9., 2003, RECIFE. CONGRESSO DO QUATERNÁRIO DE PAÍSES DE LÍNGUA IBÉRICA, 2., CONGRESSO SOBRE PLANEJAMENTO E GESTÃO DA ZONA COSTEIRA DOS PAÍSES DE EXPRESSÃO PORTUGUESA, 2. Recife: ABEQUA, 2003. v. 1. p. 70-74.

ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; GONÇALVES, J.L.M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.

ANA - Agência Nacional de Águas. **Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos. CD Nº4. Bacias Hidrográficas do Atlântico Sul - Trecho Leste**. Brasília: ANA, 2001. (Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos. Documentos, 4.)

BAHIA. SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS, SANEAMENTO E HABITAÇÃO, SUPERINTENDÊNCIA DE RECURSOS HÍDRICOS. **Plano Diretor da Bacia do rio Itapicuru e Rio Real**. Salvador, SRH/SRHS, 1995.

BAUER, J.E.; CAI, W.J.; RAYMOND, P.A.; BIANCHI, T.S.; HOPKINSON, C.S.; REGNIER, P.A. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, n. 7478, p. 61-70, 2013.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, p. 765–776, 1998.

BIANCHI, T.; CANUEL, E. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems**. New Jersey: Princeton University Press, 2011. 392 p.

BITTENCOURT, A.C.S.P.; LIVRAMENTO, F.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; SILVA, I.R. Tendência de longo prazo à erosão costeira num cenário perspectivo de ocupação humana: litoral norte do estado da Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 40, n. 1, p. 125-137, 2010.

BRASSEL, S. C. Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. **Organic Geochemistry: principles and applications**. New York: Plenum, p. 699-738, 1993.

CANUEL, E. A.; CAMMER, S. S.; MCINTOSH, H. A.; PONDELL, C. R. Climate Change Impacts on the Organic Carbon Cycle at the Land-Ocean Interface. **Review of Earth and Planetary Science**, v. 40, p. 685–711, 2012.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and potyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.

CORREIA, I. O. **O A influência da refração de ondas e da deriva litorânea na dinâmica do pontal arenoso de Sítio do Conde e Siribinha, Bahia, Brasil**. 2017. 72 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

COSTA, E.S.; GRILO, C. F.; WOLFF, G.A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SÁ, F.; NETO, R. R. Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil). **Regional Studies in Marine Science**, v. 6, p. 49–61, 2016.

COSTA, A.B.; NOVOTNY, E.H.; BLOISE, A.C.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; ZUCCHI, M.R.; SANTOS, V.L.C.S.; AZEVEDO, A.E.G. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and ¹³C NMR. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1883–1890, 2011.

CRA - Centro de Recursos Ambientais. Projeto de gerenciamento costeiro. Gestão integrada da orla marítima no município do Conde no estado da Bahia. **Diagnóstico sócio e econômico ambiental do Conde**, Relatório técnico. Salvador. 2005. 221 p.

CRA – Centro de Recursos Ambientais. Projeto de Gerenciamento Costeiro. **Diagnóstico oceanográfico e proposição de disciplinamento de usos da faixa marinha do Litoral Norte do estado da Bahia**. Relatório técnico. Salvador. 2003. 128p.

DERRIEN, M.; YANG, L.; HUR, J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 112, p. 58–71, 2017.

DIETRICH, L.A.S.; MCINNIS, D.P.; BOLSTER, D.; MAURICE, P.A. Effect of polydispersity on natural organic matter transport. **Water Research**, v. 47, p. 2231-2240, 2013.

DITTMAR, T.; LARA, R.J.; KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 73, p. 253–271, 2001.

DOMINGUEZ J.M.L.; LEÃO, Z.M.A.N.; LYRIO, R.S. Litoral Norte do Estado da Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., Salvador. **Anais...**, Salvador: SBG, 1996, 67p.

ESQUEVIEL, M. S. **O Quaternário Costeiro do município de Conde: implicações para a gestão ambiental.** 2006. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

FANG, M-D.; HSIEH, P-C.; KO, F-C.; BAKER, J.E.; LEE, C-L. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 1179–1189, 2007.

FARIAS, F. F. **Condições de Sedimentação e Preenchimento dos Estuários Itapicuru e Real, Litoral Norte do Estado da Bahia, Brasil.** 2014. 123 f. Tese (Doutorado Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2014.

FICKEN, K.J.; LI, B.; SWAIN, D.L.; EGLINTON, G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7/8, p. 745–749, 2000.

FLEMMING, B.W. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, v. 20, p. 1125-1137, 2000.

GAO X.; YANG Y.; WANG C. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 1148–1155, 2012.

GEARING, P.; GEARING, J.N.; LYTLE, T.F.; LYTLE, J.S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 1005-1017, 1976.

GIREESHKUMAR, T.R; DEEPULAL, P.M; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, p. 239–245, 2013.

HARJI, R.R.; YVENAT, A.; BHOSLE, N.B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. **Environment International**, v. 34, p. 959–965, 2008.

HU, L.; GUO, Z.; FENG, J.; YANG, Z.; FANG, M. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**, v. 113, p. 197–211, 2009.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estimativas da população residente no Brasil e unidades da federação com data de referência em 1º de julho de 2015.** Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2015/estimativa_dou_2015_20150915.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2016.

INEMA - Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **APA Litoral Norte do Estado da Bahia.** Disponível em: <http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/unidades-de-conservacao/apa/apa-litoral-norte-do-estado-da-bahia/>>. Acesso: em 19 abr. 2017.

INEMA (2016) Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **CBH Itapicuru**. Disponível em: <<http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias/comites/cbh-itapicuru/>>. Acesso: em 28 nov. 2016.

IZART, A.; PALHOL, F.; GLEIXNER, G.; ELIE, M.; BLAISE, T.; SUAREZ-RUIZ, I.; SACHSENHOFER, R. F.; PRIVALOV, V. A.; PANOVA, E. A. Palaeoclimate reconstruction from biomarker geochemistry and stable isotopes of *n*-alkanes from Carboniferous and Early Permian humic coals and limnic sediments in western and eastern Europe. **Organic Geochemistry**, v. 43, p. 125–149, 2012.

JIANG, J.-J.; LEE, C.-L.; FANG, M.D.; LIU, J.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 752 - 760, 2009.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2nd ed. Malden: Blackwell, 2005.

LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth Science Reviews**, v. 75, p. 29-57, 2006.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, p. 235–241, 1994.

LEHRBACK, B.D.; NETO, R.R.; BARROSO, G.F.; BERNARDES, M.C. Fontes e Distribuição da Matéria Orgânica Sedimentar na porção Nordeste da Baía de Vitória, ES. **Brazilian Journal Aquatic Science Technology**, v. 20, p. 79-92, 2016.

LIMA, G. M. **Caracterização Sedimentológica e dos Padrões de Circulação e Mistura do Estuário do rio Jacuípe – litoral norte do estado da Bahia**. 2007. 137 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Costeira e Sedimentar) - Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2007.

MAIOLI, O.L.G.; OLIVEIRA, C.R.; SASSO, M.A.D.; MADUREIRA, L.A.S.; AZEVEDO, D.A.; NETO, F.R.A. Evaluation of the organic matter sources using the $\delta^{13}\text{C}$ composition of individual *n*-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 114, p. 140-147, 2012.

MARENCO, J.A. **Mudanças climáticas globais e seus efeitos sobre a biodiversidade: caracterização do clima atual e definição das alterações climáticas para o território brasileiro ao longo do século XXI**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2007. 212 p.

MARTINS, C.C.; DOUMER, M.E.; GALLICE, W.C.; DAUNER, A.L.L.; CABRAL, A.C.; CARDOSO, F.D.; DOLCI, N.N.; CAMARGO, L.M.; FERREIRA, P.A.L.; FIGUEIRA, R.C.L.; MANGRICH, A.S. Coupling spectroscopic and chromatographic techniques for evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 403-414, 2015.

MARTINS., C.C.; BÍCEGO, M.C.; ROSE, N.L.; TANIGUCHI, S.; LOURENÇO, R.A.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M.; MONTONE, R.C. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 192–200, 2010.

MCINNIS, D.P.; BOLSTER, D.; MAURICE, P.A. Natural Organic Matter Transport Modeling with a Continuous Time Random Walk Approach. **Environmental Engineering Science**, v. 31, n. 2, p. 98–106, 2014.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77–87, 2005.

MENEZES, C.M.; AGUIAR, L.G.P.A.; ESPINHEIRA, M.J.C.L.; SILVA, V.I.S. Florística e Fitossociologia do componente arbóreo do município de Conde, Bahia, Brasil. **Revista Biociências**, UNITAU, v. 15, n. 1, p. 44–55, 2009.

MESTRINHO, S. S. P.; et al. Análise da Vulnerabilidade Intrínsecas das Águas Subterrâneas na Bacia do rio Itapicuru, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14., 2006, Curitiba. **Anais...**, São Paulo: Águas Subterrâneas, 2006. p. 1-19.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistryman overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MINERVINO NETTO, A. A zona costeira e marinha. In: NUNES, J.M.C., MATOS, M.R.B. (Ed). **Litoral norte da Bahia: caracterização ambiental, biodiversidade e conservação**. Salvador: EDUFBA, p. 15–28, 2017.

MULLER, A.; MATHEUSIUS, U. The paleoenvironments os coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I The Applications of sedimentary Corg/N ratios as source indicators of organic matter. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 145, p. 1-16, 1999.

MURICY, I. T. Turismo e desenvolvimento no Litoral Norte da Bahia. ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDOS POPULACIONAIS, 17., 2010, Caxambu. **Anais...**, São Paulo: ABEP, 2010. p. 1-19.

NEVES, P.A.; COLABUONO, F.I.; FERREIRA, P.A.L.; KAWAKAMI, S.K.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M.; MONTONE, R.C; BÍCEGO, M.C. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in na Amazon estuary during the last century. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1262–1270, 2018.

NILSEN, E.B.; ROSENBAUER, R.J.; FULLER, C.C.; JAFFE, B.J. Sedimentary organic biomarkers suggest detrimental effects of PAHs on estuarine microbial biomass during the 20th century in San Francisco Bay, CA, USA. **Chemosphere**, v. 119, p. 961–970, 2015.

NORONHA, M.M.; BRITO, F.E.M.; AMORIM, J.; REITERMAJER, D.; VASCONCELLOS, L.N.S. **Projeto GERCO – Gestão Integrada da Orla Marítima no Município de Conde. Diagnóstico socioeconômico e ambiental de Conde**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2003. 221 p.

OROS, D.R.; ROSS, J.R.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. **Marine Chemistry**, v. 86, p. 169-184, 2004.

PEJRUP, M. The Triangular Diagram Used for Classification of Estuarine Sediments: A New Approach. In: BOER, P.L., VAN GELDER, A., NIO, S.D. (Eds.) **Tide-Influenced Sedimentary Environments and Facies**. [Reidel, Dordrecht], Universidade da Califórnia: Springer, 1988. p. 289-300.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, S.R.; TORRES, J.P.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, v. 118, p. 56–66, 2010.

POYNTER, J.; EGLINTON, G. Molecular Composition of Three Sediments from Hole 717C: the Bengal Fan. In: COCHRAN, J. R., STOW, D.A.V., et al. **Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results**, v. 116, p. 155–161, 1990.

RAMASWAMY, V.; GAYE, B.; SHIRODKAR, P.V.; RAO, P.S.; CHIVAS, A.R. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, v. 111, n. 3/4, p. 137-150, 2008.

RANJAN, R.K.; ROUTH, J.; KLUMP, J.V.; RAMANATHAN AL. Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India. **Marine Chemistry**, v. 171, p. 44-57, 2015.

RANJAN, R.K.; ROUTH, J. RAMANATHAN, AL.; KLUMP, J.V. Elemental and stable isotope records of organic matter input and its fate in the Pichavaram mangrove–estuarine sediments (Tamil Nadu, India). **Marine Chemistry**, v. 126, p. 163–172, 2011.

RASMUSSEN E CARPENTER, Monthly Weather Review, Ropelewski e Halpert 1987, Monthly Weather Review. Cold episode sources Ropelewski e Halpert 1989, **Journal of Climate**, 1983.

REMEIKAITĖ-NIKIENĖ, N.; LUJANIENĖ, G.; MALEJEVAS, V.; BARISEVIČIŪTĖ, R.; ŽILIUS M.; GARNAGA-BUDRĖ, G.; STANKEVIČIUS, A. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 157, p. 75-81, 2016.

RIBEIRO, C. A. O. **Participação Social e a gestão de recursos hídricos na Bahia: Estudo de caso da bacia hidrográfica do rio Itapicuru**. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Administração). Escola de Administração da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; RULLKOTTER, J. Glacial/interglacial changes in southern Africa: Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records from southeast Atlantic continental margin sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 8, 2006.

ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; GÜNTNER, U.; WENZEL, C.; RULLKÖTTER, J. A north to south transect of southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ plant biomarker and pollen records. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 4, n. 12, p. 1–29, 2003.

RUTTENBERG, K.C.; GOÑI, M.A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**, v. 139, p. 123-145, 1997.

SAHU, S.K.; PANDIT, G.G. Estimation of Octanol-Water Partition Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Reverse-Phase HPLC. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 26, n 1, pp. 135–146, 2003.

SANTANA, J. S. **Avaliação do Aporte da Matéria Orgânica Terrígena para os Sedimentos Superficiais de um Estuário Tropical (Estuário do rio Itapicuru - Bahia)**. 2018. 78 f. Monografia (Graduação em Geologia) – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

SCHEFUß, E.; RATMEYER, V.; STUUT, J.B.W.; JANSEN, J.H.F.; DAMSTÉ, J.S.S. Carbon isotope analyses of *n*-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, p. 1757-1767, 2003.

SCHEFUß, E.; SCHOUTEN, S.; JANSEN, J. H. F.; DAMSTÉ, J. S. African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period. **Nature**, v. 422, n. 6930, p. 418-421, 2003.

SHEPARD. Nomenclature Based on Sand, Silt, Clay Ratios. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 3, p. 151-158, 1954.

SILVA, T.R.; LOPES, S.R.P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B.A.; AZEVEDO, D. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178–188, 2013.

SILVA, T.R.; LOPES, S.R.P.; SPORL, G.; KNOPPERS, B.A.; AZEVEDO, D.A. Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic composition of *n*-alkanes in sediment cores from the tropical Mundaú–Manguaba estuarine–lagoon system, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 25–33, 2012.

SILVA, A. M. M. A. **Estudos preliminares para proposição de valores de referência de metais pesados, em sedimentos de manguezal, na região estuarina do rio Itapicuru, litoral norte do Estado da Bahia.** 2009. 94 f. Monografia (Graduação em Geologia) – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

SIKES, E.L.; UHLE, M.E.; NODDER, S.D.; HOWARD, M.E. Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from *n*-alkanes and their $d^{13}C$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3/4, p. 149-163, 2009.

SOUZA, J.R.B.; ZUCHI, M.R.; COSTA, A.B.; AZEVEDO, A.E.X.; SPANO, S. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia – Brazil. Indicators of sources and Preservation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, p. 239–246, 2017.

STEIN, R. **Accumulation organic carbon in marine sediments.** Lecture, notes in Earth Sciences. Berlin, Springer-Verlag. 217p. 1991.

TESI T.; MISEROCCHI, S.; GOÑI, M. A.; LANGONE, L.; BOLDRIN, A.; TURCHETTO, M. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 73, p. 431-446, 2007.

UNEP - United Nations Environment Programme. **Reference Methods for Marine Pollution Studies** Determination of petroleum hydrocarbons in sediments, n. 20. Regional Seas, 1992.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** USEPA: Washington, DC, 1993. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30002TUA.PDF?Dockey=30002TUA.PDF>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

VIRÃES, M.V. **Regionalização de vazões nas bacias hidrográficas brasileiras:** estudo da vazão de 95% de permanência da sub-bacia 50 – Bacias dos rios Itapicuru, Vaza Barris, Real, Inhambupe, Pojuca, Sergipe, Japarutuba, Subaúma e Jacuípe. Recife: CPRM, 2013. 154 p.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.G.; NEILL, G.P. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v. 112, p. 203-219, 1992.

XING, L.; ZHANG, H.; YUAN, Z.; SUN, Y.; ZHAO, M. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. **Continental Shelf Research**, v. 31, n. 10, p. 1106–1115, 2011.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J.M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67–79, 2010.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.; GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1405–1417, 2003.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry** v. 33, p. 489 – 515, 2002.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594 – 601, 2008.

ZHANG, Z.; ZHAO, M.; EGLINTON, G.; LU, H.; HUANG, C-Y. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n. 5/6, p. 575-594, 2006.

7 APÊNDICES

Tabela 3 - Valores obtidos do limite de detecção do método de extração em ultrassom, das amostras em duplicata e da matriz fortificada com os n-alcenos variando de *n*-C₁₅ a *n*-C₃₅ (ng g⁻¹, p.s.) e suas respectivas taxas de recuperação (%).

	AMOSTRAS EM DUPLICATA							MATRIZ FORTIFICADA					
	LDM	16.1 (cm)	16.2 (cm)	% recup	32.1 (cm)	32.2 (cm)	% recup	48.1 (cm)	48.2 (cm)	% recup	28 (cm)	28F	% recup
<i>n</i> -C ₁₅	14.4	11.4	11.2	98	14.8	134	11	3.28	64.7	5	0.00	11.3	113
<i>n</i> -C ₁₆	9.02	33.5	24.7	74	36.1	86.1	42	25.0	71.2	35	2.75	10.5	77
<i>n</i> -C ₁₇	16.9	26.1	19.4	74	23.3	30.2	77	8.49	25.2	34	0.98	10.5	95
<i>n</i> -C ₁₈	27.2	27.4	16.7	61	26.3	24.4	93	15.7	22.4	70	1.67	10.0	83
<i>n</i> -C ₁₉	36.1	42.3	54.4	78	41.9	38.9	93	22.4	29.6	76	2.12	9.59	75
<i>n</i> -C ₂₀	10.5	42.9	32.8	76	38.4	36.7	95	22.3	36.5	61	3.41	13.6	102
<i>n</i> -C ₂₁	10.9	66.2	92.2	72	42.5	41.4	97	27.1	26.9	99	5.26	15.6	103
<i>n</i> -C ₂₂	8.51	292	108	37	142	133	93	91.4	121	76	14.3	21.8	76
<i>n</i> -C ₂₃	12.9	64.1	61.9	97	67.5	55.4	82	46.0	52.6	87	6.18	15.3	91
<i>n</i> -C ₂₄	16.8	83.0	77.4	93	77.1	60.4	78	34.7	56.8	61	2.72	14.9	122
<i>n</i> -C ₂₅	34.7	239	229	96	188	146	78	117	156	75	22.3	25.8	35
<i>n</i> -C ₂₆	15.2	71.1	75.1	95	57.0	38.3	67	8.57	39.2	22	8.78	15.5	67
<i>n</i> -C ₂₇	18.2	505	467	93	388	320	82	188	242	78	43.1	42.9	-2
<i>n</i> -C ₂₈	20.5	195	194	99	162	121	75	66.8	99.4	67	21.5	25.8	43
<i>n</i> -C ₂₉	21.1	1193	1064	89	948	818	86	525	588	89	100	90.7	-94
<i>n</i> -C ₃₀	17.8	456	440	97	391	332	85	131	159	82	40.9	42.5	16
<i>n</i> -C ₃₁	19.0	527	639	82	490	364	74	149	192	78	63.6	50.7	-129
<i>n</i> -C ₃₂	17.9	65.6	44.6	68	47.9	29.5	62	18.5	9.81	53	7.23	14.1	69
<i>n</i> -C ₃₃	16.0	94.1	117	80	73.9	57.7	78	22.2	38.6	58	12.8	17.9	50
<i>n</i> -C ₃₄	14.2	18.1	30.7	59	30.3	7.46	25	30.9	18.5	60	5.39	11.6	62
<i>n</i> -C ₃₅	6.89	50.2	36.8	73	42.8	34.4	80	22.2	28.2	79	4.57	11.2	66

Tabela 4 - Concentração dos n-alcenos de $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{35}$ encontrados no testemunho avaliado em ng g^{-1} (p.s.) e porcentagem de recuperação (%) dos padrões internos utilizados em cada amostra (<LDM = abaixo do limite de detecção do método).

	0 cm	04 cm	08 cm	12 cm	16.1 cm	16.2 cm	24 cm	28 cm	32.1 cm	32.2 cm	36 cm	40 cm	44 cm	48.1 cm	48.2 cm	52 cm	56 cm	60 cm
<i>n-C</i> ₁₅	39.3	42.8	35.0	<LDM	<LDM	57.4	16.3	<LDM	14.8	134.1	<LDM	25.1	<LDM	<LDM	64.7	<LDM	<LDM	<LDM
<i>n-C</i> ₁₆	92.6	56.2	43.4	33.5	24.7	36.0	34.0	27.1	36.1	86.1	41.5	43.9	33.2	25.0	71.2	30.9	27.3	44.6
<i>n-C</i> ₁₇	81.8	70.5	47.9	26.1	19.4	21.7	20.7	<LDM	23.3	30.2	27.0	34.0	<LDM	<LDM	25.2	<LDM	<LDM	26.0
<i>n-C</i> ₁₈	98.0	78.0	43.8	27.4	<LDM	<LDM	30.0	<LDM	26.3	<LDM	48.9	43.5	<LDM	<LDM	<LDM	33.1	<LDM	39.5
<i>n-C</i> ₁₉	82.9	65.3	66.2	42.3	54.4	57.4	42.6	<LDM	41.9	38.9	40.2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	61.4
<i>n-C</i> ₂₀	107	59.5	38.6	42.9	32.8	33.9	46.8	33.5	38.4	36.7	57.9	39.0	<LDM	22.3	36.5	42.8	24.5	53.8
<i>n-C</i> ₂₁	130	82.7	94.4	66.2	92.2	86.4	87.5	51.9	42.5	41.4	31.5	26.1	32.8	27.1	26.9	53.4	49.6	73.7
<i>n-C</i> ₂₂	519	337	173	292	108	100	117	141	142	133	313	239	85.2	91.4	121	189	112	204
<i>n-C</i> ₂₃	143	97.8	60.6	64.1	61.9	77.2	101	60.9	67.5	55.4	56.9	45.9	32.2	46.0	52.6	91.7	142	139
<i>n-C</i> ₂₄	114	50.7	67.2	83.0	77.4	78.1	106	26.8	77.1	60.4	43.8	22.2	<LDM	34.7	56.8	96.6	166	152
<i>n-C</i> ₂₅	405	327	245	239	229	216	269	220	188	146	141	120	68.9	117	156	145	438	356
<i>n-C</i> ₂₆	174	131	86.2	71.1	75.1	72.8	95.0	86.5	57.0	38.3	48.8	<LDM	<LDM	<LDM	39.2	36.9	24.2	<LDM
<i>n-C</i> ₂₇	892	639	482	505	467	445	468	425	388	320	270	252	172	188	242	131	324	338
<i>n-C</i> ₂₈	390	275	187	195	194	181	218	212	162	121	121	78.7	38.2	66.8	99.4	43.7	29.5	<LDM
<i>n-C</i> ₂₉	1975	1379	1094	1193	1064	995	1097	986	948	818	781	737	592	525	588	222	373	406
<i>n-C</i> ₃₀	722	584	424	456	440	388	450	402	391	332	219	150	105	131	159	62.7	61.2	26.0
<i>n-C</i> ₃₁	877	714	561	527	639	500	672	626	490	364	375	195	171	149	192	377	97.8	111
<i>n-C</i> ₃₂	153	105	84	65.6	44.6	57.3	49.3	71.2	47.9	29.5	42.2	<LDM	<LDM	18.5	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
<i>n-C</i> ₃₃	213	149	105	94.1	117	102	129	126	73.9	57.7	41.7	24.7	<LDM	22.2	38.6	<LDM	27.4	<LDM
<i>n-C</i> ₃₄	83.4	62.6	39.7	18.1	30.7	30.4	44.2	53.1	30.3	<LDM	20.2	28.0	<LDM	30.9	18.5	<LDM	<LDM	<LDM
<i>n-C</i> ₃₅	91.2	56.5	33.4	50.2	36.8	36.2	42.3	45.0	42.8	34.4	29.7	23.2	<LDM	22.2	28.2	26.4	25.0	<LDM
% Recup. (hexaceno)	103	128	121	110	110	126	111	113	94	135	126	101	129	99	107	145	105	111
% Recup. (eicoseno)	106	111	122	92	96	116	90	91	85	115	104	90	118	112	121	123	116	116

Tabela 5 - Valores obtidos do limite de detecção do método de extração em ultrassom, das amostras em duplicata e da matriz fortificada com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹, p.s.) e suas respectivas taxas de recuperação (%)

	LDM	16.1 cm	16.2 cm	% recup	32.1 cm	32.2 cm	% recup	48.1 cm	48.2 cm	% recup	28 cm	28F	% recup
Naf	0,13	2,35	2,12	90	1,04	0,63	60	0,54	0,48	89	48,5	72,7	48
Ac	0,25	1,13	1,06	96	0,25	0,14	56	0,17	0,13	76	35,6	67,9	64
Ace	0,26	0,08	0,08	94	0,02	0,04	41	0,01	0,02	68	0,85	59,6	117
Flu	0,17	1,16	1,11	96	0,31	0,18	59	0,08	0,09	89	23,0	76,2	106
Phe	0,09	4,39	3,88	88	1,53	1,16	76	0,85	0,58	69	64,3	110	91
Ant	0,21	0,09	0,03	34	0,00	0,00	n.d.	0,00	0,00	n.d.	1,05	76,9	152
Fluo	0,06	2,17	1,72	79	0,25	0,18	72	0,11	0,08	69	33,0	94,9	124
Pyr	0,09	2,70	2,24	83	0,71	0,55	77	0,39	0,25	64	39,0	104	130
BaA	0,32	5,73	7,38	78	0,09	0,07	80	0,04	0,02	59	144	150	12
Chr	0,28	1,42	1,11	78	0,38	0,23	61	0,12	0,09	71	20,6	116	191
BbF	0,53	2,38	2,29	97	0,34	0,28	83	0,09	0,07	75	64,1	136	143
BbK	0,41	2,50	2,44	98	0,09	0,08	89	0,08	0,02	28	51,6	123	143
BaP	0,26	1,52	1,23	81	0,19	0,13	70	0,08	0,05	67	30,6	112	162
InP	0,26	2,51	2,15	86	0,15	0,15	98	0,06	0,06	97	40,7	155	229
DBA	0,52	1,33	1,02	77	0,00	0,00	n.d.	0,00	0,00	n.d.	30,2	158	255
BghiP	0,26	0,26	0,05	20	0,00	0,00	n.d.	0,21	0,20	96	4,97	134	258

n.d. = não detectado. Legenda: Naf – Naftaleno; Ac – Acenaftileno; Ace – Acenafteno; Flu – Fluoreno; Phe – Fenantreno; Ant – Antraceno; Fluo – Fluoranteno; Pyr – Pireno; BaA - Benzo[a]Antraceno; Chr – Criseno; BbF - Benzo[b]Fluoranteno; BkF - Benzo[k]Fluoranteno; BaP - Benzo[a]Pireno; InP - Indeno[123, cd]Pireno; DBA - Dibenzo[ah]Antraceno; BghiP - Benzo[ghi]Perileno.

Tabela 6 - Concentrações individuais dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹, peso seco) do testemunho coletado

Prof. (cm)	Modelo de idade	Naf	Ac	Ace	Flu	Phe	Ant	Fluo	Pyr	BaA	Chr	BbF	BbK	BaP	InP	DBA	BghiP
0	2017	2.44	0.61	<LDM	1.88	5.31	<LDM	2.55	3.99	9.76	1.72	4.91	4.30	1.00	1.21	1.30	0.74
4	2010	3.27	0.93	<LDM	2.27	10.67	0.54	2.91	5.49	5.53	1.45	3.53	2.21	0.70	2.64	1.00	<LDM
8	2002	4.50	0.92	<LDM	1.71	5.50	0.41	1.64	2.92	4.98	0.68	3.52	2.45	1.31	1.84	0.56	<LDM
12	1995	0.18	<LDM	<LDM	0.18	1.12	<LDM	0.29	0.52	<LDM	0.28	<LDM	<LDM	0.28	0.29	<LDM	<LDM
16	1988	2.12	1.06	<LDM	1.11	3.88	<LDM	1.72	2.24	7.38	1.11	2.29	2.44	1.23	2.15	1.02	<LDM
24	1973	3.32	2.04	<LDM	2.10	5.60	<LDM	2.07	3.71	5.84	1.29	2.81	2.54	1.13	2.50	1.55	<LDM
28	1965	2.39	1.75	<LDM	1.13	3.17	<LDM	1.63	1.92	7.10	1.02	3.16	2.54	1.51	2.01	1.49	<LDM
32	1958	1.04	0.25	<LDM	0.31	1.53	<LDM	0.25	0.71	<LDM	0.38	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
36	1951	0.83	<LDM	<LDM	0.86	4.82	<LDM	<LDM	3.73	<LDM	0.78	0.80	0.73	0.97	0.80	<LDM	<LDM
40	1943	1.84	<LDM	<LDM	0.77	3.51	<LDM	0.25	1.07	<LDM	0.44						
44	1936	0.61	<LDM	<LDM	<LDM	1.07	<LDM	0.15	0.43	<LDM	0.42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
48	1929	0.54	<LDM	<LDM	<LDM	0.85	<LDM	0.11	0.39	<LDM							
52	1921	0.34	<LDM	<LDM	<LDM	0.78	<LDM	0.13	1.03	<LDM							
56	1914	0.46	0.31	<LDM	<LDM	1.10	<LDM	0.09	0.36	<LDM							
60	1907	1.22	0.38	<LDM	0.17	3.99	<LDM	0.51	1.39	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0.33	<LDM	<LDM	0.58

Legenda: Naf – Naftaleno; Ac – Acenaftileno; Ace – Acenafteno; Flu – Fluoreno; Phe – Fenantreno; Ant – Antraceno; Fluo – Fluoranteno; Pyr – Pireno; BaA - Benzo[a]Antraceno; Chr – Criseno; BbF - Benzo[b]Fluoranteno; BkF - Benzo[k]Fluoranteno; BaP - Benzo[a]Pireno; InP - Indeno[123, cd]Pireno; DBA - Dibenzo[ah]Antraceno; BghiP - Benzo[ghi]Perileno.

