

Artigo

Caracterização Química do Extrato Orgânico de Sedimentos em Áreas de Cultivo de Ostras e Mexilhões na Baía Sul de Florianópolis, SC

Sewald, A. M.; Rau, M.; Rudorff, N. M.; Bonetti, C.; Madureira, L. A. S.*

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (4), 413-433. Data de publicação na Web: 4 de julho de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Organic Extract Chemical Characterization of Sediments in Oyster and Mussel Culture Areas in the South Bay of Florianópolis, SC

Abstract: Santa Catarina is the greatest oyster and mussel producer in Brazil. The main cultivated species are the exotic oyster *Crassostrea gigas*, the native *Crassostrea rhizophorae* and the mussel *Perna perna*. Most of the production is concentrated in the capital city Florianópolis. This work aimed to assess possible alterations in the organic chemical composition of marine sediments caused by the intense cultures. For this purpose 17 sedimentary samples have been collected inside and outside of two oyster and mussel farms in the south bay region of Florianópolis. Values of atomic C/N ratio varied between 4.5 and 6.3, whereas H/C ratio averaged 0.8, indicating predominance of planktonic derived organic matter. Concentration of total phosphorus for all samples from both farms varied from 73 to 355 $\mu\text{g g}^{-1}$ of dry weight sediment. Below the producing areas the concentration of organic phosphorus (OP) was higher than the inorganic phosphorus (IP). Aliphatic hydrocarbons, extending from $n\text{-C}_{11}$ to $n\text{-C}_{40}$, were found in all samples of both regions. Sterols of planktonic and terrigenous sources were also found in all samples, with total concentrations extending from 3 to 22 $\mu\text{g g}^{-1}$. With the exception of cholesterol, no significant difference between concentration of sterols found in the samples below and outside of the culture areas could be associated with oyster production. The composition of monocarboxylic saturated and unsaturated acids were similar for both farms. The biodebris, faeces and pseudofaeces organic extract of *Crassostrea gigas* oyster showed no sterols or monocarboxylic acids distinct from those identified in the sedimentary samples. In terms of chemical composition the increase in OP and cholesterol values in the sediments seem to be related to the cultures.

Keywords: Oysters; lipids; sediment; Florianópolis.

Resumo

Santa Catarina se destaca como o maior produtor de ostras e mexilhões do Brasil. As principais espécies cultivadas são a ostra exótica *Crassostrea gigas*, a nativa *Crassostrea rhizophorae* e o mexilhão nativo *Perna perna*. A maior parte da produção concentra-se no município de Florianópolis. Este trabalho objetivou estudar possíveis alterações na composição química de sedimentos marinhos causadas pelo intenso cultivo de ostras e mexilhões. Para isso 17 amostras sedimentares foram coletadas dentro e fora de dois sítios de cultivo de ostras e mexilhões na Baía Sul de Florianópolis. As razões atômicas C/N de todas as amostras ficaram entre 4,5 e 6,3; já as razões H/C ficaram próximas de 0,8, o que indica uma origem orgânica planctônica. As concentrações de fósforo total para ambos os sítios variaram entre 73 e 355 $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco, sendo que dentro dos sítios a concentração de fósforo orgânico foi maior do que inorgânico. Hidrocarbonetos alifáticos, de $n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{40}$, foram encontrados nas amostras dos dois sítios com concentrações totais que variaram de 0,5 a 23 $\mu\text{g g}^{-1}$, mas não foi constatada diferença estatística significativa entre amostras presentes dentro e fora dos sítios. Esteróis de fitoplâncton e de plantas superiores foram encontrados em todas as amostras, com concentrações totais entre 3 e 22 $\mu\text{g g}^{-1}$. Com exceção do colesterol, não foi observada diferenças entre os sedimentos presentes dentro e fora dos sítios que pudesse ser associada ao cultivo de moluscos. A composição de ácidos monocarboxílicos foi semelhante para todas as amostras em ambos os sítios. A análise do extrato orgânico dos biodetritos, fezes e pseudofezes de ostras *Crassostrea gigas* não mostrou nenhum esterol ou ácido carboxílico diferente dos encontrados nas amostras sedimentares. Os resultados obtidos mostraram poucas diferenças entre a composição química dos sedimentos presentes dentro e fora dos sítios, sendo a mais significativa em relação ao fósforo. Os perfis das classes de compostos orgânicos estudados foram todos relativamente semelhantes em todas as amostras.

Palavras-chave: Ostras; lipídios; sedimento; Florianópolis.

*Universidade Federal de Santa Catarina, LOC-Laboratório de Oceanografia Costeira, Departamento de Geociências. CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

✉ luiz.madureira@ufsc.br

Caracterização Química do Extrato Orgânico de Sedimentos em Áreas de Cultivo de Ostras e Mexilhões na Baía Sul de Florianópolis, SC

Anderson M. Sewald,^a Martinho Raul,^b Natalia M. Rudorff,^c Carla Bonetti,^d Luiz Augusto dos S. Madureira^{a,*}

^aQuimsar Química Fina Ltda, Rua Caetano Silveira, 4, Jardim Eldorado, CEP 88130-000, Palhoça, SC.

^bUniversidade Federal de Santa Catarina, LQAG-Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, Departamento de Química, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

^cInstituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, Divisão de Sensoriamento Remoto, Av. dos Astronautas, 1758, CEP 12227-010, São José dos Campos, SP, Brazil.

^dUniversidade Federal de Santa Catarina, LOC-Laboratório de Oceanografia Costeira, Departamento de Geociências. CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

* luiz.madureira@ufsc.br

Recebido em 31 de janeiro de 2012. Aceito para publicação em 21 de junho de 2012

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

2.2. Amostragem

2.3. Extração, fracionamento e análise da matéria orgânica

2.4. Equipamentos

2.5. Determinação de Fósforo

2.6. Determinação de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio (CHN)

2.7. Processamento e análise dos constituintes biológicos

3. Resultados e Discussão

3.1. Granulometria, análise elementar e fósforo

3.2. Análise do Extrato Orgânico dos Sedimentos

4. Conclusões

1. Introdução

O cultivo de moluscos tem se expandido rapidamente no litoral brasileiro e Santa Catarina se destaca como o maior produtor nacional de ostras e mexilhões. As principais espécies cultivadas no estado são as ostras exóticas *Crassostrea gigas*, a nativa *Crassostrea rhizophorae* e o mexilhão nativo *Perna perna*.¹ A maior parte da produção concentra-se no

município de Florianópolis, o qual, em 2005, segundo dados da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina - EPAGRI, produziu 54,4% das ostras e 9,14% de mexilhões no estado. Os cultivos nesse município concentram-se nas áreas costeiras, com os principais núcleos de produção em Sambaqui e Santo Antônio de Lisboa, na Baía Norte, e Ribeirão da Ilha e áreas próximas, na Baía Sul.²

Ostras e mexilhões são grandes filtradores da água do mar e se alimentam das partículas em suspensão

como algas e matéria orgânica particulada. As partículas com tamanhos adequados são digeridas e os restos liberados como fezes. Por outro lado, as partículas com tamanho inadequado para entrada nos canais digestivos são envoltas em uma camada proteica e liberadas na forma de péletes como pseudofezes. Grandes quantidades de biodetritos gerados por esses moluscos podem ser depositados embaixo dos sítios ou também no entorno, dependendo do regime hidrodinâmico no local.³ Como a fonte de material orgânico que alimenta os mexilhões é a mesma depositada no sedimento na região, pode-se esperar que a composição química do sedimento onde ocorre a deposição dos biodetritos não seja muito diferente de outros locais onde ocorre apenas a deposição dos restos dos organismos planctônicos.⁴

De acordo com a literatura, atividades de maricultura podem gerar impactos nos locais de cultivos. Alguns estudos já foram realizados sobre os problemas causados pela grande quantidade de matéria orgânica, fezes e pseudofezes, gerados durante a filtração que envolve dezenas de litros de água por dia. Foram constatadas alterações nos sedimentos presentes dentro dos sítios, em relação a locais mais afastados, tais como aumento do teor de matéria orgânica, diminuição do teor de oxigênio dissolvido, alterações nas correntes hidrodinâmicas e principalmente alterações nas comunidades bentônicas (entre estas, os foraminíferos) nos sedimentos presentes dentro dos sítios.^{3,5,6}

Hartstein e Rowden fizeram um estudo em sítios com diferentes regimes hidrodinâmicos e constataram que nos locais sob fortes correntes marinhas as alterações sedimentares foram muito pequenas ou inexistentes.⁷ Já em sítios sob influência de correntes mais fracas, as alterações nos sedimentos foram mais evidentes, destacando o aumento dos teores orgânicos e a maior abundância de taxa tolerantes a este enriquecimento (determinadas espécies de poliquetas, ofiúroides e moluscos bivalves). Desta forma, pode-se concluir que a intensidade das correntes locais ajuda a dispersar os biodetritos, fezes e pseudofezes, gerados pelos moluscos, diminuindo assim o acúmulo embaixo dos sítios e evitando possíveis efeitos nocivos à biota local. Entretanto, outros problemas podem também estar associados à forma de cultivo. Por exemplo, os cultivos em cordas e espinhéis, suspensos na água, podem causar diminuição da circulação da água assim como da força das correntes, principalmente em lugares com pouca profundidade, o que favorece a deposição dos biodetritos nesses locais.

Na literatura são reportados estudos sobre

variações na intensidade das correntes, alterações no teor de matéria orgânica e na composição de foraminíferos. No trabalho realizado por Chamberlain e colaboradores,⁶ foram encontradas diferenças entre os dois sítios estudados. Em um deles foi observada uma camada espessa de biodepósito logo abaixo da área de cultivo e a uma extensão de até 40 m no sentido da corrente principal. No segundo local não foi observada a formação da camada e encontraram poucas alterações nas características biogeoquímicas dos sedimentos abaixo do sítio. Os autores atribuíram essa disparidade às diferenças nos padrões hidrodinâmicos entre os dois locais, sugerindo que as variações das correntes seriam fatores determinantes para a formação dos biodepósitos. Um aumento nos teores de carbono, enxofre e nitrogênio, com formação de um ambiente anóxico e redutor na interface água-sedimento, também foi relatado em áreas de cultivo na Baía de Ubatuba, São Paulo.⁸ A maior quantidade de matéria orgânica pode provocar a proliferação de várias espécies oportunistas, bem como a extinção de outras. Certas espécies de foraminíferos respondem bem ao aumento de compostos orgânicos nos sedimentos, tendo suas populações significativamente aumentadas, o que causa a redução ou mesmo desaparecimento das espécies menos tolerantes, resultando na diminuição da biodiversidade local.⁹ Embora tenham sido reportadas algumas alterações físicas e biológicas associadas ao cultivo, poucos são os trabalhos desenvolvidos que apresentam resultados sobre a composição do extrato orgânico de sedimentos presentes nesses locais. Em um estudo recente no lago Créteil, próximo a Paris, foi feita uma avaliação sobre a variação na composição lipídica encontrada no seston (material particulado em suspensão na coluna d'água de origem orgânica ou inorgânica), zooplâncton e sedimentos recentemente depositados em função de alterações na estrutura da cadeia alimentar, com a presença e ausência de peixes carnívoros.¹⁰

No presente trabalho foram avaliados os extratos orgânicos de sedimentos provenientes de locais dentro e fora de dois sítios de cultivo, com o objetivo de verificar possíveis alterações na composição lipídica associada à presença dos biodetritos. São apresentados os resultados para três grupos de compostos orgânicos: hidrocarbonetos, esteróis e ácidos graxos. Também foram analisados os biodetritos (fezes e pseudofezes) produzidos pelas ostras cultivadas no Laboratório de Cultivo de Moluscos da UFSC e a resposta das populações de foraminíferos às características geoquímicas dos sedimentos dos sítios.

2. Materiais e Métodos

2.1. Área de Estudo

As amostras de sedimentos foram coletadas na Enseada do Ribeirão da Ilha ou Costeira do Ribeirão situada na região sudoeste da Ilha de Santa Catarina, integrando o sistema costeiro da Baía Sul (Figura 1). Destaca-se como um dos locais de maior tradição de cultivo de moluscos no estado, com 98% da produção de Florianópolis. A Baía Sul possui cerca de 30 km de comprimento máximo e 6,8 km de largura média, com uma área total de 125 km². O relevo de fundo é relativamente plano e raso (5,0 m em média), com as maiores profundidades ocorrendo nos canais de

circulação, que ficam mais próximos ao eixo central (máximo 9,5 m) e na desembocadura sul. A abertura para o Oceano Atlântico possui cerca de 830 m de largura e 30 m de profundidade.²

Na região são empregados basicamente três tipos de sistemas de cultivo de moluscos, que dependem das condições do local (profundidade e circulação) e da espécie cultivada. Os sistemas são: a mesa, a balsa e o espinhel. O mais empregado é o suspenso flutuante de espinhel, conhecido também por *long-line*, no qual as cordas de mexilhão ou as lanternas de ostra são amarradas a cabos que ficam suspensos, paralelos à superfície da água e presos aos flutuadores, que são ancorados ao fundo. Os organismos cultivados ficam constantemente submersos, já que a estrutura acompanha a variação do nível do mar (Figura 2).

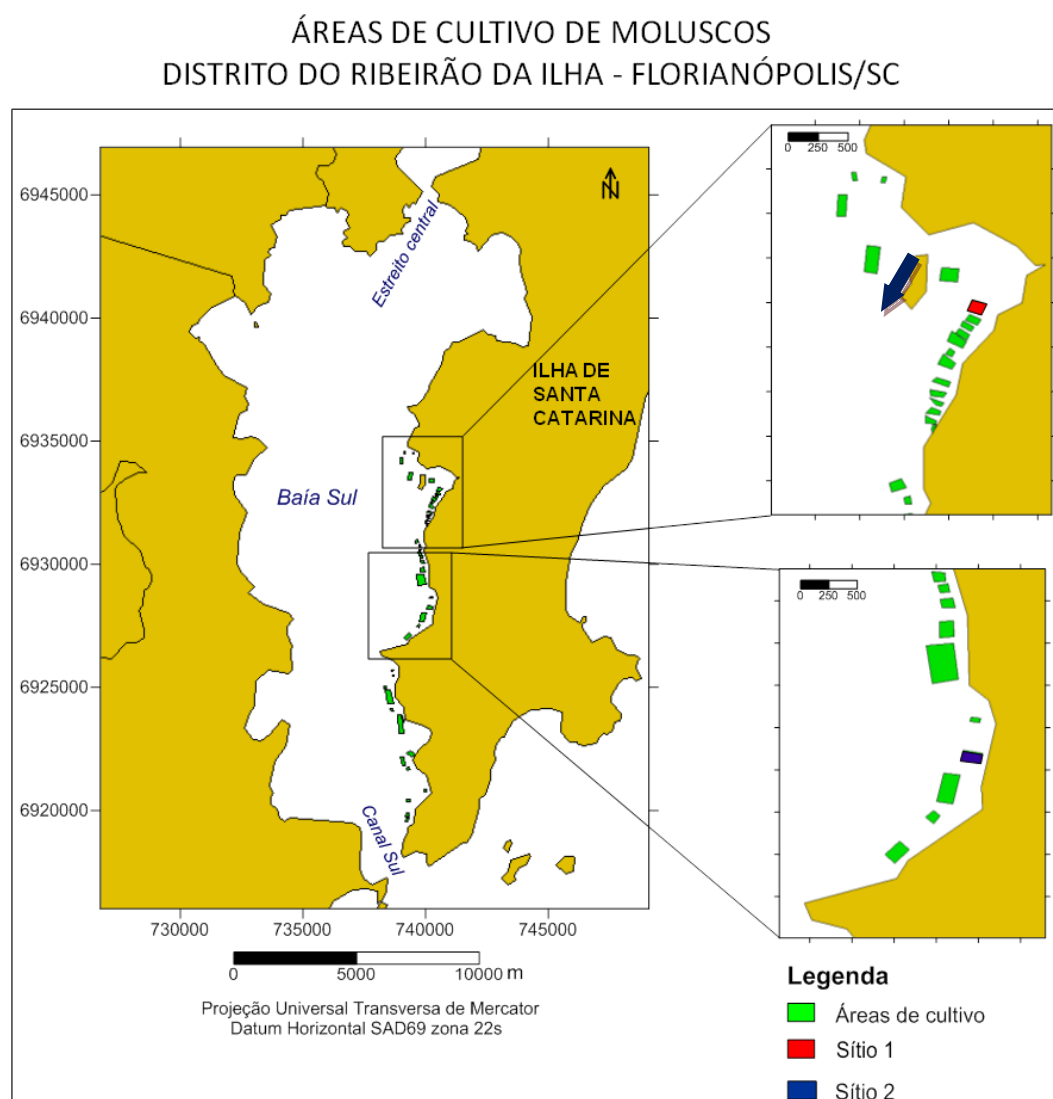


Figura 1. Áreas de cultivo no Ribeirão da Ilha e os sítios de cultivo selecionados no presente estudo. Sítio 1, no Alto Ribeirão, e Sítio 2, na Ponta do Caiacanga. As coordenadas dos sítios foram obtidas na base de dados do Escritório Municipal de Agropecuária Pesca e Abastecimento (IGEOP/EPAGRI), 2004

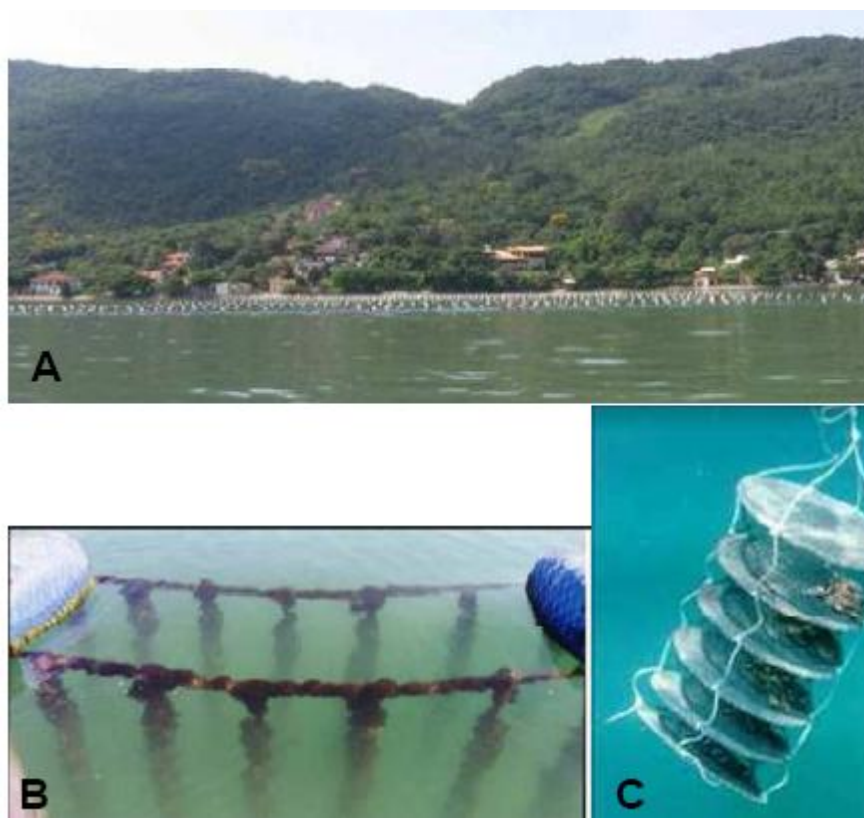


Figura 2. (A) Sistema de cultivo suspenso flutuante com espinhéis (*long-lines*) no Ribeirão da Ilha; (B) cordas de mexilhões sustentadas pelos espinhéis; (C) lanterna de ostras

Os dois sítios escolhidos para o estudo foram definidos a partir de critérios, primeiramente hidrodinâmicos, tendo como objetivo escolher áreas com diferentes graus de exposição às correntes, e, secundariamente, pelas características e condições do cultivo. Buscou-se neste caso condições as mais semelhantes possíveis para facilitar a comparação entre os sítios. Foram realizadas visitas em vários sítios para coletar dados referentes aos tipos de cultivo, tais como a espécie de molusco cultivada, o sistema utilizado (estacas ou *long-lines*), a estrutura física (tamanho da área, orientação em relação à linha de costa), densidade de organismos cultivados por metro cúbico, profundidade e idade da fazenda de cultivo.

Sítio 1- Alto Ribeirão

O Sítio 1, denominado no estudo como sítio Alto Ribeirão, localiza-se no norte do Ribeirão da Ilha (6933360,7, 740792,3 UTM zona 22s), na altura do Rio Cubatão e enquadra-se no sub-ambiente norte da Baía Sul. O sistema de cultivo empregado é o suspenso flutuante de espinhel (*long-line*). As espécies cultivadas são a ostra *Crassostrea gigas* e o mexilhão *Perna perna* em espinhéis alternados. No

total são 18 espinhéis alinhados paralelamente à linha de costa. O cultivo possui uma área de 100 x 150 m, com o maior lado perpendicular à linha de costa e está em funcionamento desde o ano 2000. O cultivo encontra-se ainda em fase expansiva de produção, sendo que os últimos 6 espinhéis, voltados para o interior da Baía, haviam sido colocados apenas 5 meses antes da realização das coletas sedimentológicas, em 2008. O cultivo se divide, portanto, numa área mais antiga, com 7 anos de produção e outra mais recente, de apenas 1 ciclo de produção, com 5 meses, até a data das coletas.

Sítio 2- Ponta do Caiacanga

O Sítio 2 localiza-se mais ao sul do Ribeirão (6928689,48, 740414,1 UTM zona 22s), um pouco antes da Ponta do Caiacanga, sendo denominado sítio Ponta do Caiacanga. Esse trecho é caracterizado por um regime hidrodinâmico mais intenso que o anterior, devido à sua proximidade à desembocadura sul da Baía e também pela presença de um canal mais profundo de circulação, próximo à linha de costa, que chega a passar pela área do sítio. As profundidades variam de 2 a 5 m. O sistema de cultivo utilizado neste sítio também é do tipo espinhel, possuindo 18

espinhéis enfileirados paralelamente à costa. Cerca de 70% deste cultivo é ocupado pela ostra *Crassostrea gigas* e 30% por mexilhões *Perna perna*. A área do cultivo é de 100 x 200 m. Esse sítio está em funcionamento desde 1997, totalizando 11 anos de atividade até a data da coleta.

2.2. Amostragem

As amostras foram coletadas pelo grupo do Laboratório de Oceanografia Costeira (LOC) do Departamento de Geociências da UFSC. Amostras da camada superficial de fundo, primeiros centímetros, foram obtidas com auxílio de um pegador de mandíbula do tipo *van Veen* a uma profundidade média de três metros. As amostras destinadas às análises químicas foram mantidas no *freezer* e, posteriormente, uma alíquota foi liofilizada, macerada e peneirada em malha de 250 μm . As amostras para

análises biológicas foram fixadas e coradas em solução de álcool 60% com Rosa de Bengala (2g : 1000 mL). A análise granulométrica foi realizada no LOC e seguiu a metodologia descrita por Suguio.¹¹

Em relação aos sítios de cultivo, foram separadas três regiões (Figura 3):

- **Dentro do Sítio:** Amostras coletadas imediatamente abaixo do cultivo. Esta região tem influência direta dos biodetritos.

- **Próximo do Sítio:** Amostras coletadas a uma distância de 30 metros do limite do cultivo. Esta é uma região considerada com influência indireta dos biodetritos.

- **Distante do Sítio:** Amostras coletadas a uma distância de 75 metros do limite do cultivo. Esta região caracteriza-se por estar supostamente fora da influência dos biodetritos. A nomenclatura utilizada para organização e manipulação das amostras e de seus resultados está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição dos códigos das amostras de sedimentos coletadas abaixo, próximo (30 m) e distante (75 m) nos dois sítios estudados. Profundidade da coluna d'água em metros

Sítio 1 (S1): Alto Ribeirão								
Código								
S1 02	S1 03	S1 04	S1 12	S1 13		S1 21	S1 22	S1 23
Prof. (m)	2,25	2,50	3,20	3,00		3,20	3,50	3,25
2,20								
Dentro do sítio			Próximo do sítio			Distante do sítio		
Sítio 2 (S2): Ponta do Caiacanga								
S2 02	S2 04	S2 05	S2 12	S2 13	S2 14	S2 30	S2 31	S2 32
3,50	4,00	4,00	4,00	4,25	4,50	5,50	5,50	5,50
Dentro do sítio			Próximo do sítio			Distante do sítio		

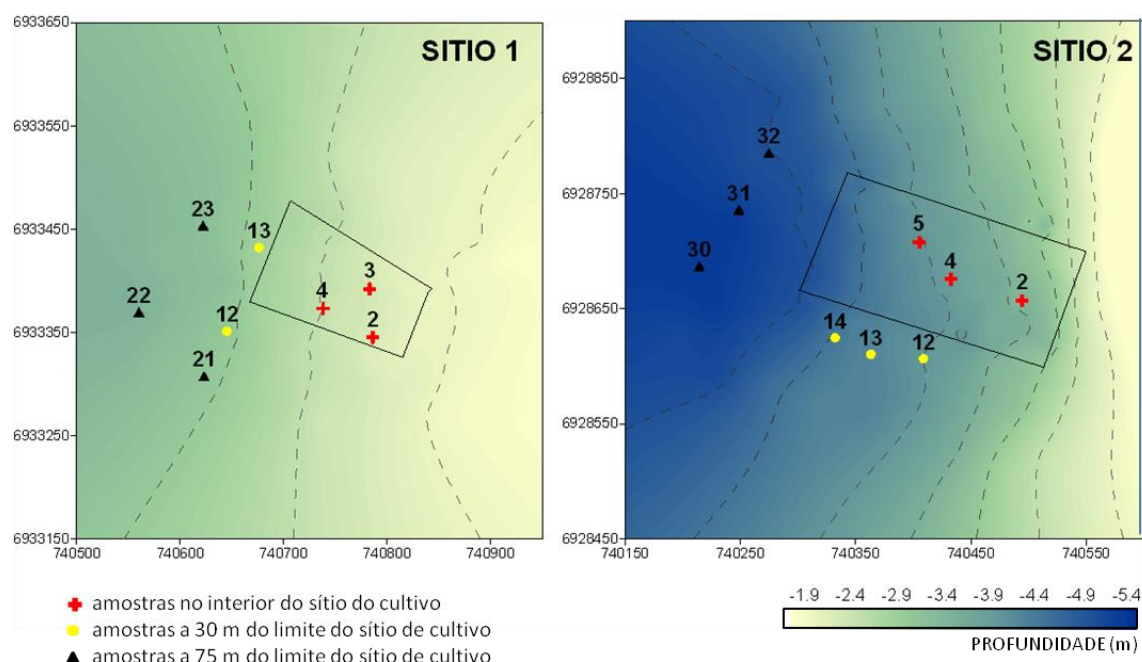


Figura 3. Pontos de amostragem de sedimentos superficiais no Sítio 1, Alto Ribeirão, e no Sítio 2, Ponta do Caicanga. As áreas retangulares indicam os limites de cada sítio de cultivo

2.3. Extração, fracionamento e análise da matéria orgânica

Todas as etapas de extração e fracionamento seguiram o esquema descrito no fluxograma apresentado na Figura 4. Resumidamente, cerca de 5g de sedimento, seco e peneirado, foram misturados com 1g de cobre metálico ativado em um tubo de propileno, no qual adicionou-se os solventes extratores. A extração foi efetuada em três etapas, com 15 mL de metanol/diclorometano (1:1), 15 mL de diclorometano e 15 mL de diclorometano/hexano (1:1), respectivamente. Após a adição do solvente, os tubos foram agitados em vórtex por cerca de 30 s e então colocados em banho de ultrassom por 40 min. Em seguida centrifugou-se a 4000 rpm por 10 min. e coletou-se o sobrenadante em balão de 125 mL. No final, obteve-se cerca de 45 mL de solução contendo o extrato 1, que foi armazenado no congelador.

a) Hidrólise básica do extrato 1: A solução contendo o extrato 1 foi concentrada em rota- evaporador até 3 mL, transferida para um tubo de vidro e seca sob fluxo de N_2 . Após adicionou-se 5 mL de solução de KOH a $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em metanol:água (9:1) que foi agitada no vórtex por 30 s e então levada para estufa, onde permaneceu a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após os tubos serem resfriados a temperatura ambiente, adicionou-se 10 mL de água desionizada e ajustou-se o pH próximo de 1,0 com ácido clorídrico concentrado. Em seguida adicionou-se 5 mL de diclorometano e agitou-se no vórtex. A fase orgânica

foi coletada com pipeta de Pasteur. Repetiu-se a extração mais duas vezes obtendo-se cerca de 15 mL de solução, na qual adicionou-se cerca de 2g de sulfato de sódio anidro para remoção da água.

b) Fracionamento do extrato 1: A solução contendo o extrato 1, hidrolisado, foi concentrada até 2 mL e fracionada em coluna com 2g de silicagel (desativada a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e reativada com 5 % de água), 2 g de alumina (desativada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h e reativada com 5% de água) e 0,5 g de cobre ativado. Foram obtidas 4 frações: fração 1 (F1), contendo os hidrocarbonetos saturados, eluída com 18 mL de hexano; fração 2 (F2), para obtenção dos hidrocarbonetos insaturados, eluída com 20 mL de diclorometano; fração 3 (F3), com 15 mL de acetato de etila e metanol (2:1) para eluição dos álcoois (não detectados) e esteróis; e a fração 4 (F4), eluída com 18 mL de acetato de etila e ácido acético (3:1) para obtenção dos hidroxiácidos e ácidos graxos. As frações F3 e F4 foram silanizadas (com BSTFA) antes das análises cromatográficas. Os ácidos isolados na fração F4 foram esterificados e a determinação quantitativa foi realizada por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) por meio da comparação direta entre as áreas dos picos dos compostos e do padrão interno ácido 11,14-eicosadienoico, na forma de metil éster. Os ácidos monocarboxílicos lineares foram identificados com o uso dos fragmentos $m/z = 87, 101, 143$ e 199 e os hidroxiácidos com $m/z = 73, 89, 175, 299$ e 343 . Os ácidos insaturados foram identificados por meio da comparação com os espectros de massas da

biblioteca NIST.

c) Hidrólise do resíduo: O resíduo 1 foi submetido a uma hidrólise básica com 5 mL de hidróxido de potássio a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em metanol-água (9:1) a 80°C por 1 hora. Após isso, acidificou-se o meio com solução de HCl a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ até pH próximo de 1, centrifugou-se e coletou-se o sobrenadante em funil

de separação. Em seguida procedeu-se a extração dos compostos orgânicos com diclorometano. O extrato foi lavado com água e a fase orgânica separada, seca com sulfato de sódio anidro e concentrada em rota-evaporador até 1 mL. Foi feita então a esterificação e a silanização para posterior análise no CG-EM.

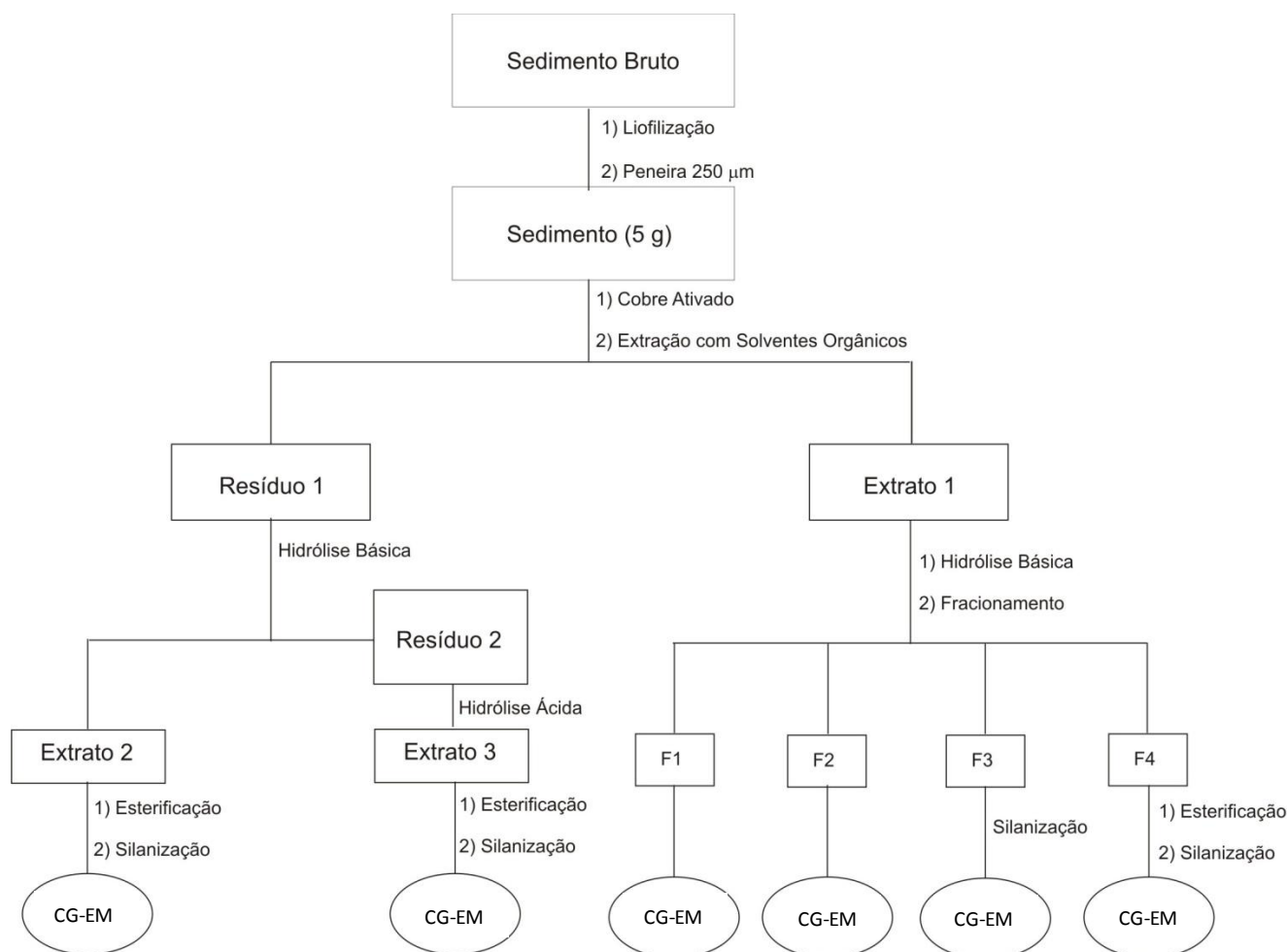


Figura 4. Fluxograma de extração e fracionamento do extrato orgânico proveniente das amostras dos sedimentos dos dois sítios de cultivo. Todas as frações foram analisadas por CG-EM

2.4. Equipamentos

As análises cromatográficas dos hidrocarbonetos saturados e insaturados (F1 e F2, respectivamente) foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (CG-DIC) da Shimadzu modelo 2014. A identificação dos esteróis na fração F3 e dos ésteres e hidroxi-ésteres na fração F4 foram realizadas em cromatógrafo a gás da Thermo Finnigan acoplado ao espectrômetro de massas Polaris Q (CG-EM) utilizando o software “Xcalibur” para aquisição e análise dos dados. Em

ambos os casos, a coluna capilar utilizada foi Restek-5MS de 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura filme. Programa de temperatura: inicial (50°C , 2 minutos), rampa 5°C min^{-1} , final (300°C , 15 minutos). A injeção de cada extrato ($1 \mu\text{L}$) foi realizada manualmente no modo *splitless* (30 s).

As análises quantitativas das frações foram realizadas no CG com o uso de padrões internos adequados. Para a fração F1 utilizou-se *n*-hexadecano deuterado ($8 \mu\text{g mL}^{-1}$), para F3 o androstanol ($4 \mu\text{g mL}^{-1}$) e para a F4 o composto *cis*-11-14-eucosanodienoato de metila ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$). Não foram

encontrados compostos de interesse na fração F2. Os esteróis foram identificados utilizando-se os fragmentos $m/z = 129$ para $C_{27} - C_{29} \Delta^5$ e $\Delta^{5,22}$, $m/z = 215$ para $C_{27} - C_{29} \Delta^0$ e $m/z = 257$ para $C_{27} - C_{29} \Delta^{22}$ juntamente com os respectivos íons moleculares. A análise quantitativa foi realizada por comparação entre as áreas dos picos dos compostos e do padrão interno androstanol.

Antes do início dos testes de extração com a coluna de fracionamento fez-se uma curva de calibração com uma solução *mix* de *n*-alcanos, pristano e fitano. A solução estoque, com concentrações individuais de 1000 mg L^{-1} (*AccuStandard*), foi diluída obtendo-se cinco níveis de concentração: 5,0, 10, 20, 40, $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Adicionou-se o padrão-interno deuterado (*n*- C_{16}), de modo a resultar em concentração final de $4 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ em cada solução de calibração. O valor de *R* para os hidrocarbonetos alifáticos foi igual ou superior a 0,99. A recuperação do padrão *surrogate* foi superior a 70% na maioria das amostras. O limite de detecção foi de $2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Foi considerado como limite de quantificação o menor ponto usado na curva de calibração, $5,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$.

2.5. Determinação de Fósforo

Todas as análises para determinação de fósforo e curva de calibração foram realizadas em triplicata, sendo que os valores de fósforo orgânico foram obtidos pela diferença entre total e inorgânico. O método utilizado foi o fosfomolibdico, conforme descrito por Murphy e colaboradores.¹²

2.6. Determinação de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio (CHN)

As determinações do carbono, nitrogênio e hidrogênio em cada amostra foram realizadas em um aparelho de análise elementar da Carlo Erba, modelo EA1100. As amostras, aproximadamente 500 mg, foram tratadas com 0,5 mL de solução de HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a descarbonatação. Em seguida foram secas em uma chapa de aquecimento com temperatura média de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

2.7. Processamento e análise dos constituintes biológicos

As amostras sedimentológicas destinadas ao estudo das populações de foraminíferos bentônicos foram processadas seguindo a metodologia proposta por Debenay e colaboradores.¹³ Um volume de 50 mL de sedimento úmido foi peneirado em malha de $63 \text{ } \mu\text{m}$ para eliminação dos finos. O material retido na peneira foi submetido ao processo de flotação com tricloroetileno. O sobrenadante resultante deste processo, onde encontram-se concentradas as testas de foraminíferos e outros constituintes biológicos leves, foi analisado sob estereomicroscópio com magnificação de 160x. A identificação das espécies presentes nas amostras baseou-se na composição e na morfologia das testas (por exemplo, número e arranjo das câmaras e distribuição das aberturas e poros), seguindo a proposta de classificação taxonômica de Loeblich e Tappan.¹⁴

3. Resultados e Discussão

3.1. Granulometria, análise elementar e fósforo

Os resultados das análises granulométricas nos Sítios 1 e 2 são apresentados na Figura 5. É conhecido que as características granulométricas dos sedimentos influenciam a adsorção e acumulação de matéria orgânica e de metais. Quanto menor o tamanho do grão, maior tende a ser a quantidade de matéria orgânica presente. As argilas são excelentes adsorventes enquanto que a areia, sendo constituída por grãos de quartzo, tem menor capacidade de acumulação de compostos orgânicos.^{15,16} Observa-se que no Sítio 1 a areia é o principal constituinte da maioria das amostras, principalmente dentro da área de cultivo, enquanto no Sítio 2 ocorre predominância de silte. Comparando-se os teores de matéria orgânica encontrados conforme a análise de CHN (Tabela 2) com os valores granulométricos, observa-se que nas amostras onde ocorreu predomínio de silte existe maior porcentagem de matéria orgânica.

A matéria orgânica presente em sedimentos marinhos pode ser de origem aquática, terrestre ou mistura de ambas. A presença de celulose tem uma grande influência nas razões atômicas C/N e H/C. Plantas superiores vasculares são constituídas em grande parte por celulose, que não contém nitrogênio, apresentando valores de C/N em torno de

20 ou acima. As plantas aquáticas, avasculares, possuem valores de C/N entre 4 e 10. Embora ocorra variação no teor de carbono orgânico entre os pontos amostrados, observa-se que as razões molares C/N e

H/C tiveram pouca variação, com médias de $5,46 \pm 0,42$ e $0,82 \pm 0,04$, características de matéria orgânica de origem marinha.¹⁷

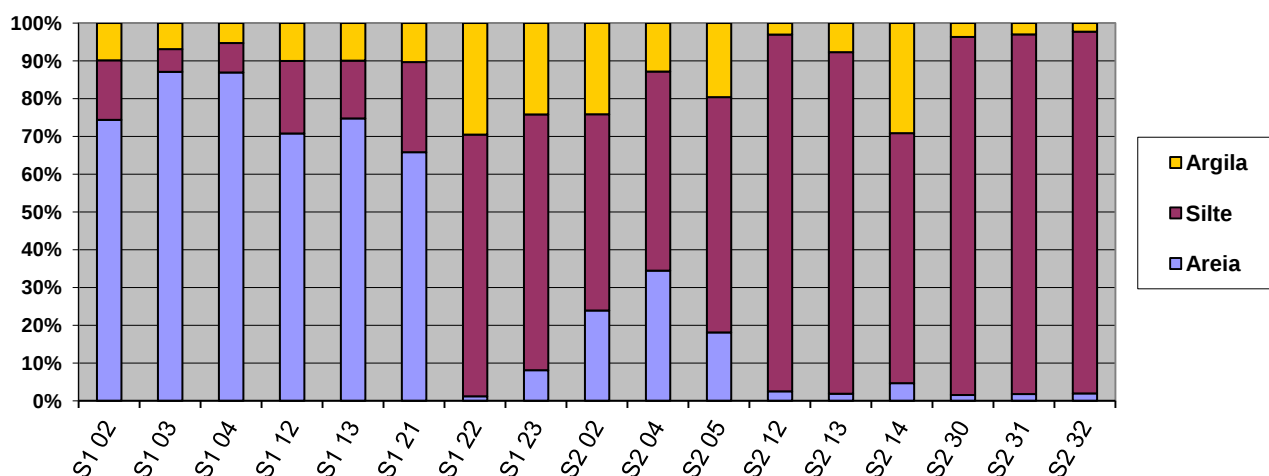


Figura 5. Distribuição granulométrica para as amostras de sedimentos nos sítios S1 e S2

Os valores médios das concentrações de fósforo determinados nas duas regiões estão descritos na Tabela 2. Observa-se que os valores de fósforo total (PT) e inorgânico (PI) aumentaram de dentro para fora dos sítios. Já a concentração de fósforo orgânico (PO) foi maior dentro das áreas de cultivo (Figura 6). Comparando-se os valores granulométricos com as concentrações de fósforo, é possível verificar que as amostras com maiores porcentagens de silte apresentam maiores concentrações de fósforo total, o que pode ser explicado pelo fato de grãos menores terem maior área superficial e consequentemente maior capacidade de adsorção de matéria orgânica e minerais.

A formação de ambiente redutor anóxico no sedimento, gerado pelo enriquecimento orgânico causado pelos biodetritos dos moluscos, poderia explicar a menor concentração de PI nos sedimentos presentes dentro dos sítios. Em primeiro lugar tem-se a remineralização da matéria orgânica que ocorre mais rapidamente em um ambiente oxidante. O segundo está na forma com que os fosfatos, fósforo inorgânico, ficam adsorvidos ou ligados quimicamente ao sedimento. Segundo Esteves,¹⁸ os íons de ferro que predominam em ambientes oxidantes são os férricos (Fe^{3+}) e normalmente estão precipitados na forma de

hidróxidos hidratados quando o pH é maior do que 3, o que ocorre em ambientes marinhos. Estes hidróxidos possuem cargas positivas e podem adsorver espécies fosfatadas, assim o fósforo inorgânico tem sua concentração aumentada no sedimento. Já em ambientes redutores, os íons férricos podem ser reduzidos para íon ferrosos (Fe^{2+}) promovendo a liberação de fosfatos para a coluna da água, ou seja, a quantidade de fósforo inorgânico no sedimento é reduzida. O enriquecimento orgânico causado pelos biodetritos dos moluscos também pode explicar a maior concentração de PO nos sedimentos presentes dentro dos sítios, pois essa deve ser a forma predominante de fósforo nos biodetritos gerados pelos moluscos. A principal diferença entre os teores de fósforo dos Sítios 1 e 2 está na região próxima à área de cultivo, onde foram determinadas concentrações diferentes para fósforo. No Sítio 1 tem-se a concentração média de PT igual a $65,9 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco, que é significativamente menor do que na mesma região no Sítio 2, com $306,0 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco. Isso pode estar associado à diferença no regime hidrodinâmico desses locais e ao baixo teor de finos encontrado na região abaixo do cultivo, no Sítio 1 (Figura 5).

Tabela 2. Análise elementar de CHN, razões atômicas e concentrações de fósforo total (PT), inorgânico (PI) e orgânico (PO) para os Sítios 1 e 2

Amostra	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	C/N	H/C	Concentração Fósforo PT	($\mu\text{g g}^{-1}$ extrato seco) PI	PO
S1 02	0,20	0,91	0,69	4,55	0,76	203,0 $\pm$ 4,8	46,6 $\pm$ 5,0	156,4
S1 03	0,04	0,21	0,17	5,25	0,81	83,4 $\pm$ 2,4	19,5 $\pm$ 1,9	63,9
S1 04	0,05	0,24	0,20	4,80	0,83	81,1 $\pm$ 3,0	23,1 $\pm$ 1,7	58,0
S1 12	0,09	0,50	0,40	5,56	0,80	73,7 $\pm$ 19,3	54,7 $\pm$ 8,8	17,0
S1 13	0,06	0,33	0,27	5,50	0,82	58,2 $\pm$ 12,7	44,2 $\pm$ 5,4	14,0
S1 21	0,06	0,38	0,31	6,33	0,82	74,3 $\pm$ 9,9	46,9 $\pm$ 6,4	27,4
S1 22	0,25	1,49	1,08	5,96	0,72	255,8 $\pm$ 16,6	136,6 $\pm$ 8,3	119,2
S1 23	0,23	1,28	1,03	5,56	0,80	207,2 $\pm$ 6,4	133,8 $\pm$ 4,3	73,4
S2 02	0,21	1,10	0,88	5,24	0,80	192,9 $\pm$ 2,5	62,3 $\pm$ 4,4	130,6
S2 04	0,22	1,16	1,02	5,27	0,88	227,7 $\pm$ 6,3	95,2 $\pm$ 13,3	132,6
S2 05	0,23	1,26	1,13	5,48	0,90	265,0 $\pm$ 18,6	96,3 $\pm$ 0,7	168,7
S2 12	0,26	1,34	1,18	5,15	0,88	317,6 $\pm$ 12,3	115,9 $\pm$ 0,7	201,7
S2 13	0,27	1,57	1,25	5,81	0,80	354,7 $\pm$ 8,2	138,2 $\pm$ 8,8	216,5
S2 14	0,26	1,43	1,23	5,50	0,86	245,7 $\pm$ 5,9	126,6 $\pm$ 1,2	119,0
S2 30	0,27	1,44	1,17	5,33	0,81	275,9 $\pm$ 10,4	145,7 $\pm$ 11,5	130,2
S2 31	0,28	1,59	1,31	5,68	0,82	292,8 $\pm$ 38,2	171,3 $\pm$ 5,3	121,6
S2 32	0,28	1,63	1,30	5,82	0,80	281,2 $\pm$ 21,4	173,8 $\pm$ 6,4	107,5

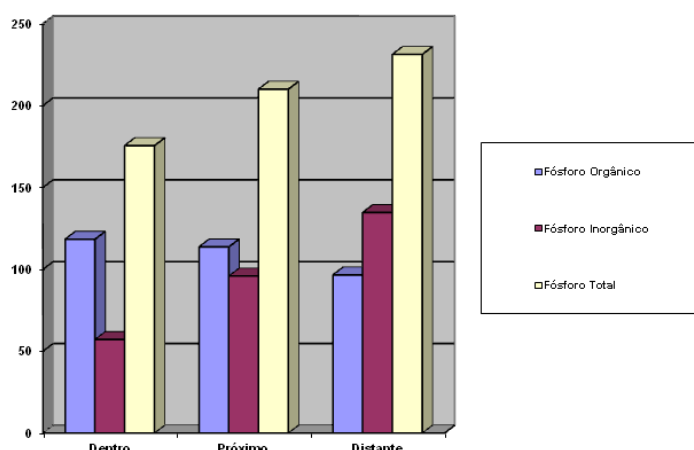


Figura 6. Distribuição média de fósforo determinada nos dois sítios

3.2. Análise do Extrato Orgânico dos Sedimentos

3.2.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos, *n*-alcanos na faixa de *n*-C₁₄ a *n*-C₃₄ estão presentes em quase todos os tipos de sedimentos marinhos e podem predominar em diversos locais, mesmo que não ocorra qualquer tipo de contaminação. Hidrocarbonetos isoprenoides pristano (C₁₉) e fitano (C₂₀) também são comuns em sedimentos costeiros, oriundos principalmente da decomposição da clorofila,¹⁹ embora possam ser

também provenientes do alfa-tocoferol, componente minoritário nas membranas lipídicas de algas e plantas terrestres.²⁰

Em sedimentos com aporte orgânico bastante enriquecido por matéria orgânica de plantas superiores (terrestres), observa-se predominância significativa de hidrocarbonetos ímpares sobre os pares, principalmente acima de 21 átomos de carbono, com máximos em *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ ou *n*-C₃₁.²¹ Por outro lado, o aporte orgânico com maior influência de fitoplâncton apresenta predominância de hidrocarbonetos ímpares, com menos de 21 átomos de carbono e máximos em *n*-C₁₅, *n*-C₁₉ e particularmente *n*-C₁₇.

Com base nos valores obtidos para os dois sítios, não foi observada predominância significativa de hidrocarbonetos menores do que $n\text{-C}_{21}$, característicos de plantas aquáticas (Figura 7). O que se observou foi a maior quantidade dos hidrocarbonetos provenientes de plantas terrestres em todos os locais, inclusive com o predomínio dos alcanos $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$, encontrados em ceras epicuticulares de plantas superiores, com valores que variaram de 0,09 a $0,57 \mu\text{g g}^{-1}$ para o $n\text{-C}_{31}$. Essas

concentrações são semelhantes às encontradas em outros estuários com predomínio de fontes terrestres.²²⁻²⁴ Os hidrocarbonetos pares são normalmente sintetizados em menor quantidade do que os homólogos ímpares por plantas terrestres e por fitoplâncton. O perfil dos hidrocarbonetos encontrados nos dois sítios estudados é composto por uma mistura entre hidrocarbonetos de fontes terrestre e marinha.²⁵

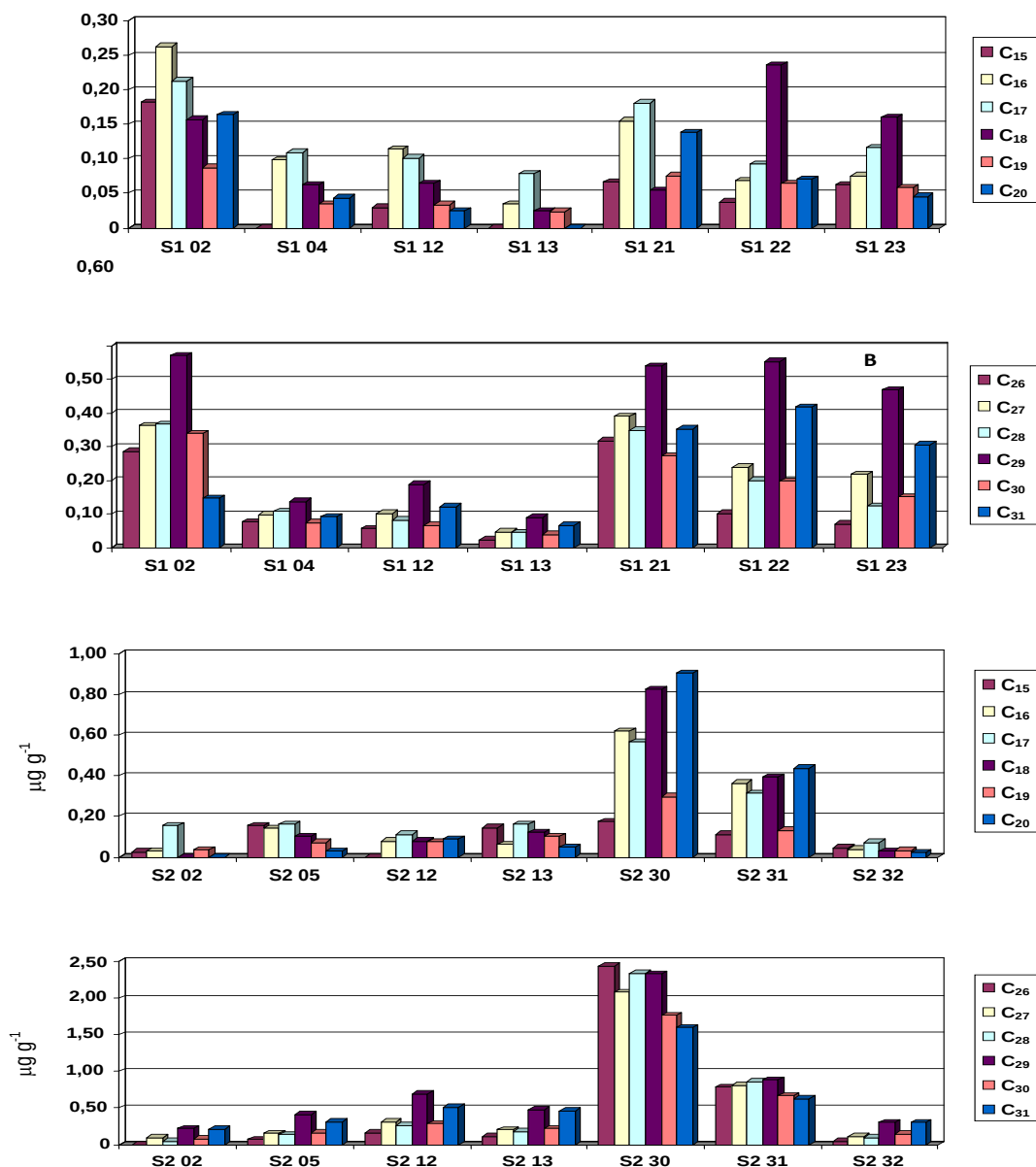


Figura 7. Concentrações dos hidrocarbonetos de $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{20}$ e de $n\text{-C}_{26}$ a $n\text{-C}_{31}$ nas amostras de sedimentos coletadas no Sítio 1 dentro (S1 02, S1 04), próximo (S1 12 e S1 13) e distante (S1 21, S1 22 e S1 23) da área de cultivo e Sítio 2 dentro (S2 02 e S2 05), próximo (S2 12 e S2 13) e distante (S2 30, S2 31 e S2 32) da área de cultivo. Não foram detectados hidrocarbonetos no local S1 03. Os resultados dos locais S2 02, S2 14 não diferem dos demais e foram omitidos para facilitar a visualização

Dentre os isoprenoides, os mais importantes são os hidrocarbonetos pristano e fitano, encontrados em todas as amostras. A razão pristano/fitano pode ser usada como indicador das condições de deposição. Para ambientes que contêm oxigênio dissolvido na água, e não estão contaminados por derivados de petróleo (que foi comprovado pela ausência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na fração F2), a razão pristano/fitano encontrada é normalmente maior do que 1 (entre 3 e 5). Em sedimentos empobrecidos de oxigênio, ou anóxicos, os valores desta razão são menores do que 1.¹⁵ As razões médias de pristano/fitano dos Sítios 1 e 2 foram $0,95 \pm 0,09$ e $0,94 \pm 0,11$, respectivamente, o que indica ambiente empobrecido de oxigênio e também que não houve diferença estatística significativa ($p < 0,05$) para os valores calculados tanto dentro quanto fora dos sítios de cultivo de ostras e mexilhões.

A partir dos resultados apresentados para os hidrocarbonetos lineares e isoprenoides nos Sítios 1 e 2, não foi constatada nenhuma divergência significativa nas amostras que possa estar associada ao cultivo de ostras e mexilhões. Inclusive, os valores encontrados são semelhantes aos reportados por outros autores em áreas estuarinas. A principal diferença está relacionada à porcentagem de matéria orgânica nos sedimentos, fazendo com que as concentrações dos compostos sejam maiores em alguns pontos. Nenhum hidrocarboneto poliaromático foi detectado na fração F2.

3.2.2. Esteróis

Os esteróis são encontrados em quase todos os organismos vivos. Fitoplâncton usualmente contém os esteróis C_{28} e C_{29} enquanto o zooplâncton frequentemente contém esteróis C_{27} , particularmente o colesterol (5-colesteno-3 β -ol; $C_{27} \Delta^5$). Em plantas superiores são encontrados os esteróis campesterol (24-metil-5-colesteno-3 β -ol; $C_{28} \Delta^5$), β -sitosterol (24-etil-5-colesteno-3 β -ol; $C_{29} \Delta^5$) e estigmasterol (24-etil-5,22-colestadieno-3 β -ol; $C_{29} \Delta^{5,22}$).²⁶

Em sedimentos marinhos próximos da costa, onde ocorre a presença de diversas espécies vivas produtoras de esteróis tais como fitoplâncton, macroalgas, bactérias, fungos e também a presença de matéria orgânica de plantas superiores, é comum a presença de vários esteróis C_{27} , C_{28} e C_{29} . A Figura 8 mostra as abundâncias dos principais esteróis encontrados nas amostras, onde são observadas semelhanças entre os perfis de dentro e fora dos sítios.

Campesterol ($C_{28} \Delta^5$), estigmasterol ($C_{29} \Delta^{5,22}$) e β -sitosterol ($C_{29} \Delta^5$), que são esteróis típicos de plantas superiores, embora também sejam encontrados em algumas espécies de algas,²⁷ estão presentes em concentrações bastante significativas em todas as amostras, o que indica a presença de material terrestre em todos os locais. Nos dois sítios o colesterol, proveniente de zooplâncton, e o campesterol foram os esteróis mais abundantes ($1,78$ e $1,76 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para o Sítio 1 e $3,5$ e $4,0 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para o Sítio 2, respectivamente). O C_{27} estanol ($C_{27} \Delta^0$), que também foi determinado em grande quantidade comparado com os demais (máximo de $1,6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ no local S1 21, distante do ponto de cultivo) em geral é considerado um produto da redução diagenética do colesterol. Entretanto, não foram detectados outros estanóis provenientes dos esteróis C_{28} e C_{29} insaturados. No Sítio 2 as concentrações dos esteróis foram maiores do que no Sítio 1, o que está de acordo com a maior porcentagem de carbono orgânico encontrado nos pontos desse sítio. O brassicasterol (24-metil-5,22-colestadieno-3 β -ol; $C_{28} \Delta^{5,22}$), que é um composto derivado de diatomáceas, aparece em grande quantidade em todos os locais.

Não foi identificado nenhum composto que estivesse presente dentro dos sítios e ausente fora ou nas proximidades dos mesmos. Desta forma, a única alteração observada nos extratos foi na distribuição dos compostos identificados, como o aumento nas concentrações do colesterol e campesterol dentro dos sítios, nos locais S1 02 e S2 02 (Figura 8).

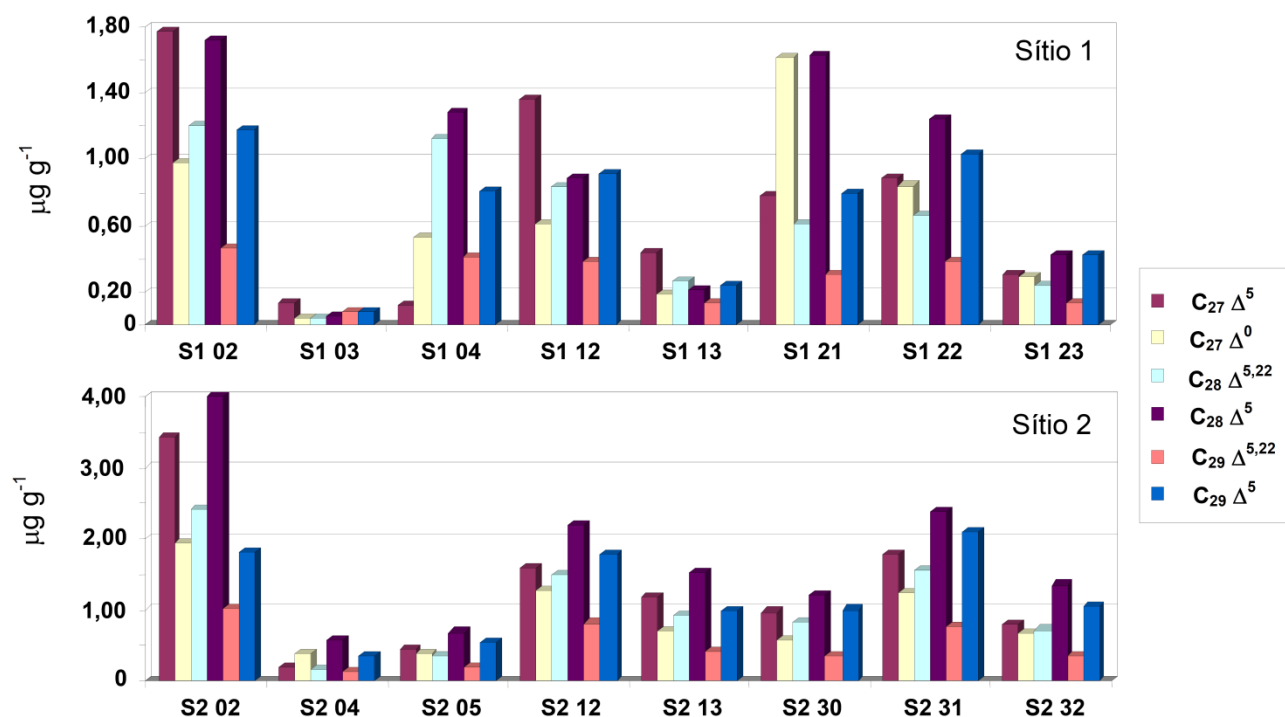


Figura 8. Concentração dos esteróis nas amostras de sedimentos coletadas no Sítio 1 dentro (S1 02, S1 03 e S1 04), próximo (S1 12 e S1 13) e distante (S1 21, S1 22 e S1 23) da área de cultivo e Sítio 2 dentro (S2 02, S2 04 e S2 05), próximo (S2 12 e S2 13,) e distante (S2 30, S2 31 e S2 32) da área de cultivo. Os resultados do local S2 14 não difere dos demais e foi omitido para facilitar a visualização

3.2.3. Ácidos carboxílicos

Mais de 500 ácidos graxos são conhecidos em plantas e micro-organismos, mas os mais abundantes são relativamente pequenos em termos de número de átomos de carbono, sendo o ácido palmítico ($C_{16:0}$) o mais comum. Os ácidos graxos de algas multicelulares são geralmente similares aos de plantas superiores.²³ Ácidos monocarboxílicos saturados com cadeias predominantemente pares de C_{12} a C_{20} são característicos de microalgas, os ácidos com cadeias acima de 20 átomos de carbono são típicos de ceras epicuticulares de plantas superiores. Os ácidos lineares de C_{12} a C_{30} , com predominância de cadeias pares, foram encontrados em todas as amostras dos sítios estudados. O ácido palmítico C_{16} é o composto majoritário e sua concentração variou no Sítio 1 de 9,61 a 19,18 $\mu\text{g g}^{-1}$ e no Sítio 2 de 3,56 a 28,12 $\mu\text{g g}^{-1}$; valores que são maiores do que a soma das concentrações de todos os outros ácidos em quase todas as amostras (Tabelas 3 e 4). Os ácidos de C_{12} a C_{22} apareceram em todas as amostras, enquanto que os ácidos com mais de 22 átomos de carbono apareceram somente em algumas. Esses dados mostram que a maior contribuição no aporte de

ácidos graxos é de microalgas. A distribuição dos ácidos monocarboxílicos lineares foi semelhante para quase todas as amostras, com poucas variações que não mostraram correlação com os locais. No Sítio 2 as amostras tiveram maior percentual de matéria orgânica e provavelmente isso fez aumentar o teor dos ácidos encontrados. De modo geral, não foi observada nenhuma diferença significativa nos perfis dos ácidos carboxílicos dentro e fora dos sítios que pudesse estar associada ao cultivo de ostras e mexilhões. Além disso, nenhum composto distinto foi identificado nas amostras abaixo das áreas de cultivo.

Ácidos carboxílicos mono- e di-insaturados podem ter várias fontes como microalgas, bactérias e fungos. Entretanto, a estrutura desses compostos, especialmente a localização das ligações duplas, pode auxiliar na discriminação dos aportes e auxiliar na correlação com fontes microbianas e fitoplancônicas. Os ácidos $C_{16:1\omega^7}$ e $C_{18:1\omega^9}$ foram os mais abundantes nas duas regiões estudadas. Mesmo nos locais dentro do Sítio 1, onde as concentrações de outros compostos diminuíram com a redução do teor de carbono orgânico, o ácido $C_{16:1\omega^7}$ apresentou valores superiores aos determinados nos locais próximos e afastados. Em geral esse ácido está associado a diatomáceas, que pode ser uma fonte na região. Já o

ácido $C_{18:1}\omega^9$ está presente em vários tipos de algas e o ácido $C_{18:1}\omega^7$ é proveniente de bactérias gram-negativas.²⁶

Hidroxiácidos também são originados de várias fontes que, além dos aportes naturais como microalgas e bactérias, também podem ser formados a partir da oxidação biológica de ácidos monocarboxílicos.²⁷ No caso dos α -hidroxiácidos detectados com número par de átomos de carbono, o mais provável é que sejam de origem planctônica, enquanto que o único C_{14} β -hidroxiácido identificado seja proveniente de bactérias.²⁸

3.2.4. Biodetritos de *Ostra Crassostrea gigas*

Com o objetivo de avaliar qualitativamente os compostos presentes nos biodetritos (fezes e pseudofezes) produzidos pelas ostras, foi feita uma única coleta no Laboratório de Cultivo de Moluscos da UFSC. A matéria orgânica foi extraída e depois fracionada pelo mesmo processo das amostras sedimentares. As análises das quatro frações orgânicas (F1, F2, F3 e F4) foram realizadas no CG-EM. No cromatograma de íons totais da fração F2 apareceram dois picos, porém os compostos não foram identificados. Os lipídios que foram identificados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 3. Ácidos carboxílicos lineares, mono- e di-insaturados e hidroxiácidos encontrados no Sítio 1

Ácido	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ extrato seco)						
	S1 02	S1 03	S1 12	S1 13	S1 21	S1 22	S1 23
C_{12}	0,25	0,14	0,44	0,76	0,38	0,37	1,14
C_{14}	3,33	2,14	2,85	4,83	2,88	0,28	3,76
C_{15}	3,26	1,56	1,17	1,93	1,68	2,28	2,76
C_{16}	12,13	7,03	9,61	18,40	12,42	9,90	19,18
C_{17}	0,94	0,56	0,80	1,51	0,67	0,97	0,95
C_{18}	2,38	1,67	3,74	15,71	3,92	3,87	5,87
C_{20}	0,28	0,13	0,31	0,38	0,31	0,54	0,53
C_{22}	0,24	0,10	0,16	0,09	0,13	0,31	0,29
C_{23}	0,06	--	--	--	--	0,09	0,09
C_{24}	0,41	0,16	0,23	0,11	0,18	0,40	0,39
C_{25}	0,09	--	0,09	--	0,06	0,13	0,20
C_{26}	--	--	--	--	--	0,06	0,07
C_{27}	0,04	--	--	--	--	0,06	0,07
C_{28}	0,38	0,07	0,06	0,23	0,11	0,28	--
C_{29}	0,37	0,04	--	0,18	0,10	0,26	--
C_{30}	--	--	--	--	--	--	--
$9(Z)-C_{16}^a$	5,65	3,57	2,41	2,78	2,18	1,9	2,10
$8,11-C_{18}^a$	0,47	0,24	1,56	0,82	0,18	0,50	0,19
$9(Z)-C_{18}^a$	1,49	0,74	5,05	12,24	6,85	4,86	4,86
$11(E)-C_{18}^a$	1,37	0,81	3,32	7,4	4,28	3,83	4,00
$\beta-C_{14}$	0,23	0,11	0,26	0,42	0,21	0,27	2,89
$\alpha-C_{16}$	0,06	--	--	--	--	--	0,05
$\alpha-C_{18}$	0,12	0,08	0,09	0,26	0,22	0,30	0,33
$\alpha-C_{24}$	--	--	--	--	--	--	0,06
(--) Não detectado							

^aÁcidos carboxílicos mono e di-insaturados. $C_{16:1}\omega^7$ (9(Z)-ácido hexadecenoico); $C_{18:2}\omega^{7,10}$ (8,11-ácido octadecadienoico); $C_{18:1}\omega^9$ (9(Z)-ácido octadecenoico); $C_{18:1}\omega^7$ (11(E)-ácido octadecenoico).

Tabela 4. Ácidos carboxílicos lineares, mono- e di-insaturados e hidroxiácidos encontrados no Sítio 2

Ácido	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ extrato seco)								
	S2 02	S2 04	S2 05	S2 12	S2 13	S2 14	S2 30	S2 31	S2 32
C ₁₂	0,33	0,20	1,91	0,49	0,45	0,05	0,46	0,47	0,42
C ₁₄	4,29	2,06	6,42	13,15	5,84	0,87	5,27	4,57	3,44
C ₁₅	2,90	1,87	3,67	3,18	6,09	1,06	6,75	6,76	4,52
C ₁₆	18,82	10,18	28,12	15,36	20,42	3,56	19,86	5,68	12,58
C ₁₇	1,14	0,81	1,30	1,22	1,67	0,34	1,83	1,60	1,11
C ₁₈	3,93	3,49	8,58	5,13	4,37	1,26	4,16	3,34	3,75
C ₂₀	0,31	0,31	0,51	0,37	0,66	0,11	0,64	0,66	0,32
C ₂₂	0,21	0,16	0,22	0,21	0,42	0,13	0,43	0,43	0,30
C ₂₃	0,06	--	0,06	--	0,12	0,23	0,11	0,11	0,10
C ₂₄	0,37	0,22	0,27	0,32	0,62	--	0,71	0,59	0,50
C ₂₅	0,10	0,05	0,08	0,06	0,12	--	0,14	0,09	0,11
C ₂₆	--	--	--	--	0,07	--	0,09	0,07	--
C ₂₇	--	--	--	--	0,08	--	0,09	0,06	0,06
C ₂₈	0,11	--	0,14	--	0,08	--	0,20	0,17	0,08
C ₂₉	--	--	0,11	--	0,07	--	0,16	0,14	0,07
C ₃₀	--	--	--	--	0,08	--	0,09	--	--
9(Z)-C ₁₆ ^a	6,76	2,48	4,35	4,08	7,56	1,34	10,07	6,61	1,23
8,11-C ₁₈ ^a	0,58	0,50	0,39	0,77	0,91	0,15	1,14	0,83	0,42
9(Z)-C ₁₈ ^a	3,63	4,77	12,51	5,52	2,23	0,45	2,61	1,76	0,48
11(E)-C ₁₈ ^a	2,78	2,88	7,32	3,26	2,11	0,37	2,18	1,54	0,29
β -C ₁₄	0,17	0,26	0,51	0,34	0,49	0,06	0,59	0,34	--
α -C ₁₆	--	--	0,09	--	0,14	--	0,15	0,15	--
α -C ₁₈	0,22	0,18	0,40	0,23	1,97	--	0,47	0,42	0,16
α -C ₂₄	--	--	--	--	0,07	--	0,10	0,08	--

(--): Não detectado

^aÁcidos carboxílicos mono e di-insaturados. C_{16:1} ω^7 (9(Z)-ácido hexadecenoico); C_{18:2} $\omega^{7,10}$ (8,11-ácido octadecadienoico); C_{18:1} ω^9 (9(Z)-ácido octadecenoico); C_{18:1} ω^7 (11(E)-ácido octadecenoico)

Tabela 5. Esteróis e ácidos carboxílicos identificados nos biodetritos das ostras provenientes do Laboratório de Cultivo de Moluscos da UFSC

Esterol	(% relativa)	Ácido carboxílico	(% relativa)
C ₂₇ $\Delta^{5,22}$	4,4	A ₁₄	10,94
C ₂₇ Δ^5	51,9	9(Z)-Ácido hexadecenoico	14,56
C ₂₇ Δ^0	4,1	A ₁₆	25,85
C ₂₈ $\Delta^{5,22}$	24,4	9(Z)-Ácido octadecenoico	21,01
C ₂₈ Δ^5	2,7	9(E)-Ácido octadecenoico	10,30
C ₂₉ $\Delta^{5,22}$	4,1	α -C ₁₆	2,79
C ₂₉ Δ^{22}	1,7	A ₁₈	8,42
C ₂₉ Δ^5	6,6	A ₂₀	2,11
		A ₂₂	2,09
		A ₂₄	1,92

Os compostos encontrados nos biodetritos das ostras estão presentes nas amostras dentro e fora dos sítios. Nenhuma substância diferente foi encontrada (exceto os dois compostos da fração F2 cujas estruturas não foram identificadas). As ostras, assim como as algas que fazem parte de sua alimentação, produzem esteróis e ácidos carboxílicos. Portanto era esperado que os biodetritos apresentassem esses compostos. Nos sedimentos coletados dentro das áreas de cultivo, os esteróis predominantes foram o colesterol, campesterol e β -sitosterol, sendo os dois últimos típicos de plantas superiores. Já nos biodetritos o colesterol e o brassicasterol foram predominantes. Estudo anterior no noroeste da Alemanha sobre a relação entre os tipos de esteróis presentes em fezes do molusco *Mytilus edulis* e os tipos de fitoplâncton e macroalgas, encontrados na água, demonstrou que ocorria uma variação na composição dos esteróis identificados nas fezes conforme o tipo de plâncton filtrado pelo molusco.²⁵ O trabalho de Bradshaw e Eglinton em laboratório demonstrou que o tipo de fitoplâncton filtrado por moluscos poderia influenciar na composição dos biodetritos.³⁰

3.2.5. Hidrólise do Resíduo

Em duas amostras, após a extração dos compostos com solventes orgânicos, fez-se a hidrólise básica do resíduo com hidróxido de potássio e a hidrólise ácida, com ácido clorídrico, do resíduo gerado pela hidrólise básica (extrato 2; Figura 4). Os compostos foram extraídos com diclorometano, esterificados, silanizados e identificados no CG-EM. A determinação quantitativa foi realizada no CG por meio da comparação direta entre as áreas dos picos dos compostos e do padrão interno 11,14-ácido eicosadienoico, como metil éster.

Na fração obtida pela hidrólise básica, foi encontrada grande parte dos ácidos carboxílicos saturados, monoinsaturados e os ramificados *iso* e *anteiso*, encontrados na fração 4. Nenhum hidrocarboneto ou esterol foi encontrado no extrato de hidrólise do resíduo, o que mostra que os esteróis foram completamente extraídos e apenas os ácidos que estavam polimerizados e ligados a cadeias maiores foram hidrolisados e extraídos. Na fração da hidrólise ácida do extrato 2 nenhum composto foi detectado.

Quantidades significativas, e até maiores, de ácidos carboxílicos foram extraídas na hidrólise do resíduo, o que mostra que grande parte destes

compostos não encontram-se na forma livre, mas ligados a outras estruturas e quando submetidos à hidrólise básica são liberados. Nenhum composto distinto foi identificado no extrato da hidrólise.

3.2.6. Bioindicadores bentônicos

A distribuição das populações de foraminíferos bentônicos nos sedimentos superficiais reflete as condições físico-químicas e granulométricas no meio numa escala temporal que pode variar de algumas semanas a vários meses, de acordo com os ciclos de vida das espécies estudadas.¹² Neste estudo optou-se por trabalhar com associações totais (testas mortas e vivas), ampliando assim o intervalo temporal e privilegiando as condições dominantes na área de estudo.

A densidade de foraminíferos foi alta em todas as amostras (Figura 9), com máximos próximos a 11.000 testas em 50 mL de sedimento nas amostras adjacentes ao Sítio 1 (S1 12 e S1 21) e mínimo de 300 testas no Sítio 2 (S2 32). Os valores encontrados no Sítio 1 sugerem um ambiente com recurso nutritivo abundante, normalmente associado a áreas sob enriquecimento orgânico mas sem déficit de oxigênio. Por outro lado no Sítio 2 foi encontrado o maior número de espécies (riqueza), inclusive com valor máximo (45 espécies) na amostra dentro do cultivo (S2 2; Figura 9). Este resultado pode tanto sugerir condições ecológicas adequadas à colonização bentônica neste local, como também ser decorrente da maior influência de correntes marinhas no local²⁹. As espécies mais importantes em ambos os sítios foram *Ammonia tepida*, *Ammonia parkinsoniana* e *Buliminella elegantissima*, todas oportunistas (Figura 10). O gênero *Ammonia* é bastante comum nos ambientes costeiros brasileiros, enquanto *B. elegantissima* ganha importância apenas em condições de estresse orgânico e oxidativo³⁰. Ressalta-se, neste caso, sua maior densidade nas amostras S2 2 e S2 4 (ambas abaixo do cultivo).

O diâmetro das testas, assim como a presença de piritização no interior das mesmas, são dois outros descritores usados como indicadores de condições de hipoxia para esta comunidade bentônica.^{30,31} No caso do tamanho médio das testas de *Ammonia* spp. (gênero dominante), os menores valores foram observados na amostra S2 2 (Figura 9), posicionada abaixo do cultivo. O percentual de testas piritizadas foi alto em todas as amostras, predominando, no entanto, valores acima de 10% abaixo do cultivo em

ambos os sítios e nas proximidades do Sítio 1 (S1 12, com máximo de 17,4%; Figura 9).

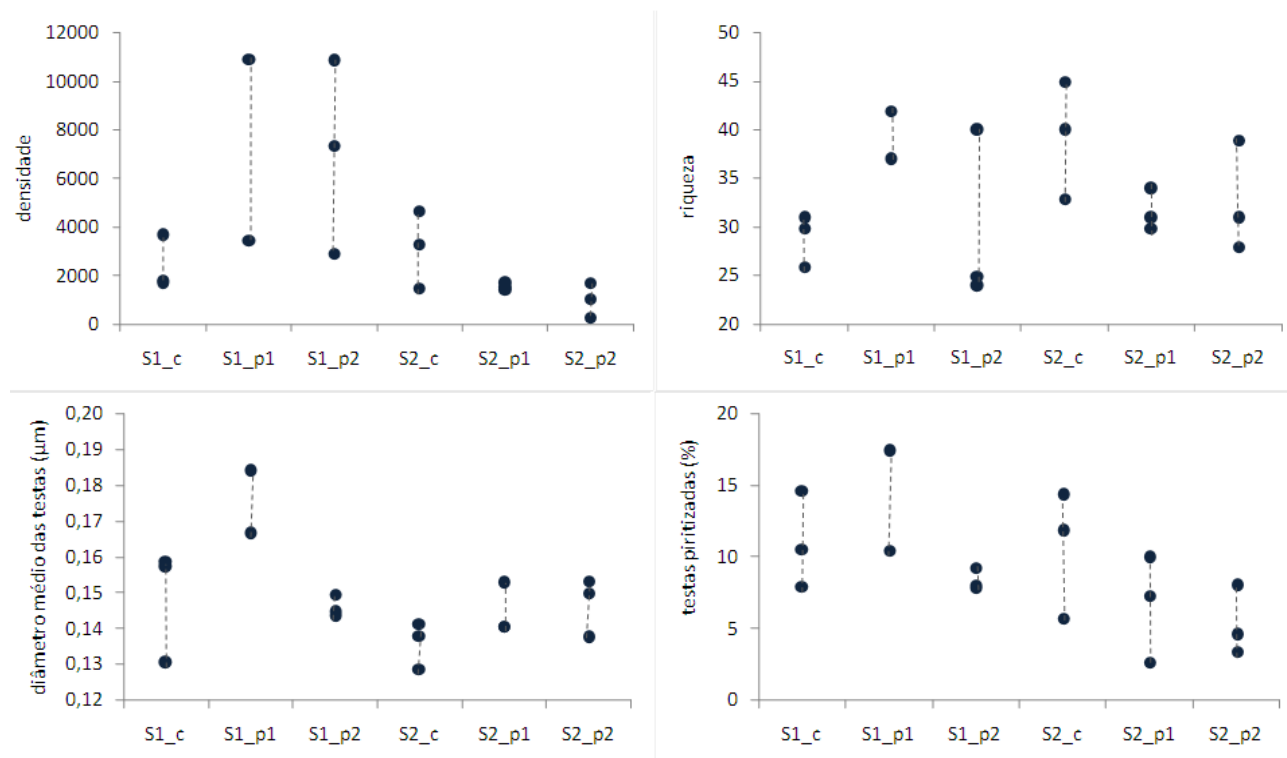


Figura 9. Descritores biológicos estudados nas amostras de sedimentos coletadas no Sítio 1 dentro do cultivo (S1_c: S1 02, S1 03 e S1 04), próximo (S1_p1: S1 12 e S1 13) e distante (S1_p2: S1 21, S1 22 e S1 23) da área de cultivo e Sítio 2 dentro (S2_c: S2 02, S2 04 e S2 05), próximo (S2_p1: S2 12 e S2 13,) e distante (S2_p2: S2 30, S2 31 e S2 32) da área de cultivo

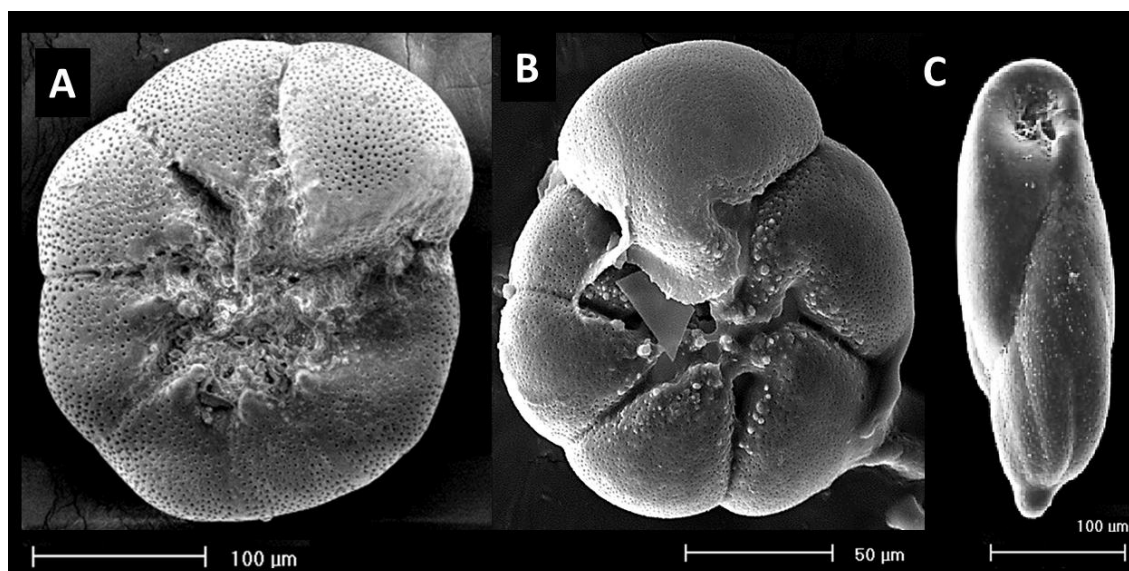


Figura 10. Espécies dominantes de foraminíferos na área de estudo (A: *Ammonia parkinsoniana*; B: *Ammonia tepida*; C: *Buliminella elegantissima*)

A relação entre as populações de foraminíferos e os compostos orgânicos foi avaliada através do cálculo do coeficiente de correlação não paramétrica

de Spearman, conforme apresentado na Tabela 6. A comunidade de foraminíferos respondeu ao aumento dos teores de lama e também dos compostos

orgânicos. Foi observada correlação negativa estatisticamente significativa entre a densidade de testas de foraminíferos e os teores de nitrogênio, carbono, fósforo total e fósforo inorgânico. As concentrações de fósforo orgânico (maiores nas amostras abaixo do cultivo) apresentaram correlação negativa apenas com o diâmetro médio das testas. O menor tamanho dos indivíduos corrobora a

possibilidade do fósforo orgânico se acumular preferencialmente sob condição redutora, gerada por sua vez pelo enriquecimento orgânico causado pelos biodetrítos dos moluscos, como já discutido anteriormente. Não foi observada correlação significativa entre a riqueza de espécies e os compostos orgânicos analisados.

Tabela 6. Coeficiente de correlação não paramétrica de Spearman entre os descritores biológicos e químicos. Em vermelho encontram-se assinaladas as correlações significativas ($p < 0,05$)

COEF. SPEARMAN	LAMA	N	C	PT	PI	PO
DENSIDADE	-0,46	-0,71	-0,62	-0,75	-0,58	-0,48
PIRITIZAÇÃO (%)	-0,49	-0,55	-0,54	-0,63	-0,52	-0,31
DIÂMETRO DA TESTA	-0,27	-0,33	-0,35	-0,42	-0,27	-0,70
RIQUEZA	-0,22	-0,18	-0,25	-0,29	-0,21	-0,07

4. Conclusões

As análises de CHN mostraram que não houve diferenças nas concentrações de matéria orgânica dentro e fora dos sítios que possam estar correlacionadas diretamente com os biodetrítos dos moluscos. Possivelmente a influência de correntes marinhas esteja causando a dispersão do material orgânico. O maior teor de matéria orgânica no Sítio 2 está relacionado às características granulométricas do mesmo, onde predominam os grãos mais finos (silte e argila).

Nas amostras de ambos os sítios a maior concentração de PT nos pontos fora das áreas de cultivo deve estar relacionada às características granulométricas dos sedimentos, pois são os locais que apresentaram maiores quantidades de silte. Por outro lado, dentro dos sítios a concentração de fósforo orgânico foi superior, o que demonstra uma correlação com o aporte orgânico de fezes e pseudofezes produzidos pelos moluscos. Nesse ambiente também deve ocorrer a formação de uma camada redutora no sedimento que favorece a liberação do fósforo inorgânico para a coluna d'água.

Os hidrocarbonetos lineares de $n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{40}$, pristano e fitano foram identificados nos sedimentos de ambos os sítios, sendo que ocorreu predominância dos ímpares sobre os pares na faixa que compreende as parafinas provenientes de plantas terrestres. A origem desses hidrocarbonetos é característica de mistura entre fitoplâncton, plantas superiores e degradação da matéria orgânica por bactérias e

fungos. Nenhuma alteração significativa na distribuição desses compostos nos sedimentos presentes embaixo dos sítios, que pudesse estar associada ao cultivo de ostras e mexilhões, foi observada.

Na fração F3 apenas esteróis foram encontrados nos sedimentos de ambos os sítios. Assim como ocorreu com o teor de matéria orgânica, também não foram observadas diferenças na distribuição dos esteróis que pudessem estar associadas ao cultivo de ostras e mexilhões. O único composto que apresentou aumento de concentração em dois locais abaixo das áreas de cultivo foi o colesterol, encontrado em maior porcentagem relativa (51,9%) nas fezes e pseudofezes. O mesmo comportamento foi observado para os ácidos monocarboxílicos saturados, insaturados e os ramificados, dos tipos *iso* e *anteiso*, que foram encontrados nos sedimentos dos dois locais.

A comunidade bentônica, representada pelas populações de foraminíferos, apresentou características semelhantes em ambos os sítios, refletindo sobretudo o gradiente granulométrico que se estabelece entre a linha de costa e as cotas batimétricas mais profundas. No entanto, o comportamento de alguns descritores biológicos nas amostras coletadas imediatamente abaixo dos cultivos sugere que o fluxo de fezes e pseudofezes da coluna d'água para os sedimentos podem estar induzindo nestes locais a formação de um subambiente com menor disponibilidade de oxigênio. Nestas áreas, observou-se ligeiro aumento da dominância de espécies tolerantes a hipoxia (B.

elegantíssima), redução do tamanho médio das testas e maior percentual de testas pirritizadas.

De maneira geral, o estudo da composição química dos sedimentos presentes dentro, próximo e distante de sítios de cultivo de ostras e mexilhões no Ribeirão da Ilha de Florianópolis, não acusou diferenças significativas que pudessem ser apontadas como impactos ambientais para a região. Ostras e mexilhões filtram a água e acumulam matéria orgânica, liberando uma parte como pseudofeces, que têm uma composição química semelhante à matéria presente na água, que naturalmente acumularia no sedimento. Além disso, o acúmulo de matéria orgânica pode ser amenizado pelas correntes marinhas do local, que juntamente com a profundidade, podem ajudar a dispersar os biodeétritos e evitar o acúmulo embaixo dos sítios.

Agradecimentos

Ao órgão de fomento CNPq e ao INCT-TMCOcean pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Agudo-Padrón, A. I. *Biodivers. J.* **2011**, 2, 53. [Link]
- ² Rudorff, N. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2008. [Link]
- ³ Grenz, C.; Hermin, M. N.; Baudinet, D.; Daumas, R. *Hydrobiologia* **1990**, 207, 153. [CrossRef]
- ⁴ Hatcher, A.; Grant, J.; Schofield, X. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **1994**, 115, 219. [CrossRef]
- ⁵ Kaspar, H. F.; Gillespie, P. A.; Boyer, I. C.; Mackenzie, A. L. *Mar. Biol.* **1985**, 85, 127. [CrossRef]
- ⁶ Chamberlain, J.; Fernandes, T. F.; Read, P.; Nickell, D.; Davies, I. M. *ICES J. Mar. Sci.* **2001**, 58, 411. [CrossRef]
- ⁷ Hartstein, N. D.; Rowden, A. A. *Mar. Environ. Res.* **2004**, 57, 339. [CrossRef]
- ⁸ Burone, L.; Muniz, P.; Pires-Vanin, A. M. S.; Rodrigues, M. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2003**, 75, 77. [CrossRef]
- ⁹ Grall, J.; Chauvaud, L. *Glob. Change Biol.* **2002**, 8, 813. [CrossRef]
- ¹⁰ Allard, B.; Danger, M. I.; Ten-Hage, L.; Lacroix, G. *Aquat. Sci.* **2011**, 73, 113. [CrossRef]
- ¹¹ Suguio, K.; *Introdução à sedimentologia*, Edgard Blucher: São Paulo, 1973.
- ¹² Murphy, J.; Riley, S. P. *Anal. Chim. Acta* **1962**, 27, 31. [CrossRef]
- ¹³ Debenay, J. P.; Pawłowski, J.; Decrouez, D.; *Les foraminifères actuels*, Masson: Paris, 1996.
- ¹⁴ Loeblich, A. R.; Tappan, H.; *Foraminiferal genera and their classification*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1988.
- ¹⁵ Nishigima, F. N.; Weber, R. R.; Bicego, M. C. *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, 42, 1064. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁶ Mater, L.; Alexandre, M. R.; Hansel, F. A.; Madureira, L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 725. [CrossRef]
- ¹⁷ Ruttenberg, K. C.; Goñi, M. A. *Mar. Geol.* **1997**, 139, 123. [CrossRef]
- ¹⁸ Esteves, F. A.; *Fundamentos de Limnologia*, 2ª. ed., Interciência: Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- ¹⁹ Readman, J. W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. -P.; Catinni, C.; Mee, L. D. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, 44, 48. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Rontani, J. -F.; Nassiry, M.; Michotey, V.; Guasco, S.; Bonin, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, 74, 252. [CrossRef]
- ²¹ Vogts, A.; Moossen, H.; Rommerskirchen, F.; Rullkötter, H. *Org. Geochem.* **2009**, 40, 1037. [CrossRef]
- ²² Mille, G.; Asia, L.; Guiliano, M.; Malleret, L.; Doumenq, P. *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, 54, 566. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Oliveira, C. R.; Madureira, L. A. S. *Environ. Monit. Assess.* **2011**, 173, 91. [CrossRef]
- ²⁴ Tarozo, R.; Frena, M.; Madureira, L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2308. [CrossRef]
- ²⁵ Killops, S. D.; Killops, V. J.; *An introduction to Organic Geochemistry*, 2a. ed., Longman: New York, 2005.
- ²⁶ Volkman, J. K.; Revill, A. T.; Bonham, P. I.; Clementson, L. A. *Org. Geochem.* **2007**, 38, 1039. [CrossRef]
- ²⁷ Barrett, S. M.; Volkman, J. K.; Dunstan, G. A. *J. Phycol.* **1995**, 31, 360. [CrossRef]
- ²⁸ Garcette-Lepecq, A.; Largeau, C.; Bouloubassi, I.; Derenne, S.; Saliot, A.; Lorre, A.; Point, V. *Org. Geochem.* **2004**, 35, 959. [CrossRef]

- ²⁹ Brocks, P; Rohjans, D.; Rullkötter, B. M., Rullkötter, J. *Mar. Biodivers.* **1999**, 29, 45. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Bradshaw, S.; Eglinton, G. Em *Organic Geochemistry*; Engel, M. H.; Macko, S. A., eds; Plenum Press: New York, 1993.
- ³¹ Murray, J. W.; *Ecology and paleocology of benthic foraminifera*, Logman Scientific & Technical: London, 1991.
- ³² Gupta, B. K. S.; Machain-Castillo, M. L. *Mar. Micropaleontol.* **1993**, 20, 183. [[CrossRef](#)]
- ³³ Raiswell, R.; Buckley, F.; Berner, R. A.; Anderson, T. F. *J. Sediment. Res.* **1988**, 58, 812. [[CrossRef](#)]