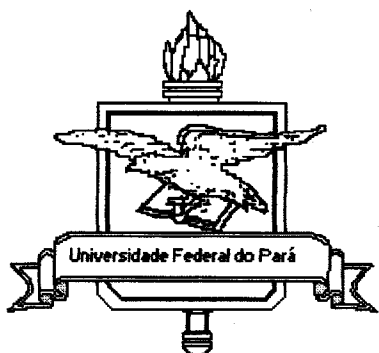




Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“ESTUDO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBONETOS E METAIS
PESADOS EM SEDIMENTOS RECENTES E MATERIAL VEGETAL DO
RIO BOGOTÁ E RIO MAGDALENA, COLÔMBIA”**

TESE APRESENTADA POR

MARTHA CRISTINA BUSTOS LOPEZ

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 11.05.2000

Comitê de Tese:


.....
NORBERT FENZL (Orientador)

.....
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

.....
JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK

Belém

A minha nova família, **German Dario**,
pela compreensão, apoio e força

A minha família: meus pais, **Luis Alfonso e Ruby Yolanda**,
e meus irmãos **Pilar, Mónica e Francisco** por este novo logro.

A todos meu amigos...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me ter dado a força para conseguir tudo o que tenho me proposto e nunca me ter abandonado.

Ao **Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico, DAAD**, pela concessão da bolsa de mestrado e a seus representantes, **Dr. Volker Geller** e **Sra. Marilia de la Cal** pela sua colaboração.

Ao convênio **UNAMAZ-DAAD-UFPA**, que me deu esta oportunidade, permitindo a difusão da Geoquímica Ambiental em nossos países amazônicos.

Ao meu orientador, **Dr. Norbert Fenzl**, pela colaboração, apoio e confiança em mim depositada no decorrer deste curso.

A minha co-orientadora, **Dra. Débora de Almeida Azevedo**, da Universidade Federal do Rio de Janeiro quem acompanhou o trabalho de laboratório e posterior análises de hidrocarbonetos, assim como a fase final da tese.

Ao **Dr. John Edmund Lewis Maddock** da Universidade Federal Fluminense e ao **Dr. Waterloo Napoleão de Lima** da Universidade Federal do Pará, membros da Banca Examinadora.

Ao **Instituto de Pesquisa em Geociências, Mineria e Química, INGEOMINAS (Colômbia)**, em seu nome a **Dra. Lucila Bobadilla**, chefe do grupo de Química Ambiental e ao **Dr. Fabio Hernando Perez**, subdiretor da Área de Química, pela confiança em mim depositada, sua colaboração e apoio incondicional no trabalho de campo e laboratório, facilitando o uso das instalações e aparelhos do Instituto. Ao químico **Luis Lesmes**, técnicos **José Espinoza** e **Gloria Mosquera** e a todas as pessoas que de uma ou outra maneira colaboraram durante o desenvolvimento da fase experimental.

Ao **Laboratório de Desenvolvimento Tecnológico, LADETEC**, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela colaboração no uso dos laboratórios e aparelhos necessários para as análises de hidrocarbonetos por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas, além de me ter acolhido como aluna.

A **MERCK Colômbia S.A.**, no seu nome aos químicos **Carolina Mendoza** e **Fabio Velândia**, pela doação dos reagentes necessários para as análises de hidrocarbonetos.

A **Dra. Maria Regina Bastos Loureiro**, professora da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela confiança em mim depositada, me brindando uma oportunidade muito boa no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos **Gundy e Maria del Carmen** e sua família, pela sua bondade e companheirismo, me apoiando desde o primeiro momento em tudo o que precisei. Eles terão minha eterna gratidão, apreço e amizade.

A minhas amigas **Alayde, Celeste e Simone** e as minhas colegas **Ana Cristina, Rosenei e Rosemary** pela sua colaboração, amizade e apoio.

Às secretárias da Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, **Gladys e Nilza**, que sempre tiveram a maior disponibilidade para me ajudar em tudo o que precisei, até mesmo sem me conseguir entender algumas vezes.

A **Sra. Rute Negrão**, bibliotecária do Centro de Geociências.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTO	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
FIGURAS.....	vii
TABELAS	ix
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	6
2.1.1 Aspectos Fisiográficos	6
2.1.2 Geomorfologia.....	7
2.1.3 Geologia regional.....	8
2.1.3.1 Bacia do rio Magdalena.....	8
2.1.3.2 Sub-bacia do Rio Bogotá.....	9
2.1.4 Clima.....	11
2.2 METAIS PESADOS	13
2.3 MATÉRIA ORGÂNICA.....	15
2.3.1 Lipídios de interesse geoquímico	16
2.3.2 Matéria orgânica autóctona.....	17
2.3.3 Matéria orgânica alóctona.....	18
2.4 DECOMPOSIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	18
2.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	19
2.6 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	21
2.6.1 Fenantreno e seus derivados.....	24
2.6.2 Perileno	25
2.6.3 Cadaleno.....	26
2.6.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos antropogênicos (HAP's).	27

3 METODOLOGIA	33
3.1 AMOSTRAGEM.....	33
3.1.1 Localização e descrição dos pontos de coleta.....	33
3.1.2 Coleta e armazenamento das amostras.....	35
3.1.2.1 Material Abiótico	35
3.1.2.2 Material Biológico	36
3.2 ANÁLISE QUÍMICA.....	37
3.2.1 Metais Pesados Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, Cr	37
3.2.1.1 Material Abiótico	37
3.2.1.1.1 Análise de Mercúrio	37
3.2.1.1.2 Fração Disponível	38
3.2.1.1.3 Ataque total.....	40
3.2.1.2 Material Vegetal.....	40
3.2.2 Análise Elementar (CHN)	40
3.2.3 Análise de Hidrocarbonetos	41
3.2.3.1 Extração do Betume dos sedimentos e extrato orgânico no material vegetal	41
3.2.3.2 Isolamento da fração dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos.	41
3.2.3.2.1 Material Abiótico	41
3.2.3.2.2 Material Vegetal.....	43
3.2.3.3 Análise Quantitativa por CGAR/DIC	44
3.2.3.4 Análise Qualitativa por CGAR/EM	44
3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 METAIS.....	46
4.1.1 Zinco.....	46
4.1.2 Ferro.....	50
4.1.3 Manganês.....	51
4.1.4 Cobre.....	52
4.1.5 Níquel.....	54

4.1.6 Chumbo	55
4.1.7 Cromo	56
4.1.8 Mercúrio	57
4.2 ANÁLISE ELEMENTAR (C,H,N)	59
4.3 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO	59
4.4 HIDROCARBONETOS	61
4.4.1 Hidrocarbonetos alifáticos	61
4.4.2 Hidrocarbonetos aromáticos em sedimentos	71
4.4.2.1 Efeitos Biológicos	74
4.4.3 Hidrocarbonetos aromáticos em material vegetal	77
4.5 CORRELAÇÕES	82
5 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 2.1	Área de estudo e localização dos pontos de coleta	12
Figura 2.2	Esquema de formação de derivados crisênicos a partir da amirina.	23
Figura 2.3	Esquema de formação de derivados picênicos a partir da amirina	23
Figura 2.4	Esquema de formação do reteno e do pimantreno	25
Figura 2.5	Esquema de formação do cadaleno por processos diagenéticos	27
Figura 2.6	Mecanismo de eliminação ativação metabólica do benzo(a)pireno e representação esquemática do aduto formado pela interação com DNA.	28
Figura 2.7	Estruturas de HPA's divididos em relação a estabilidade, com seus devidos íons moleculares.	32
Figura 3.1	Procedimento analítico do mercúrio	38
Figura 3.2	Procedimento analítico para metais pesados	39
Figura 3.3	Fluxograma representativo da extração e análise de hidrocarbonetos.....	42
Figura 4.1	Concentração de zinco nas amostras de sedimentos recentes	49
Figura 4.2	Concentração de ferro nas amostras de sedimentos recentes	50
Figura 4.3	Concentração de manganês nas amostras de sedimentos recentes	52
Figura 4.4	Concentração de cobre nas amostras de sedimentos recentes.....	53
Figura 4.5	Concentração de níquel nas amostras de sedimentos recentes.....	55
Figura 4.6	Concentração de chumbo nas amostras de sedimentos recentes	56
Figura 4.7	Concentração de cromo amostras de sedimentos recentes.....	57
Figura 4.8	Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos recentes.....	58
Figura 4.9	Concentração de metais pesados no material vegetal.....	58
Figura 4.10	Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do rio Bogotá, íon m/z 57 ou 71.....	64
Figura 4.11	Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do rio Bogotá, íon m/z 191.....	65

Figura 4.12 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do rio Magdalena, íon m/z 57 ou 71	66
Figura 4.13 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal, íon m/z 85.....	69
Figura 4.14 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal, íon m/z 191.....	70
Figura 4.15 Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de sedimentos recentes	73
Figura 4.16 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de sedimentos recentes.....	76
Figura 4.17 Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras do Material vegetal	79
Figura 4.18 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de material vegetal MV-PO, MV-PI, MV-PE.....	80
Figura 4.19 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de material vegetal MV-B, MV-H	81

TABELAS

Tabela 3.1 Material vegetal.....	36
Tabela 4.1 Concentração de metais nos sedimentos de fundo (ataque total).....	47
Tabela 4.2 Concentração de metais na forma disponível nos sedimentos de fundo (ataque parcial).....	47
Tabela 4.3 Percentual de metais na forma mais disponível.....	48
Tabela 4.4 Fatores de enriquecimento dos metais no sedimento de fundo.....	48
Tabela 4.5 Concentração de metais nas amostras de plantas.....	48
Tabela 4.6 Análise elementar.....	59
Tabela 4.7 Índices de geoacumulação.....	60
Tabela 4.8 Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes.....	63
Tabela 4.9 Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal.....	67
Tabela 4.10 Parâmetros geoquímicos nas amostras de sedimentos de fundo.....	68
Tabela 4.11 Parâmetros geoquímicos nas amostras de material vegetal.....	68
Tabela 4.12 Concentração de hidrocarbonetos aromáticos nas amostras de sedimentos recentes.....	72
Tabela 4.13 Comparação dos efeitos dos HPA's individuais no sedimento do rio Bogotá.....	75
Tabela 4.14 Concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's) nas amostras de material vegetal.....	78
Tabela 4.15 Correlações nas amostras de sedimentos do rio Bogotá.....	83
Tabela 4.16 Correlações nas amostras de sedimentos do rio Magdalena.....	84
Tabela 4.17 Correlações entre os metais pesados do material vegetal.....	85
Tabela 4.18 Correlações entre as amostras de material vegetal.....	85
Tabela 4.19 Correlações entre os metais pesados do material vegetal e fração disponível da amostra RBPG-4.....	85

RESUMO

Neste trabalho procurou-se determinar os níveis de poluição por hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e metais pesados Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr e Hg em sedimentos recentes e matéria vegetal dos rios Bogotá e Magdalena, na Colômbia.

Com os resultados obtidos no rio Bogotá, observa-se que metais como Zn, Ni e Pb encontram-se muito disponíveis para o ambiente aquático, até quase de 100% para o Ni e o Pb, mesmo que suas concentrações não sejam muito altas (Zn: 115 ppm, Ni: 10 ppm e Pb: 21 ppm). Para os outros metais Fe, Mn e Cr, a disponibilidade é baixa, pelo que se supõe que o ecossistema não está sendo muito afetado por eles, mas levando em conta que têm locais onde a concentração de cromo é muito alta (52 ppm), no ponto RBCH-2. As concentrações de Zn, Cu, Ni e Pb aumentam no percurso desse rio, e foi observada uma boa correlação com a matéria orgânica, indicando provavelmente uma mesma fonte de despejos domésticos e industriais principalmente, e que eles estão formando complexos que aumentam o transporte e sua disponibilidade para o ecossistema.

No rio Magdalena observa-se que no ponto RMDO-2 as concentrações de Zn, Fe, Mn e Cr aumentam, devido a que aí já têm recebido os despejos domésticos de uma localidade que além tem grande atividade industrial. Não em tanto, não foram observadas boas correlações entre os metais analisados, o que indica fontes diversas, devido a que esse rio transporta muito material sedimentar antes de chegar aos pontos de amostragem, pelo que se precisa de uma amostragem em mais pontos para ter uma melhor idéia do seu comportamento.

Nos sedimentos do rio Bogotá, foi observada uma grande quantidade de 'UCM' (mistura de compostos não resolvidos) e em geral as distribuições de n-alcanos, terpanos e hopanos são indicativas de poluição por hidrocarbonetos de origem antropogênica. No rio Magdalena só foram identificadas as séries dos n-alcanos, que tem como fonte principal algas, com um máximo em C-17, o que significa uma origem principalmente biogênica, com alguns aportes antropogênicos.

A distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos, somente identificados em amostras do rio Bogotá, indica uma origem antropogênica proveniente da queima de combustíveis fósseis (por

exemplo fenantreno, criseno e fluoreno). Não foram encontrados compostos de origem biogênica.

Nas análises do material vegetal, observou-se que a espécie "*Cypressus lusitanica*" apresenta acumulação de Cu, e concentrações de Ni e Pb até 37,8 ppm e 14,1 respectivamente. Junto com as outras dos espécies de plantas analisadas, os resultados das análises de metais pesados e hidrocarbonetos indicam que elas podem ser utilizadas como bioindicadores da poluição por estas substâncias. Com estudos mais aprofundados se poderá avaliar a utilidade desses vegetais na remoção destes poluentes dos sedimentos.

ABSTRACT

In this work we try to determine the pollution levels for aliphatic and aromatic hydrocarbons and heavy metals Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr and Hg in recent sediments and plants (*Eichornia sp*, *Poligonum hydropipeiroies* and *Cypressus Lusitanica*) of the Bogota and Magdalena rivers, in Colombia.

The obtained results in the Bogota river shown that metals like Zn, Ni and Pb are highly available (availability of almost 100% in the case of Ni and Pb) for the aquatic environment, even if their absolute concentrations are not very high (Zn: 115 ppm, Ni: 10 ppm and Pb: 21 ppm). Metals like Fe, Mn and Cr show low disponibility and the ecosystem is not being very affected by them, even if we take into account that in the place RBCH—2 the chromium's concentration is very high (52 ppm). The Zn, Cu, Ni and Pb concentrations are growing through the river, and have good correlation with the organic mater, showing the same source, industrial and domestic waste waters, and show that they are doing complex that grown the transport and disponibility for the ecosystem.

In the Magdalena river in the place RMDO-2 was observed that the Zn, Fe, Mn and Cr concentrations grown, because in that place had received the waste water from a locality that has a big industrial activity too. However, weren't find good correlations between all metals analyzed, therefore, they have difference sources, because this river transport a big quantity of sedimentar material before that places of sampling, and need more places for have a good idea about there.

In the sediments of the Bogota river great amounts of ' UCM ' (Unresolved compounds mixture) were found and in general the n-alkanes, terpanes and hopanes distributions are a clear pollution indicator for hydrocarbons of antropogenic sources. In the Magdalena river only the n-alkanes, with distribution between C-15 and C-32 have been identified mainly coming from algae with n-alkane maximum in C-17, but with some antropogenic contributions.

The distribution of aromatic hydrocarbons, only found in samples of the Bogota river, showed to be from antropogenic sources, of the fossil fuels burns (for example, phenantrene, crisene and fluorene). The presence of biogenic compounds could not be confirmed.

Was observed in the analyses of the "*Cypressus lusitanica*" the accumulation of Cu, and elevated concentrations of Ni and Pb, 37,8 ppm and 14,1 ppm respectively. The analyses of this plant, with the others two, "*Eichornia sp*" and "*Poligonum hydropiperoides*," demonstrated that the mentioned species can be used as bioindicators of the heavy metal and hydrocarbons pollution. Detailed studies could evaluate the possibility to use these plants to remove pollutants from sediments.

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados e hidrocarbonetos que atingem um corpo de água podem ter diferentes origens, se acumulando principalmente nos sedimentos e afetando o ecossistema aquático.

Neste estudo foram analisados os sedimentos de fundo dos rios Magdalena e Bogotá, na Colômbia. O Magdalena é o rio mais importante do país, percorrendo-o de sul a norte, sendo analisada uma extensão de 20 km entre as localidades de Honda até a Dorada. O rio Bogotá, afluente do rio Magdalena, foi estudado na sua parte alta, desde o seu nascente em "Villapinzón" até a cidade de Bogotá.

Este trabalho foi orientado a determinar os metais disponíveis (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb e Hg) nos sedimentos dos dois rios, na vegetação aquática e terrestre ao redor do rio Bogotá, empregando para estas análises absorção atômica de chama, com gerador de hidretos e forno de grafite. Adicionalmente, foi realizada a avaliação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nas mesmas amostras, com o fim de determinar sua origem, utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada com espectrometria de massas. Na análise dos resultados procurou-se buscar alguma correlação da origem dessas substâncias.

Esta pesquisa é uma continuação do trabalho desenvolvido em outras localidades destes rios, e serve como linha base do estado atual de poluição dos sedimentos. Além disso, permitirá observar como está-se afetando o sistema biótico receptor, através da análise de material vegetal, e de uma antecedente para futuras pesquisas onde se pretenda avaliar a evolução dessas substâncias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁREA DE ESTUDO

2.1.1 Aspectos Fisiográficos

O rio Magdalena é o rio mais importante da Colômbia; nasce na laguna da Magdalena aos 01° 56' de latitude Norte e 76° 35' de longitude ao Oeste de Greenwich, na região dos Andes, a 3685 m de altitude e verte suas águas no Mar Caribe, no sitio "Bocas de Ceniza" aos 11° 06' latitude norte e 74° 51' de longitude ao oeste de Greenwich (Figura 3.1). A extensão total do rio é de 1538 Km e percorrendo quase toda a Colômbia do sul ao norte, formando o Vale do Magdalena entre as cordilheiras Central e Oriental. A área total drenada pelo sistema é de 256.622 Km² abrangendo um total de 650 municípios com 80% da população colombiana.

A vazão tem um comportamento bimodal, com dois períodos bem definidos que variam de 4.000 m³/s na estação seca até 10.000 m³/s na estação chuvosa, com uma vazão média de 6.800 m³/s (CASTIBLANCO & LOMBANA, 1986). A precipitação media anual desta região é de aproximadamente 2.000 mm.

As principais sub-bacias afluentes dor rio Magdalena são os rios Suaza, Páez, Neiva, Prado, Saldaña, Luis, Coello, Sumapáz, Bogotá, Sogamoso e Cauca, sendo este ultimo o mais importante.

Do ponto de vista geográfico estrutural e geomorfológico, o rio Magdalena é dividido em 3 partes: vale inferior, vale médio e vale superior. O vale inferior compreende o percurso do rio Magdalena desde sua foz até a localidade de *El Banco*. Os vales médio e superior estendem-se desde a cidade de *Honda – La Dorada* até o lugar *Linea Guatiqui – Piedras*.

Uma das características mais importantes do rio Magdalena é a irregularidade da vazão, devido as diferenças entre as diversas regiões climáticas que atravessa durante seu percurso. Em termos gerais o rio apresenta dois períodos alternados de águas baixas e altas. O primeiro período de estiagem corresponde aos três primeiros meses do ano e o segundo ao período entre julho e outubro. O primeiro período de águas cheias ocorre entre

abril e julho e o segundo durante os meses de outubro a dezembro. Na local de amostragem, situado no Vale médio foi registrado no mês da coleta, em janeiro de 1997, um nível médio mensal no rio de 1,7 m. (IDEAM, 1998).

As variações da vazão influenciam sob a capacidade de erosão, transporte e deposição de material, constituindo-se em um dos mais importantes elementos na evolução morfológica do rio, tanto em seu leito como nas áreas adjacentes susceptíveis ao alagamento (IDEAM, 1998).

2.1.2 Geomorfología

No rio Magdalena podem-se identificar 3 regiões geomorfológicas: Vertentes, Vales Altos e Zonas inundáveis (CASTIBLANCO & LOMBANA, 1986).

- Vertentes

São unidades geomorfológicas constituídas principalmente por rochas ígneas (cordilheira Central) e sedimentarias (Cordilheira oriental). A parte alta das vertentes compreende a zona modelada pelas glaciações pouco ou nada afetadas pela erosão.

A parte media e baixa das vertentes é caracterizada pela profunda alteração das rochas, favorecida pela elevada umidade e uma vegetação muito densa.

- Vales Altos

Os vales altos são constituídos pelas partes planas do rio Magdalena, entres os municípios de Honda e dos vales dos rios Cesar e demais afluentes desta região.

- Planície inundável

A planície inundável é limitada pelo Salto de Honda e se estende ao norte até o litoral do Caribe.

- Morfologia do leito

O rio Magdalena comporta-se como um rio aluvial, principalmente no setor médio e inferior. O vale da parte superior é mais estreito, com leito rochoso. Depois das localidades "Dorada" e "Puerto salgar" o rio transita sob seus próprios sedimentos em uma faixa relativamente ampla. Nesta região o rio não apresenta um padrão único em seu percurso, tendo zonas de meandros e com leito pouco definido.

2.1.3 Geologia regional

A continuação se apresenta a geologia da área onde estão localizados os pontos de amostragem.

2.1.3.1 Bacia do rio Magdalena

Segundo CASTIBLANCO & LOMBANA (1986), a geologia apresenta as seguintes características:

- Rochas pre-cretáceas metamórficas do Pre-Cámbriano e do Paleozóico. As primeiras fazem parte do chamado Cinturão Granítico de *Garzón-Santa Marta*. As segundas, predominantemente metavulcancias-máficas, compreendem folhelhos, ílitais, xistos pretos e verdes, mármore, gnaises e migmatitos aflorando principalmente na Cordilheira Central e em menor proporção na Cordilheira oriental. Rochas sedimentares do Paleozóico Superior afloram também na Cordilheira Oriental (Magdalena Médio) principalmente arenitos, folhelhos e calcários.

Na *Sierra Nevada de Santa Marta*, Cordilheira Oriental e em algumas partes da Cordilheira Central afloram rochas sedimentares e vulcânicas de caráter continental do Triássico-Jurássico, representadas por conglomerados, areníticos de cor vermelho, calcários e limonitas silíceas, rochas piroclásticas e vulcanoclásticas. Encontram-se também rochas intrusivas principalmente batólitos de composição intermediárias e félsica do Paleozóico em maior proporção do Triássico-Jurássico. Também se encontram quartzodioritos com variações a grano diorito e quartzomonzonito. A bacia inclui as formações *Luisa*, *Payande*, *Morrocoyal* e *Grupo Girón*.

- Cobertura do Cretáceo: na Cordilheira Oriental encontram-se rochas de origem sedimentar e ígnea. No Cretáceo predominam rochas sedimentares, marinhas e continentais (folhelho preto, limonita, arenito, calcário e localmente evaporitos. na região do Caribe predominam sedimentos de ambiente marinho (pacotes) de argilas arenosas, turbiditos, conglomerados, arenitos e calcário).

No porção Media e Superior do Vale do Magdalena destacam-se rochas sedimentares e vulcânicas predominantemente basaltos-andesíticos, conglomerados, arenitos e argilitos das formações *Gualanday*, *Mesa* e do *Grupo Honda*.

No oeste da Cordilheira Central aflora o Complexo Ígneo Básico da Colômbia (CASTIBLANCO & LOMBANA, 1986), composto por derrames vulcânicos de afinidade toleítica com algumas intercalações de rochas sedimentares, apresentando metamorfismo regional de baixo grau, seccionado pelas rochas plutônicas básicas a ultrabásicas.

Destaca-se também uma série de rochas intrusivas de composição intermediária e félsica, e algumas rochas vulcânicas de caráter continental. As intrusivas formam batolitos e plútons de quartzo-diorito, granodiorito, quartzo-monzonito e diorito, as vulcânicas localizadas principalmente na parte sul dos Andes Colombianos, são constituídas por fluxos de lava vulcânica e tufos de composição andesítica e dacítica.

- Depósitos quaternários constituídos por acumulações detríticas não consolidadas tais como cascalho, silt e argilas, incluindo depósitos fluviais, glaciolacustre e deltaicos.

O vale do rio Magdalena é formado quase que exclusivamente por rochas Terciárias e depósitos aluvionares do Quaternário. Segundo CASTIBLANCO & LOMBANA (1986), o vale do Magdalena é imaturo, sua origem começou com o Terciário e sua formação ocorreu mais ou menos na época das grandes atividades neovulcânicas da Cordilheira Central. O vulcanismo e os movimentos tectônicos são fatores dinâmicos que contribuem para a formação do vale desde o Terciário até os tempos atuais.

2.1.3.2 Sub-bacia do Rio Bogotá

Na sub-bacia do rio Bogotá afloram rochas sedimentares de idade variável entre o Cretáceo Superior e o Quaternário. As rochas mais antigas, correspondem à Formação *Chipaque*, e as mais recentes constituem a planície da *Sabana de Bogotá* (INGEOMINAS, 1991).

A formação *Chipaque* apresenta-se com superfície morfologicamente ondulada, de suaves dobras. Aflora no núcleo dos anticlinais de *Soacha*, *Bogotá* e *Cuntame*, onde se encontra a parte superior desta unidade, com espessura máxima de 130 m. A sequência litológica é constituída por um conjunto de folhelhos pretos argilosos, carvão e pirita finamente laminados, formando bancos até de 10 m de espessura, com intercalações esporádicas de siltitos ou arenitos muito finos.

O grupo *Guadalupe* é constituído pela Formação Arenisca Dura, Formação *Plaeners* e Formação Labor e *Tierna*.

- A Formação Arenisca Dura, localiza-se ao leste de Bogotá e tem idade Cretáceo Superior. É composta por arenitos muito resistentes à erosão, que deu lugar a formações topográficas abruptas e irregulares. Na sua parte inferior é constituída por uma sucessão de bancos espessos de arenito fino e estratos de folhelhos e argilitos. Os arenitos exibem cor cinza e granulometria fina com estrutura geralmente maciça (INGEOMINAS, 1991).

- A Formação *Plaeners* de idade de Cretáceo Inferior é constituída por uma sequência de argilitos e siltitos que repousam concordantemente sobre a Formação Arenisca Dura. As rochas desta formação são geralmente compactas, de cor cinza a branca associada a tons escuros e vermelhos. As capas de siltitos frequentemente aparecem separadas por finos níveis de argila. Na parte inferior da formação predominam os siltitos quartzosos, intercalando-se na parte média horizontes finos dentro dos siltitos. Na parte superior da formação, prevalecem argilitos laminados denticulares, com finas intercalações de arenitos. A morfologia da Formação *Plaeners* é suave, contrastando-se geomorfológicamente às formações adjacentes mais resistentes à erosão.

A Formação *Tilatan* têm sido considerada como um recheio fluvio-lacustre na *Savana de Bogotá*. Provavelmente sua idade de formação é do Terciário e repousa discordantemente acima das formações Guaduas, Labor, *Tierna* e *Plaeners*. (INGEOMINAS, 1991)

Os Depósitos de Terraça Alta constituem o principal depósito geológico da Sabana de Bogotá, composto principalmente de cascalhos, areias e argilas.

Os Depósitos Aluviais correspondem a materiais depositados entre outros pelo rio Bogotá, que têm cortado os depósitos mais antigos como os de Terraça Alta e os depósitos aluvionares. No vale do rio Bogotá esta unidade estende-se no sentido NE-SW, apresentando 500 m de largura no município de Cota, e amplia-se até o SW de Soacha por aproximadamente 7 km. Os depósitos estão compostos principalmente por argilas cinza-esverdeadas e siltes em decomposição.

Os Depósitos Coluviais são constituídos do arraste de materiais fraturados em zonas litológicas altas o que facilita seu deslocamento por gravidade. Estão constituídas por

cascalhos, seixos e blocos em matriz argilosa. Este tipo de depósito forma um relevo suave.

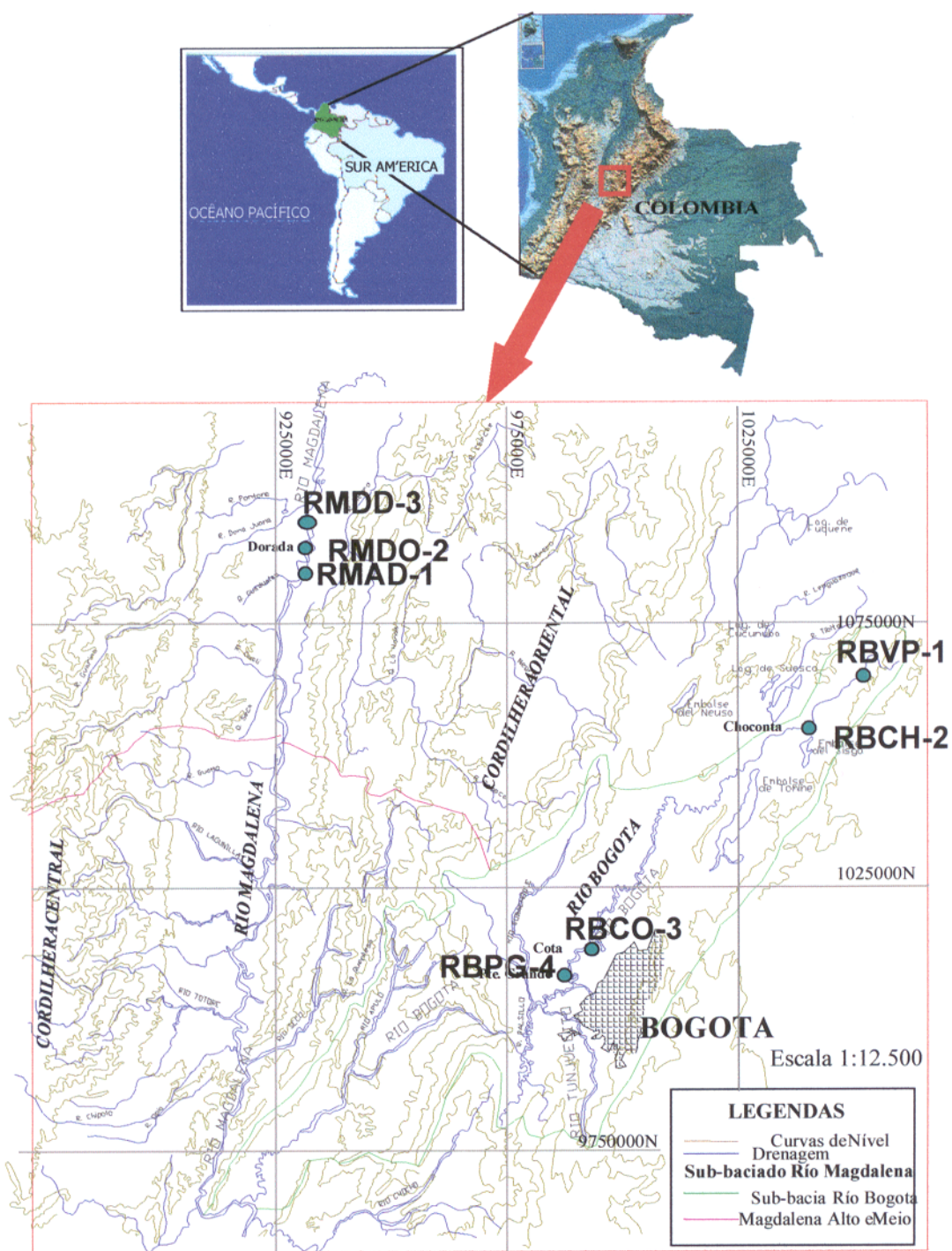
Os Depósitos Fluvio-glaciais são compostos por cascalhos, areias, siltes, argilas e blocos. Este tipo de depósito forma um relevo suave.

os depósitos Fluvio-glaciais são compostos por cascalhos, areias, siltes, argilas e blocos. São formados por sedimentos finos, principalmente siltitos vermelhos. Este tipo de depósito é comunmente formado por areias de granulometria média, argilas e seixos arredondados de quartzo. Esta zona localiza-se no SE da Sabana de Bogotá.

2.1.4 Clima

Colômbia é localizada geograficamente na faixa equatorial, com um clima caracterizado por ter um ano hidrológico com duas épocas secas e duas úmidas. Afastando-se do equador em direção ao norte, o segundo pico de chuvas nos meses de outubro, novembro e dezembro aumenta, diminuindo o primeiro nos meses de março, abril, maio e junho.

As características específicas do clima nos pontos de coleta sob o rio Bogotá são de tropical frio e semi-úmido. A temperatura média é de 16°C mensal. A precipitação anual variou de sul a norte desde 500 mm até 1200 mm entre os anos 1996-1998 (BURBANO *et al.*, 1998). No rio Magdalena o clima é cálido e semi-úmido. A temperatura esta entre 25°C e 29°C. A precipitação média é de aproximadamente 2.000 mm. (MOSQUERA *et al.*, 1997).



RBVP-1 (Villapinzón)
 RBCH-2 (Choconta)
 RBCO-3 (Cota)
 RBPG-4 (Puente grande)

RMAD-1 (Honda)
 RMDO-2 (Dorada)
 RMDD-3 (Puerto Salgar)

Figura 2.1 Área de estudo e localização dos pontos de coleta (INGEOMINAS, 1991)

2.2 METAIS PESADOS

Em relação aos seres vivos, os metais podem ser classificados de um modo geral em essenciais e não-essenciais (ZINGARO, 1979).

Para o homem, no primeiro grupo, estão Na, K, Mg e Ca como macronutrientes e Co, Cu, Cr, Fe, Mo, Mn, Se, Zn e possivelmente Ni, V e Sn como micronutrientes (MORRISON, 1974). Alguns são essenciais em baixas concentrações passando a ser tóxicos acima de certos valores como é o caso do Cr, Cu, Zn e outros.

Os metais considerados não-essenciais, como Cd, Pb, Hg, são tóxicos mesmo em baixas concentrações e seus efeitos em doses elevadas podem ser fatais (BERMAN, 1980).

A acumulação de metais em sedimentos por poluição antropogênica é caracterizada por um número de processos geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos controlados por fatores internos e externos: a) influências naturais ou “civilizacionais” e b) influências que compreendem os mecanismos de precipitação, sorção, enriquecimento em organismos e formação de complexos organo-metálicos durante a sedimentação.

As fontes principais de poluição por metais são:

- intemperismo geológico, em áreas com formações minerais altos níveis de metais podem ser encontrados;
- processamento industrial de minerais e metais;
- uso de metais e componentes metálicos;
- lixiviação de metais provenientes de lixos e depósitos de lixo;

Os poluentes metálicos de origem industrial podem atingir o meio hídrico através de três vias principais:

1. deposição de material particulado atmosférico;
2. escoamento superficial de água chuva, após lavagem e lixiviação do solo poluído;
3. lançamento direto de despejos industriais e urbanos nos corpos d'água.

Os esgotos domésticos são usualmente pontos de descarrega de fonte bem definidos. O escoamento das águas de chuva ocasiona uma drenagem difusa em áreas rurais é a mais importante fonte não pontual de metais em águas continentais.

Os poluentes metálicos podem vir de: 1) águas residuárias não-tratadas, ou somente tratadas mecanicamente, 2) substâncias que passam através de filtros de plantas de tratamento biológico, solubilizadas ou como partículas finamente divididas.

A ação tóxica dos metais pode ser resumida da seguinte maneira (BERMAN, 1980):

- inibição da respiração celular ou interferência nos sistemas enzimáticos;
- irritação ou corrosão de epitélios;
- desenvolvimento de processos cancerígenos;
- desequilíbrio eletrolítico dos fluidos intra e extra celulares.

Os mecanismos de ação de metais sobre o metabolismo humano assim como seus limites de concentração e efeitos nos casos de intoxicações em doses crônicas ainda são pouco conhecidos (BERMAN, 1980).

A solubilidade é um dos fatores determinantes para a dinâmica de distribuição do poluente. Os principais fatores que determinam a solubilidade de um composto metálico na água são: grau de ionização, conteúdo mineral do meio, pH, temperatura, oxigênio dissolvido, presença de complexantes, potencial de oxi-redução, etc. (REIMERS & ANDERSON, 1983).

Os metais em sistemas aquáticos ou em sedimento de fundo podem ser classificados de acordo com sua disponibilidade (GRAMBELL, 1976):

1) metais disponíveis

- metais dissolvidos nas águas superficiais e intersticiais
- metais facilmente trocáveis, adsorvidos na fase sólida, mineral ou orgânica.

2) potencialmente disponíveis

- complexados com a matéria orgânica
- na forma de sulfetos insolúveis
- coprecipitados com óxidos de ferro e manganês.
- na forma de carbonatos
- na forma de hidróxidos insolúveis.

3) não disponíveis

- metais ligados à estrutura cristalina de minerais primários e secundários que somente podem ser mobilizados por ação de intemperismo (LEINZ & AMARAL, 1978).

Alguns organismos da fauna e flora aquática tem uma elevada capacidade de acumular metais em altas concentrações sem que isto lhes causa prejuízo aparente. Desta maneira, altas concentrações de metais podem passar para cadeia alimentar, e causa danos consideráveis no último consumidor (REEVE, 1994). Um exemplo disto é o acidente da Baía de Minamata no Japão, onde um grande número de pessoas sofreu consequências irreparáveis pela ingestão de frutos do mar com altos teores de Hg (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

O efeito direto dos metais sobre os organismos depende entre outras do estado de oxidação do metal. Por exemplo a forma hexavalente do cromo é mais tóxica que a forma trivalente, devido a sua maior capacidade de penetrar as membranas celulares. Da mesma maneira a forma molecular do metal pode determinar sua toxidez quando estiver ligado a um radical orgânico, formando complexos organo-metálicos, como por exemplo o Hg. Contrariamente, no caso do arsênico as formas mais tóxicas são as inorgânicas. Outro fator a ser considerado é a afinidade do metal por lipídios ou gorduras (lipossolubilidade) que permite que este metal atravesse mais facilmente as membranas celulares inorgânicas (REIMERS & ANDERSON, 1983).

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA

A preservação da matéria orgânica depende, em parte, da transformação microbiológica que ocorre nos primeiros estágios da deposição. Porém, esta matéria orgânica continua a evoluir sobre o efeito do aumento da temperatura e da ação catalítica da matéria mineral, das argilas notadamente, para chegar finalmente ao estado da formação de fontes de energias fósseis como petróleo ou gás (SAPTORAHARDJO, 1985).

Os estudos realizados até o presente, nos permitem entender a ação dos microrganismos e de estabelecer o critério da origem e da preservação da matéria orgânica em sedimentos

recentes e da origem e da formação do petróleo em relação aos sedimentos antigos (SAPTORAHARDJO, 1985).

A análise de biomarcadores lipídicos em sedimentos, vem se tornando importante no estudo da evolução da matéria orgânica em sedimentos, tanto de épocas recentes como de épocas passadas. Esses compostos, chamados biomarcadores, devem apresentar todas as seguintes características: esqueleto estrutural característico, razoável estabilidade à degradação durante longos períodos geológicos, estrutura específica derivada de seqüências biológicas conhecidas e pequena probabilidade de formação por qualquer outra via biológica (HAN & CALVIN, 1969). Como exemplo cita-se os hidrocarbonetos com um número ímpar de átomos de carbono entre C₂₃-C₃₅, que ocorrem predominantemente em plantas superiores, em contraste com os organismos aquáticos e plantas inferiores onde a concentração destes compostos é muito baixa ou inexistente (PHILP, 1985).

A entrada natural de matéria orgânica em ambientes aquáticos inclui contribuições autóctones, material gerado no mesmo local de deposição, e alóctones, porção que é transportada dentro do ambiente sedimentário por água, vento, gelo, etc. Também podem derivar de fontes poluentes tais como derrames de petróleo, combustão incompleta de combustíveis fósseis e entrada de produtos refinados, gases e aerossóis. Uma variedade de processos pode resultar na remoção seletiva, destruição ou concentração deles no ambiente e uma análise detalhada de sua distribuição permite traçar sua provável origem, história, quais componentes e quanto deles tem origem biológica direta, quais são de origem biológico, indireta e quais de origem poluente. (BRASSELL *et al*, 1978).

2.3.1 Lipídios de interesse geoquímico

A geoquímica orgânica molecular estuda a presença lipídios na matéria orgânica sedimentar (geolipídeos) por que possuem uma relação com os lipídeos encontrados em organismos (biolipídeos), e permitem assim uma correlação direta entre os dois. A análise dos lipídios fornece informações sobre a origem da matéria orgânica sedimentar e as condições deposicionais do sedimento (ambiente óxico / anóxico). A identificação dos biolipídeos parcialmente modificados na coluna d'água e sedimento pode fornecer informações sobre os tipos de organismos presentes no ambiente estudado no momento da

deposição (MACKENZIE *et al.*, 1982). Com a consolidação do sedimento e o aumento na temperatura e pressão os processos biológicos se reduzem gradativamente sua intensidade, cedendo lugar a um gradual. Se antes os processos biológicos eram os principais responsáveis pela alteração dos compostos, agora a temperatura e a pressão serão os agentes dominantes de conversão química de lipídeos em geolipídeos.

2.3.2 Matéria orgânica autóctona

Dependendo da origem de sua fonte de carbono, os organismos vivos podem ser classificados como autotróficos, que podem sintetizar seus componentes orgânicos a partir do CO_2 , e heterotróficos, que dependem de material orgânico como fonte de energia e crescimento. Os organismos foto-autotróficos (algas, algas verde-azuis e algumas bactérias) usam luz (fotossíntese) e os quimio-autotróficos (restrito a bactérias), oxidam compostos inorgânicos (quimiossíntese) para sua reprodução.

Os principais produtores de matéria orgânica em ambientes aquáticos (principalmente marinhos) são os vários grupos de organismos unicelulares microscópios e fitoplanctônicos. Os grupos principais são: as diatomáceas, os dinoflagelados, as cianofíceas (algas verde-azuis) e os fitoflagelados. Essa população nômade, conhecida como plâncton, é constituída principalmente de animais microscópicos (zooplâncton) e plantas microscópicas (fitoplâncton) (TISSOT & WELTE, 1984).

Fatores ecológicos determinam o tipo e a quantidade de produtores primários, que, por sua vez, determinam a quantidade e o tipo de produção. Diversos fatores influenciam a excreção extracelular de substâncias orgânicas, onde os principais são: o estado fenológico (estado do organismo relacionado com a idade) e o fisiológico. A percentagem mais alta de produção extracelular de substâncias orgânicas ocorre em águas oligotróficas (meio pobre em nutrientes), e onde densidades celulares já são baixas (ELIAS, 1995). Já em águas eutróficas (meio rico em nutrientes) ocorre, em bases relativas, um alto nível da produção primária por fitoplânctons (algas e cianobactérias) (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Os lipídeos de origem autóctona em ambientes aquáticos refletem a biota desse ambiente. As bactérias desempenham um papel fundamental em ambientes aquáticos, uma vez que são responsáveis pela modificação, geração e degradação da matéria orgânica,

convertendo-a em formas mais apropriadas para a utilização por outros organismos. A contribuição autóctone reflete, assim, a contribuição direta de lipídeos bacterianos e planctônicos e de produtos de alteração microbiana de lipídeos de fitoplânctons e zooplânctons (BRASSEL *et al.*, 1978).

2.3.3 Matéria orgânica alóctona

Origem alóctona significa carbono orgânico originário de um ambiente diferente de onde é encontrado. A diferença química principal entre a matéria orgânica autóctona e aloctona está no fato de ter sido decomposta por um período de tempo maior do que aquela proveniente de plantas (ELIAS, 1995).

Entre a matéria orgânica alóctona pode-se incluir lipídeos derivados de erosão de sedimentos antigos, óleos e lipídeos de combustão natural (p.ex. queima em florestas). Em amostras de ambientes recentes, as diferentes contribuições são mais facilmente reconhecidas e o grau de dificuldade aumenta conforme a evolução térmica do sedimento (ELIAS, 1995).

2.4 DECOMPOSIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A decomposição de matéria orgânica (mineralização) ocorre rapidamente sob condições aeróbias. A taxa de suprimento de oxigênio ao sedimento é um fator crítico e é influenciado pelo tamanho da partícula sedimentar. O tamanho restrito dos poros em sílicas finamente divididas e argilas, resulta na rápida redução da circulação de água no sedimento com o aumento da profundidade, e por conseqüência, o oxigênio só pode penetrar os poros por difusão. A quantidade de matéria orgânica no sedimento afeta o balanço entre a taxa de consumo de oxigênio nos poros dos sedimentos através da cobertura da coluna de água. Em ambientes marinhos e sedimentos oceânicos, nos quais o consumo de oxigênio é baixo, são geralmente oxigenados a profundidades de 0,5 m ou mais. Em contraste, a oxigenação é geralmente limitada aos milímetros superficiais dos sedimentos de areia finamente divididos, apesar da penetração do oxigênio poder se estender a alguns centímetros como resultado da bioturvação e pelas paredes de covas bem ventiladas (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Conforme os níveis de oxigenação baixam no sedimento e as condições tornam-se anaeróbias, cessa a bioturvação, e a atividade das bactérias aeróbias obrigatórias e de certas espécies de *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium* e *Flavobacterium* é severamente restringida.

Porém, a mineralização continua em condições anaeróbias, devida a atividade de várias bactérias anaeróbias, mas no total é lenta. Assim como as anaeróbias obrigatórias, essas bactérias se incluem as anaeróbias facultativas. Na ausência de oxigênio molecular, as anaeróbias oxidam a matéria orgânica usando vários agentes oxidantes inorgânicos. Este processo requer menos energia para decomposição do que a degradação da matéria orgânica a dióxido de carbono e água.

Algumas bactérias “quebram” componentes macromoleculares, presentes em detritos, em moléculas simples por processos hidrolíticos e fermentativos. Estes produtos são substratos para uma variedade de outras bactérias anaeróbias heterotróficas que completam a mineralização da matéria orgânica. Dentre os grupos mais importantes destacam-se: nitrato redutores, sulfato redutores e metanogênicas.

Enquanto o termo fermentação é algumas vezes aplicados para todos os processos de degradação anaeróbios, estritamente este termo descreve somente reações nas quais uma fonte interna de aceptor de elétrons é usada, ao invés de uma fonte externa como nitrato ou sulfato. Um exemplo é a fermentação da glicose em etanol e dióxido de carbono, que pode ser considerado uma reação interna redox, onde parte do substrato é oxidado a dióxido de carbono e parte reduzida a etanol. (KILLOPS & KILLOPS, 1993)

2.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Sedimentos recentes de águas naturais contém quantidades variáveis de matéria orgânica (de menos de 1% até 8% do sedimento seco). É difícil obter informações detalhadas sobre as fontes e transformações desta matéria orgânica pela determinação de parâmetros do total da matéria orgânica. A melhor maneira de chegar a essas informações é realizar análises a nível molecular através de determinações quantitativas e qualitativas de compostos individualmente ou classes de compostos.

Hidrocarbonetos alifáticos têm sido extensivamente analisados em sedimentos marinhos recentes e sedimentos de rios e lagos. Alcanos e alquenos biogênicos são relativamente específicos da biota que os produzem. Organismos que vivem acima e nos sedimentos e plânctons sintetizam hidrocarbonetos que são claramente distintos dos hidrocarbonetos encontrados em plantas superiores. Portanto, certas conclusões sobre a origem e transporte de hidrocarbonetos de sedimentos podem ser tiradas de suas características (WAKEHAM *et al.*, 1980a).

A contaminação de sedimentos com óleo e aportes petrogênicos naturais tanto de vazamentos de óleos, quanto da erosão de rochas antigas, são indicados por algumas características na fração de hidrocarbonetos, por exemplo, a presença de hopanóides (com a configuração α em C17 e β em C21) e esteranos, UCM (mistura complexa sem resolução), e a falta de predominância de n-alcanos com cadeia carbônica de número ímpar ou par (ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

Os n-alcanos de cadeia longa com mais de 20 átomos de carbono, com máximo em C27 e/ou C29 e predominância de produtos ímpares, quando observadas na fração de hidrocarbonetos isolada de sedimentos, são comumente atribuídos à contribuição de parafinas epitculares de plantas superiores. Esta afirmação é baseada na forte diferença na distribuição geralmente observada na comparação de hidrocarbonetos de plantas terrestres e microalgas. De fato, os hidrocarbonetos de plantas terrestres são caracterizados por uma virtual ausência de compostos abaixo de C20 e consiste principalmente de n-alcanos de cadeias longas, com máximo em C27, C29, ou C31 e pronunciada predominância ímpar. Por outro lado, a maioria das espécies fitoplanctônicas produzem n-alcanos com número ímpar de carbonos, e cadeias curtas, com máximo em C15 ou C17, com pouco ou nenhum composto entre C23 – C33. Com isto, a abundância relativa de n-alcanos de cadeias curtas e cadeias longas tem sido usado para justificar contribuição de algas e/ou plantas terrestres em sedimentos, respectivamente (ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

Os n-alcanos em ambientes sedimentares têm sido extensivamente usados em estudos geoquímicos diversos, como ferramentas na elucidação do paleoambiente durante o acúmulo de matéria orgânica, assim como na avaliação de mecanismos de transporte (ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

Uma predominância par de n-alcanos é muito menos comum e nos últimos anos tem sido frequentemente associada à ocorrência de organismos específicos como certos tipos de bactérias e diatomáceas (TEN HAVEN, 1985). Uma redução dos ácidos graxos correspondentes durante o processo diagenético também tem sido proposta como possível origem desses homólogos pares em ambientes anóxicos. Entretanto, tais preferências também têm sido encontrados em sedimentos de superfície de sistemas costeiros óxicos, apontando para uma origem biológica autóctone. Atualmente, a maioria dos trabalhos publicados sugere que a predominância par de n-alcanos pode ser explicada, principalmente, pela deposição no sedimento de organismos específicos (principalmente diatomáceas) que já contenham esta predominância (ELIAS, 1995).

A avaliação da extensão da biodegradação é um dos usos mais importantes da análise de n-alcanos porque estes são um dos primeiros alvos da atividade microbiana entre os hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos presentes na água e nos sedimentos, produtos de biosíntese, a partir de várias formas de vida, são sujeitos a transformações físicas, químicas e biológicas, algumas das quais afetam a estrutura dos compostos mais lábeis.

As reações que ocorrem na superfície da água e na zona eufótica (p.ex. foto-oxidação, processos oxidantes, e associação de alguns hidrocarbonetos com complexos orgânicos como ácidos fúlvicos e húmicos) tendem a reduzir a concentração dos compostos mais reativos através de oxidações envolvendo compostos complexos oxigenados como, por exemplo, álcools, ácidos e compostos carbonilados.

2.6 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Alguns compostos aromáticos, utilizados como biomarcadores, têm sido identificados como aromáticos derivados de precursores naturais originários de lipídeos de bactérias (ex: série de hopanos) ou triterpenóides de plantas superiores (ex: série da amirina). Esses compostos podem fornecer informações sobre a origem do material sedimentado e das transformações que acontecem nos primeiros estágios da diagênese (GARRIGUES *et al.*, 1986).

A presença de triterpenóides aromatizados em sedimentos recentes e imaturos sugere que a desidrogenação de triterpenóides não requer longos períodos de tempo nem aumento

de temperatura. É importante ressaltar que, a presença de derivados alifáticos e aromáticos de triterpenóides de plantas superiores com vários graus de insaturação, dentro do mesmo depósito, sugere que o(s) processo(s) que governa(m) a desidrogenação não afeta igualmente todos triterpenóides presentes à mesma taxa. Desta maneira, considera-se que a diagênese de triterpenóides derivados de angiospermas é controlada predominantemente por processos fotolíticos e microbiano que por processos térmicos (STOUT, 1992).

Numerosos estudos de hidrocarbonetos aromáticos extraídos de sedimentos recentes e imaturos têm apresentado esquemas diagenéticos para plantas superiores. Coletivamente, tem sido reportado que essas diagêneses seguem através de uma de várias possibilidades, como a quebra do anel A seguida da aromatização progressiva do anel B até E resultando em compostos como crisenos, aromatização do anel A seguida da aromatização progressiva dos anéis de B até D resultando em compostos como picenos, ou a quebra do anel C resultando em seco-triterpanos aromatizados. As duas primeiras vias são iniciadas pela função oxigenada na posição 3, que é estimada como necessária tanto para quebra do anel A como para aromatização (CHAFFÉ & JOHNS, 1983), figuras 2.2 e 2.3.

A aromatização progressiva de triterpenóides de plantas terrestres parecem seguir do anel A para o anel E (STOUT, 1992).

Um certo número de HAP's são gerados por processos diagenéticos, derivados de precursores policíclicos biogênicos originários de lipídeos bacterianos, triterpenóides de plantas superiores terrestres e precursores desconhecidos (TISSIER & SALIOT, 1983). A composição diagenética pode ser particularmente situada dentro das zonas de descartes da atividade do homem e/ou nos meios mais produtivos. A diagênese recente pode intervir durante o transporte e/ou no mesmo instante após o depósito da matéria orgânica nos solos ou sedimentos (WAKEHAM *et al.*, 1980a,b).

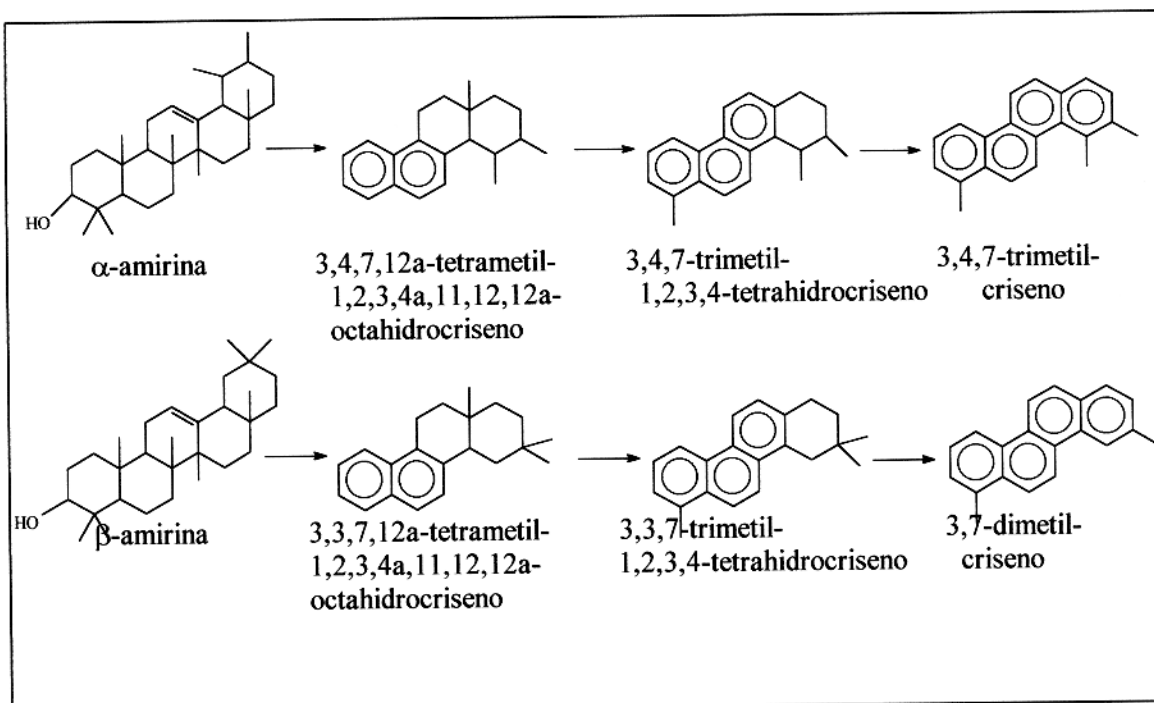


Figura 2.2 Esquema de formação de derivados crisênicos a partir da amirina (WAKEHAM *et al.*, 1980b).

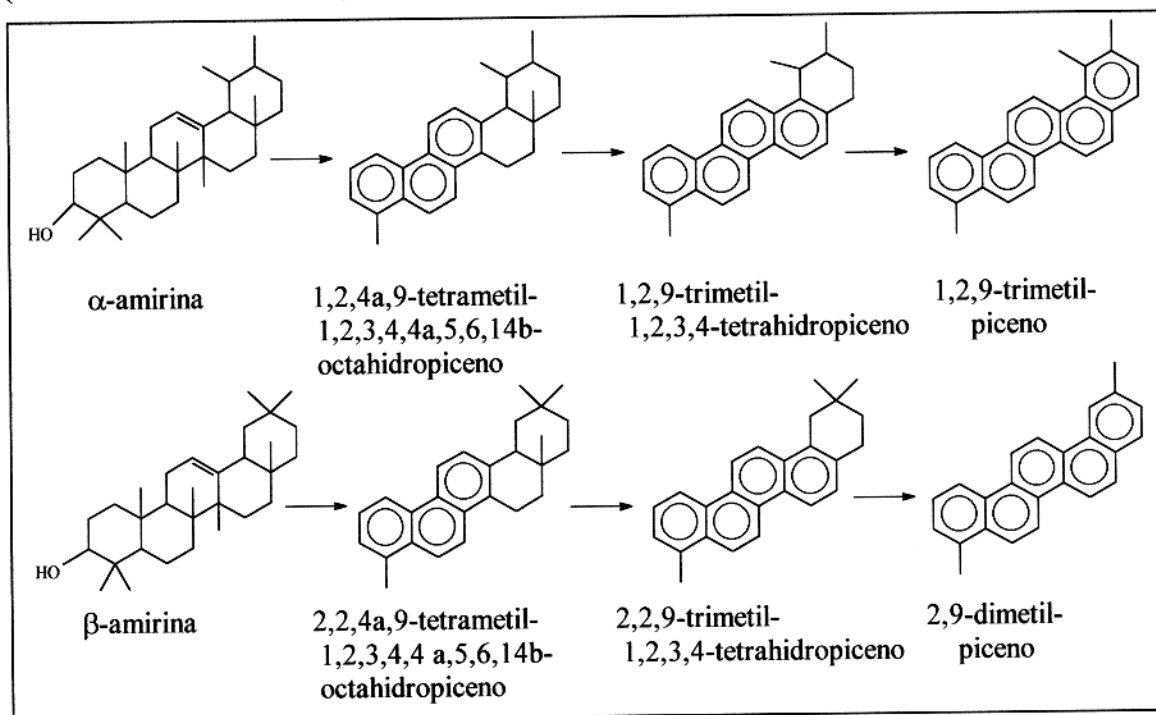


Figura 2.3 Esquema de formação de derivados picênicos a partir da amirina (WAKEHAM *et al.*, 1980b).

Certos HAP's seriam sintetizados por algas, plantas superiores, ou bactérias. As investigações mais recentes mostraram que as bactérias, concentrando os HAP's, não seriam responsáveis pela síntese. Se os microrganismos não são produtores dos HAP's, estes podem ao contrário, controlar certas etapas da diagênese da matéria orgânica conduzindo a formação dos mesmos, como a aromatização de precursores tais como triterpenóides ou pigmentos. A velocidade com a qual suas reações diagenéticas se processam, sugere que a influência microbiana é significativa em certos meio ambientes sedimentários (FERNANDES, 1996).

2.6.1 Fenantreno e seus derivados

São observadas quantidades notáveis de fenantrenos e seus derivados alquilados nos sedimentos de rios e lagos, que podem ser associados a processos diagenéticos (WAKEHAM *et al.*, 1980b). Outros autores têm sugerido a formação de fenantrenos alquilados durante a diagênese recente (GARRIGUES *et al.*, 1986).

Segundo Wakeham e colaboradores (1980b) estes são resultado da desidrogenação de esteróides pelos microrganismos.

A formação do reteno e do pimantreno parece estar ligado a processos diferentes daqueles outros compostos fenantrênicos. A origem antropogênica do reteno pode ser excluída, mesmo que este seja observado na emissão de queimadas de florestas. É mais comum atribuir sua origem a desidrogenação do ácido abiético, principal composto das resinas de plantas superiores, do ramo das gimnospernas, notadamente . O esquema hipotético da formação deste diterpenóide, representado na Figura 2.4 , mostra duas vias da diagênese. Entre os intermediários possíveis nota-se a simonelita e o tetrahidroreteno. O reteno também é observado em carvões (FERNANDES, 1996).

Outro HPA triaromático, o pimantreno, seria originário da desidrogenação do ácido pimárico, presente nas resinas de coníferas. Existem entretanto, outros componentes de certas resinas que apresentam um esqueleto do tipo abietano-pimarano. Dentro de certas condições de catálise ácida, o esqueleto do tipo pimarano será convertido em esqueleto do tipo abietano. Alguns autores (PRAHL & CARPENTER, 1983) sugerem que estes seriam

associados à fragmentos de pequeno tamanho, oriundos de plantas terrestres (FERNANDES, 1996).

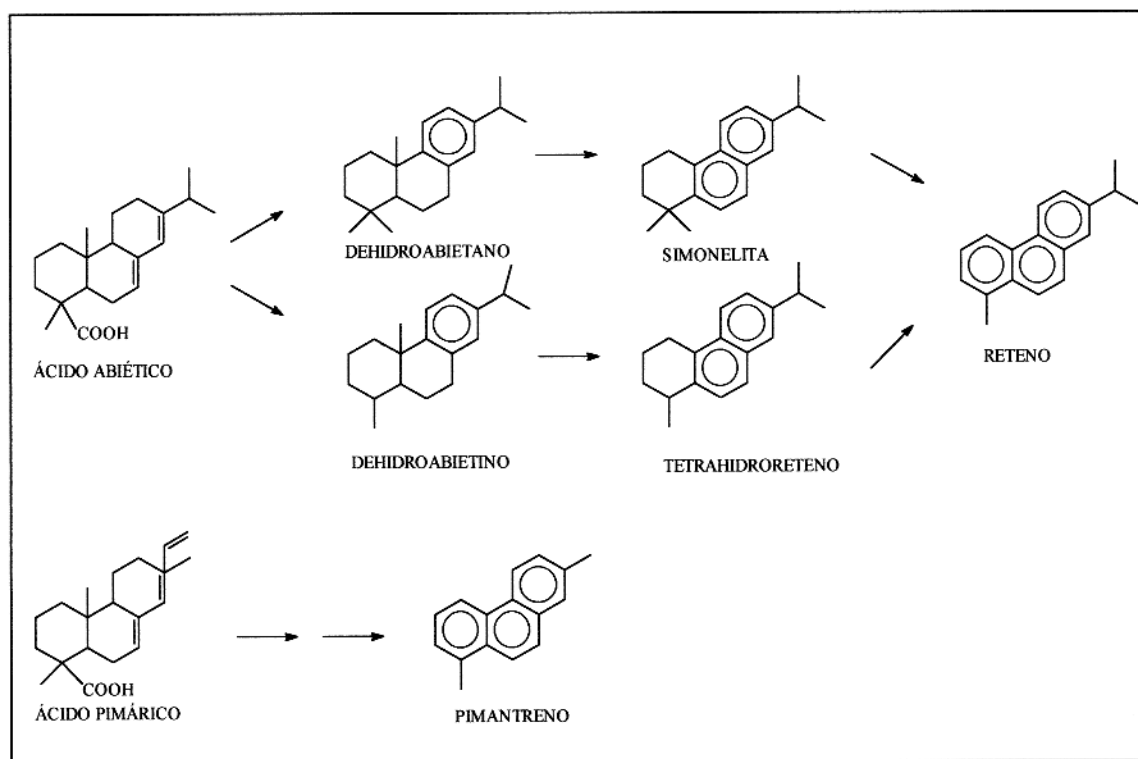


Figura 2.4 Esquema de formação do reteno e do pimantreno (LAFLAMME & HITES, 1978).

2.6.2 Perileno

A presença do perileno é sobretudo notável nas zonas situadas distantes da atividade humana (LAFLAMME & HITES, 1978). A contribuição dos precursores, a taxa de sedimentação e sobretudo as condições redox parecem fazer o controle desta presença (VENKATESAN, 1988).

Os meios anóxicos, os depósitos de turfa e as regiões onde a produção biológica é importante, são ambientes favoráveis a sua formação e/ou sua preservação. Parece que o perileno se forma a partir de precursores terrestres, como os pigmentos (ex: quinona), presentes em insetos e cogumelos. Sendo estes pigmentos muito sensíveis a oxidação, suas

transformações em perileno requer uma sedimentação rápida em um meio ambiente redutor. As quinonas são também encontrados em detritos vegetais. Entretanto, sua abundância não pode dar origem à concentrações elevadas de perileno no meio ambiente.

Uma origem exclusivamente terrestre do perileno é pouco provável, a medida que este é achado em quantidades significativas onde o aporte terrestre é pequeno. Os pigmentos do tipo peridroxiperilenoquinona, presentes nos organismos marinhos, são igualmente propostos como possíveis precursores. LOUDA & BAKER (1984) isolaram perileno funcionalizado em terras de diatomáceas. Estes seriam então outra fonte provável. Porém, os precursores e o mecanismo de formação do perileno são desconhecidos até hoje.

Se supor que sua presença estaria então ligado ao depósito de perileno formado nos solos. Entretanto, alguns autores igualmente emitiram a hipótese de uma origem antropogênica, e sugerem como possíveis fontes, as emissões do escapamento de veículos, a produção de coque, a combustão de carvão, os efluentes das refinarias de petróleo, as incinerações e a combustão de querosene. Tem-se igualmente em pequenas quantidades em carvão e petróleo. Neste caso, teria sido incorporado nas rochas mães durante a diagênese em meios óxicos, e não gerado por efeito térmico (FERNANDES, 1996).

2.6.3 Cadaleno

Compostos orgânicos com estrutura do cadaleno têm tido sua ocorrência reportada em sedimentos e óleos na forma totalmente aromatizada como cadaleno, parcialmente aromatizada como calamelano e 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno, na forma saturada dimérica como bicadinanos, como cadinenos e cadinanos.

Compostos com a estrutura do cadaleno ocorrem em plantas superiores, briófitas e fungos. São especialmente abundantes em resina de plantas e em óleos essenciais derivados de plantas terrestres. Por estas razões, a presença de cadinanos, cadinenos e cadaleno em sedimentos tem sido interpretada como indicador da contribuição de matéria orgânica de plantas terrestres em sedimentos (Figura 2.5) (SINGH *et al.*, 1994).

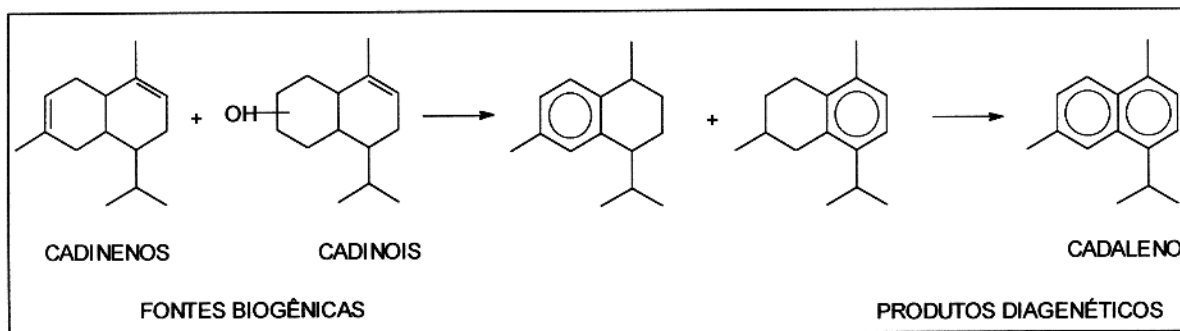


Figura 2.5 Esquema de formação do cadaleno por processos diagenéticos (SIMONEIT & MAZUREK, 1982).

2.6.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos antropogênicos (HAP's).

Apesar dos HAP's terem sido encontrados com mais frequência em rochas sedimentarias antigas, carvão e petróleo, e a transformação química ter acontecido provavelmente durante um período de tempo geologicamente longo, estes compostos também foram encontrados em sedimentos recentes, mostrando que podem ser formados muito mais rápido que o previamente imaginado. Este fato sugere que a diagênese pode ser uma importante fonte de HAP's naturais em sedimentos recentes, através da mediação dos microrganismos, promovendo alterações dos precursores biogênicos à HAP's em sedimentos recentes (WAKEHAM *et al.*, 1980b).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAP's) ocorrem amplamente no ambiente e podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, solos, sedimentos, águas naturais e marinhas, e atmosfera. Os HAP's já foram detectados na atmosfera de zonas urbanas, suburbanas, florestais e nas áreas mais distantes do planeta, contudo, suas concentrações são maiores em áreas urbanas densamente povoadas e zonas industriais.

Os HAP's podem penetrar no corpo humano por inalação, através da pele ou por ingestão. Estão entre aqueles poluentes ambientais que apresentam atividade cancerígena e mutagênica e que, já comprovado, provocam tumoração em animais e mutação. A ação exercida pelos HAP é ativada durante o processo metabólico que tem a finalidade de promover a excreção urinária. O mecanismo de eliminação do Benzo[a]pireno pelo corpo humano envolve formação de epóxidos e, posteriormente, de compostos poli-hidroxilados

(saís solúveis em água) que são mais facilmente eliminados pela via urinária. Um dos intermediários pode reagir com a guanina do DNA formando um aduto e forçar a célula a erros de reparação que, subseqüentemente, pode resultar em tumoração (Figura 2.6) (LOPES & ANDRADE, 1996).

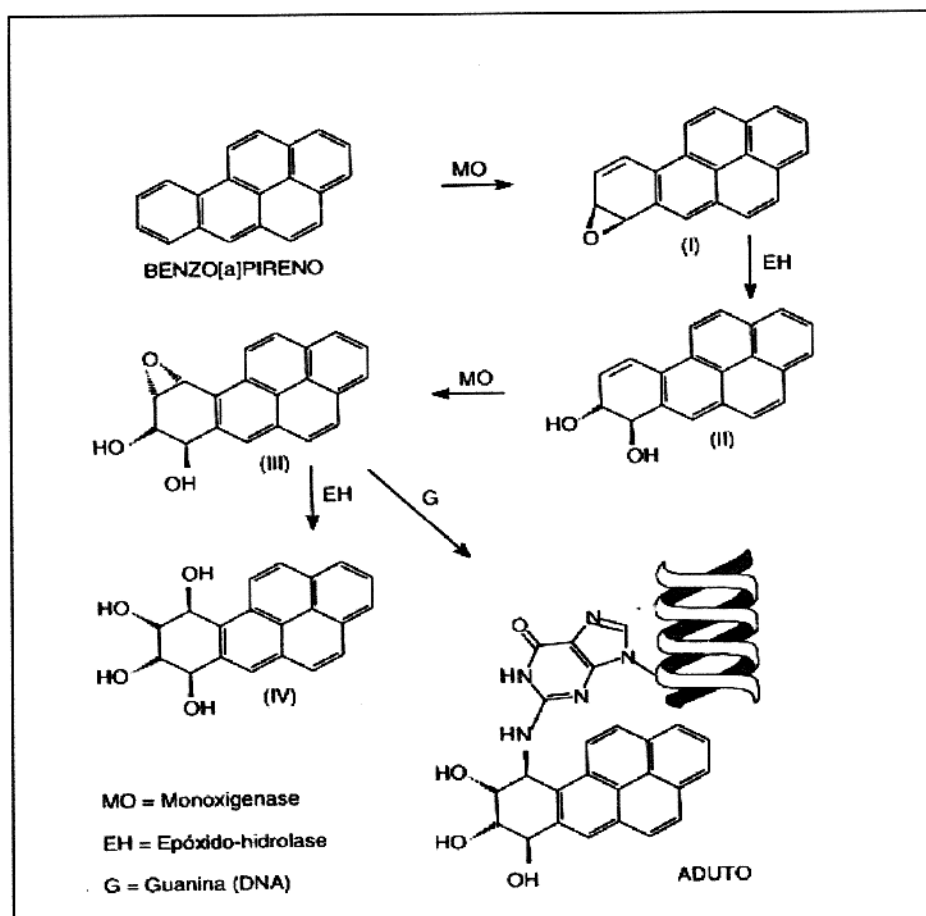


Figura 2.6 Mecanismo de eliminação ativação metabólica do benzo(a)pireno e representação esquemática do aduto formado pela interação com DNA (LOPES & ANDRADE, 1996).

Porém, com a exceção de algumas classes de HAP's como derivados de esteróides e triterpenóides que trazem informações estruturais suficientes para relacioná-las com substâncias biológicas, as fontes e processos de transportes que nos levam a presença da maioria dos HAP's nos meios ambientes atuais não são muito claros. Em solos, por

exemplo, além da aromatização de compostos biológicos, HAP's podem também refletir contribuições de fontes de hidrocarbonetos mais antigas como petróleo ou resíduos de carvão. Alternativamente, algumas fontes exógenas podem ser consideradas, incluindo a migração de petróleo de regiões mais profundas, a deposição de partículas aéreas ou derramamento de produtos. Geoquímicos têm tentado distinguir em solos, fontes petrogênicas que justificariam a contribuição direta de combustíveis fósseis, de fontes de pirólise formadas a temperaturas relativamente altas pela combustão incompleta de combustíveis fósseis (exaustão de carros), emissões industriais e queimadas. Além disso, apesar de substancial quantidade de HAP's poderem ter sido formados recentemente (queimadas), a alta estabilidade química de seus sistemas aromáticos poderiam ligá-los a fontes mais antigas como queimadas passadas e combustíveis fósseis que de alguma maneira estão preservados em ambientes atuais (LICHTFOUSE *et al.*, 1997).

Com relação à queima de combustíveis fósseis, dióxido de carbono e água são os principais produtos. No entanto, a combustão raramente é totalmente eficiente e entre os produtos do petróleo e o carvão estão vários hidrocarbonetos aromáticos, os quais contêm vários anéis benzênicos fundidos e são geralmente chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAP's). Eles são formados pela ação do calor gerado durante o processo de combustão, mas sobre determinadas condições deficientes de oxigênio, HAP's podem ser considerados como produtos de pirólise.

A distribuição de HAP's originados de pirólise são caracterizados pela predominância de espécies não alquiladas. Particularmente abundantes são os compostos como pireno, benzo(a)pireno, benzo[ghi]perileno e coroneno, (Estruturas, Figura 2.8) resultantes de extensiva fusão angular de anéis benzênicos. A presença de tal distribuição de HAP's, na fração aromática de sedimentos recentes, é geralmente considerada como reflexos da contribuição da combustão de matéria orgânica, como madeira e combustíveis fósseis. HAP's de pirólise estão disseminados em sedimentos pós revolução industrial e demonstram a extensão da influência humana no meio ambiente (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

A distribuição de HAP's originados de pirólise em sedimentos recentes de vários ambientes é notavelmente constante. Esta uniformidade sugere que esta distribuição dos

HAP's é protegida, em grande escala, pela interação entre os HAP's e as partículas de fuligem, ficando assim protegidos da ação de outros elementos durante o transporte e a sedimentação. Por exemplo: apesar de todos HAP's serem virtualmente insolúveis em água, existem diferenças sutis na solubilidade, esperando-se assim uma solubilização preferencial de alguns componentes, mas isto parece não ocorrer. Outro exemplo é que, alguns HAP's (antraceno, por exemplo), são mais suscetíveis a foto-oxidação que outros, e podia-se esperar que estes então sejam preferencialmente degradados durante o transporte eólico e enquanto expostos em sedimentos, mas novamente estas perdas parecem ser mínimas.

A imobilização de HAP's na matriz dos sedimentos é importante pois alguns destes compostos são provavelmente carcinogênicos e não seria desejável que estes compostos ficassem livres para se incorporarem a cadeia alimentar aquática.

Uma porção significativa de HAP's originários de pirólise, associados a partículas de fuligem, é provavelmente distribuída pelo vento, podendo então alcançar grandes distâncias. Transporte fluvial de HAP's é também importante fonte para sedimentos de lagos e ambientes marinhos próximos ao continente. Partículas urbanas e asfalto contém HAP's originários de pirólise, podendo então as águas drenadas destes ambientes urbanos afetar a concentração de HAP's nos sedimentos próximos a estes ambientes (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Em relação aos HAP's de origem antropogênicas, características estruturais sugerem a possível origem dos mesmos. A estabilidade dos compostos pode diferenciar a origem entre queimadas ou combustíveis fósseis (Figura 2.7).

A partir de todas estas considerações fica evidente a importância da análise dos biomarcadores em sedimentos recentes, pois a partir da identificação dos mesmos, é possível caracterizar a matéria orgânica sedimentar presentes nestes sedimentos, assim como as transformações que esta possa sofrer durante os vários estágios da sua deposição.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HAP, são ubíquos no meio ambiente, emitidos por fontes naturais ou antrópicas. A contribuição de fontes naturais de HAP é muito limitada, restringida praticamente à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas. As fontes antropogênicas representam o principal processo de emissão de HAP (LOPES & ANDRADE, 1996).

Os HAP são oriundos também de fontes tecnológicas que podem ser móveis ou estacionárias. Entre as fontes móveis, destaca-se o motor de combustão interna como o principal emissor de HAP para o ambiente, estando presente em diversos veículos de transporte de cargas e passageiros. As fontes estacionárias são subdivididas entre as utilizadas na geração de energia elétrica e calor e aquelas ligadas à atividade industrial (e.g. produção de alumínio) e de incineração (principalmente de rejeitos químicos) e podem emitir uma grande variedade de produtos de combustão incompleta (LOPES & ANDRADE, 1996).

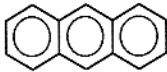
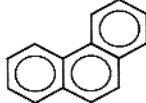
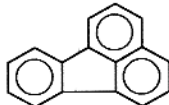
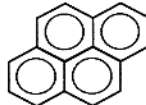
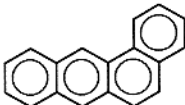
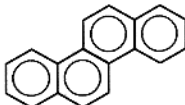
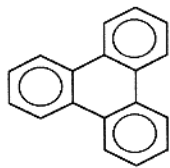
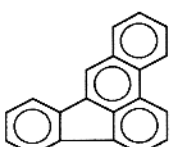
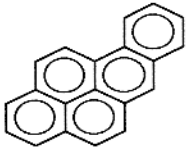
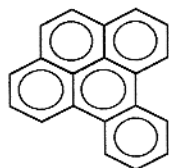
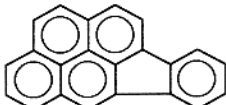
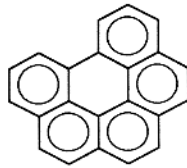
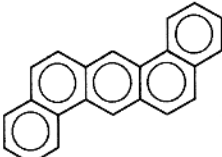
Íon m/z Característico	Menos estáveis (Queimadas)	Mais estáveis (Combustíveis fósseis)	
178	 Antraceno	 Fenantreno	
202	 Fluoranteno	 Pireno	
228	 Benzo(a)antraceno	 Criseno	 Trifenileno
252	 Benzo(b)fluoranteno	 Benzo(a)pireno	 Benzo(e)pireno
276	 Indeno(1,2,3-cd)pireno	 Benzo(ghi)perileno	
278	 Dibenzo(a,b)antraceno		

Figura 2.7 Estruturas de HAP's divididos em relação à estabilidade, com seus devidos íons moleculares (YUNKER & MACDONALD, 1995).

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAGEM

3.1.1 Localização e descrição dos pontos de coleta

A amostragem foi realizado no mês de janeiro de 1997, no período de estiagem. Foram selecionados quatro pontos de amostragem no rio Bogotá e três no rio Magdalena (Figura 3.1).

Rio Bogotá.

1. **Villapinzón (RBVP-1).** Situado a 7,5 km da nascente do rio Bogotá, e uma altitude aproximada de 3.000 m.s.n.m. (metros sobre o nível do mar). Coletada na zona rural, 5 km antes do município *Villapinzón*, sendo os principais produtos agrícolas: batata, milho, aba, trigo e ervilha. Os solos são litosólicos, superficiais, pelo geral de espessura menor de 0,50 m. nos primeiros 0,35 m a cor predominante é negro ou pardo-grisáceo muito escuro. A vegetação natural está composta por bosques sempre verde de folhas grandes (BURBANO *et al.*, 1988). No ponto de amostragem, a água é transparente, e consumida pela população somente como o tratamento convencional. A época de amostragem foi de verão, com pouca pluviosidade.
2. **Choconta (RBCH-2).** Situado no quilometro 25 sob o rio Bogotá, a 2.838 m.s.n.m. Este ponto acumula os despejos dos municípios de *Villapinzón*, e da principal atividade industrial a cortumen de couro, com 138 cortumes. Nesta área, os solos provém de uma grande acumulação de matéria orgânica, a topografia é plana e com pendentes menores que 1%, com um pobre drenagem. O material parental está constituído por argilas gleizadas do quaternario ou terciario e material lacustre. A atividade mais importante é a cria de gado, nos quais predominando o pasto “Kikuyo”. Neste ponto o rio já têm recebido despejos domésticos e industriais, e as águas começam a escurecer (BURBANO *et al.*, 1988).

3. **Cota (RBCO-3).** Situado no município do mesmo nome a 75 km do ponto de coleta de Choconta e 100 km nascente do rio Bogotá, 2.600 m.s.n.m. Este ponto integra os despejos das cidades *Nemocón, Sesquile, Gachancipa, Tocancipa, Zipaquirá, Cajica, Chia, Cota*, e de varias industrias, entre elas, uma termo-elétrica, uma de cerveja, industrias de tijolos e cultura de flores. Os solos localizados sobre uma planície lacustre são ricos em matéria orgânica com espessuras entre 1,50 m e 0,90 m, com pendentes menores de 1% e são provavelmente os mais importantes do ponto de vista agrícola. A drenagem do terreno moderado e não estão sujeito a inundações. O material parental é cinza vulcânica sobre uma superfície ondulada de argilas lacustres do quaternário. Neste ponto de coleta as águas têm uma cor marrom e já tem recebido os esgotos domésticos e industrias de mais de 13 localidades.
4. **Puente Grande (RBPG-4).** Situado a 12,5 km de Cota e 112.5 km da nascente do rio Bogotá, 2670 m.s.n.m. Neste ponto o rio tem recebido o rio *Juan Amarillo*, um dos seus afluentes, o que carrega aproximadamente uma terceira parte dos esgotos da cidade de *Santa Fe de Bogotá*, capital da Colômbia, que tem uma população aprox. de 8 milhões de habitantes. Os solos desta área tem relevo quase plano, com pendentes menores 3%, fazendo parte da savana de Bogotá. São solos com pobre drenagem, com textura fina e material parental constituído por depósitos lacustres. A área apresenta uma vegetação de pastos, gramíneas, musgos e terrenos sem vegetação (BURBANO *et al.*, 1988). As águas são pretas, e no local existe um forte odor a sulfeto, indicador de intensa decomposição de matéria orgânica.

Rio Magdalena. Os locais de amostragem localizam-se no vale meio do Magdalena, fazendo parte da planície inundável com um leito rochoso. Uma parte dos solos desta região tem sido utilizadas para a exploração agrícola e o resto é aproveitado na criação de gado. A região é caracterizada por uma vegetação muito variada que vai desde bosque seco tropical até bosque pluvial montano.

5. **Honda (RMAD-1).** Situado no rio Magdalena, 137,5 km logo após a confluência com o rio Bogotá, a uma altitude aproximada de 800 m.s.n.m. Neste local, o rio tem percorrido mais da terceira do seu percurso total, levando sedimentos do tipo areia, que provêm de uma grande área entre a cordilheira central e a cordilheira oriental.
6. **Dorada (RMDO-2).** Situado a 25 km depois da localidade de *Honda*, aproximadamente a 800 m.s.n.m, frente ao porto fluvial do município da *Dorada*. As principais atividades desta comunidade são a pesca, transporte e armazenamento de petróleo e seus derivados.
7. **Puerto Salgar (RMDD-3).** Situado 5 km depois do município *Dorada*, com uma altitude de aproximadamente 800 m.s.n.m.

3.1.2 Coleta e armazenamento das amostras

Devido às limitações financeiras, foi realizada somente uma amostragem em cada ponto no mês de janeiro de 1998, no período seco.

3.1.2.1 Material Abiótico

O sedimento de fundo foi coletado com uma colher de plástico para as análises de metais e de aço inoxidável para as análises de hidrocarbonetos. Foi coletado aproximadamente 1 kg de sedimento, recolhendo aleatoriamente 6 a 10 pequenas frações numa extensão de 10 m, na camada superficial do sedimento (5 - 10 cm), correspondente a uma deposição recente.

Para as análises de hidrocarbonetos usaram-se recipientes de alumínio previamente lavados com Extran, acetona e diclorometano, submetendo-os uma hora a 80° C entre cada lavagem. Para a coleta das amostras para as análises de metais pesados usaram-se sacolas de polietileno.

Após a coleta, as amostras foram armazenadas em caixas de isopor com gelo mantendo a temperatura em aproximadamente 4°C com o objetivo de impedir a biodegradação. As análises posteriores foram realizadas no laboratório de INGEOMINAS.

3.1.2.2 Material Biológico

No ponto mais poluído do rio Bogotá, Puente Grande (RBPG-4), foram coletadas duas espécies de plantas do leito do rio, *Eichornia sp*, “buchon” e *Poligonum hydropiperoides*, “barbasco” e a espécie *Cyprinus lusitanica* “pino ciprés” que cresce nas margens do rio. A espécie *Eichornia sp* prolifera nas partes mais poluídas do rio e é conhecida por sua capacidade de absorver metais pesados e metabolizar os sólidos em suspensão (SALDARRIAGA, 1997). Foram coletadas um total de 5 amostras; a tabela 3.1 apresenta os nomes científicos, populares e a família de cada uma das espécies amostradas.

Tabela 3.1 Material Vegetal

Nome Científico	Nome Popular	Família	Amostra
<i>Eichornia sp</i>	“Buchon”	<i>Hydrocharitaceae</i>	MV-B
<i>Poligonum hydropiperoides</i>	“Barbasco”	<i>Polygonaceae</i>	MV-H
<i>Cyprinus lusitanica</i>	“Pino Ciprés”	<i>Cupressaceae</i>	MV-PO, MV-PM, MV-PE

MV-PO: Amostra de Pino na beira do rio; MV-PM: Amostra de Pino 50 m do rio; MV-PE: Amostra de Pino 100 m do rio.

Da espécie “Pino Ciprés” foram coletadas três amostras numa direção perpendicular ao rio, de 50 em 50 m para observar se existe uma relação entre a concentração dos poluentes com a distância ao corpo do rio.

As três espécies de plantas foram coletadas com auxílio de uma tesoura de aço inoxidável. Plantas mais jovens foram coletadas preferencialmente por serem indicativas de uma condição ambiental mais recente. As folhas e talos coletados foram acondicionados em sacos plásticos (análise de metais pesados) ou em papel alumínio (análise de hidrocarbonetos) e mantidos sob refrigeração até o processamento. As raízes não foram analisadas devido à dificuldade de se padronizar uma técnica que retirasse eficientemente o material particulado fino aí aderido.

No laboratório foram analisadas as folhas e os talos conjuntamente, sem nenhum tratamento prévio. As plantas foram secas em estufa a aproximadamente 40 °C por 2 dias e moídas e peneiradas a 120 mesh para homogeneizar a amostra.

3.2 ANÁLISE QUÍMICA

3.2.1 Metais Pesados Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, Cr

As análises de metais pesados em sedimentos e material vegetal foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Investigações em Geociências, Mineira y Química, INGEOMINAS, Colômbia.

As determinações dos metais Fe ($\lambda = 248,3$ nm), Mn ($\lambda = 279,5$ nm) e Zn ($\lambda = 213,9$ nm) foram feitas por absorção atômica (A.A.) com chama modelo 3100 de duplo feixe Perkin Elmer, corretor de *background* e lâmpadas de cátodo ôco para estes metais, usando como gás combustível acetileno e como gás comburente o Ar.

Para as análises de Hg ($\lambda = 254$ nm) usou-se o mesmo aparelho adaptado com um gerador de hidretos. Para os elementos Pb ($\lambda = 283,3$ nm), Cu ($\lambda = 324,7$ nm), Ni ($\lambda = 232$ nm) e Cr ($\lambda = 357,9$ nm), foi usado o modelo de absorção atômica Perkin Elmer 5000 de duplo feixe com corretor de fundo, equipado com forno de grafite HAG-2000 Perkin Elmer e autoamostrador Perkin Elmer AS40, usando argônio como gás carregador e lâmpadas de descarga.

3.2.1.1 Material Abiótico

As amostras de sedimentos foram secas em estufa a 60°C durante 48 horas, para evitar a volatilização do mercúrio. O sedimento foi peneirado manualmente em peneira de $64\ \mu\text{m}$ de nylon, que corresponde aproximadamente à fração silte + argila. Somente esta fração foi analisada, por ser considerada a mais importante na retenção de metais pesados (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

3.2.1.1.1 Análise de Mercúrio

A análise de mercúrio foi realizado seguindo o procedimento apresentado na Figura 3.1.

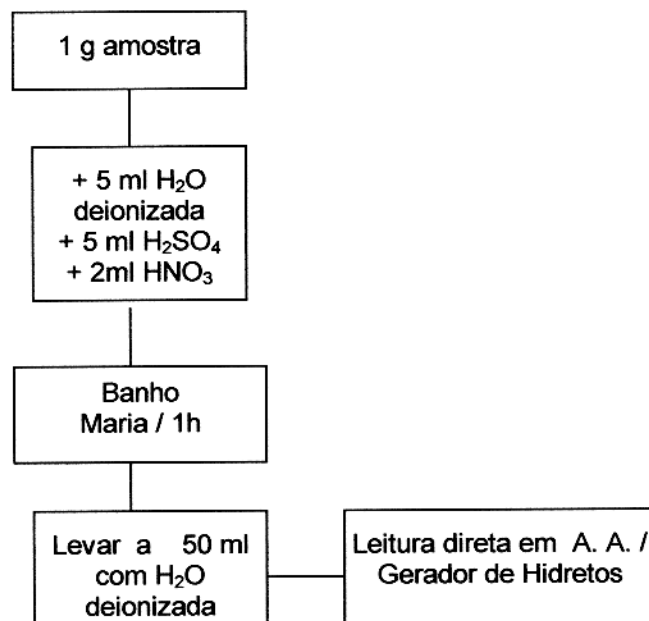


Figura 3.1 Procedimento analítico do mercúrio (INGEOMINAS, 1997)

3.2.1.1.2 Fração Disponível

Um ataque fraco com soluções diluídas de HCl é usado para extrair metais-traço potencialmente biodisponíveis, que podem ser liberados ao meio aquático com pequenas modificações das condições físico-químicas do sistema. A extração com HCl de concentração menor ou igual a 0,5 N é um mecanismo rápido e apropriado para a análise das fases geoquímicas móveis em sedimentos poluídos (KERSTEN & FORSTNER, 1992).

O procedimento apresentado na figura 3.2 é metodologia dos laboratórios de INGEOMINAS, Colômbia, para análises geoquímicas de rotina.

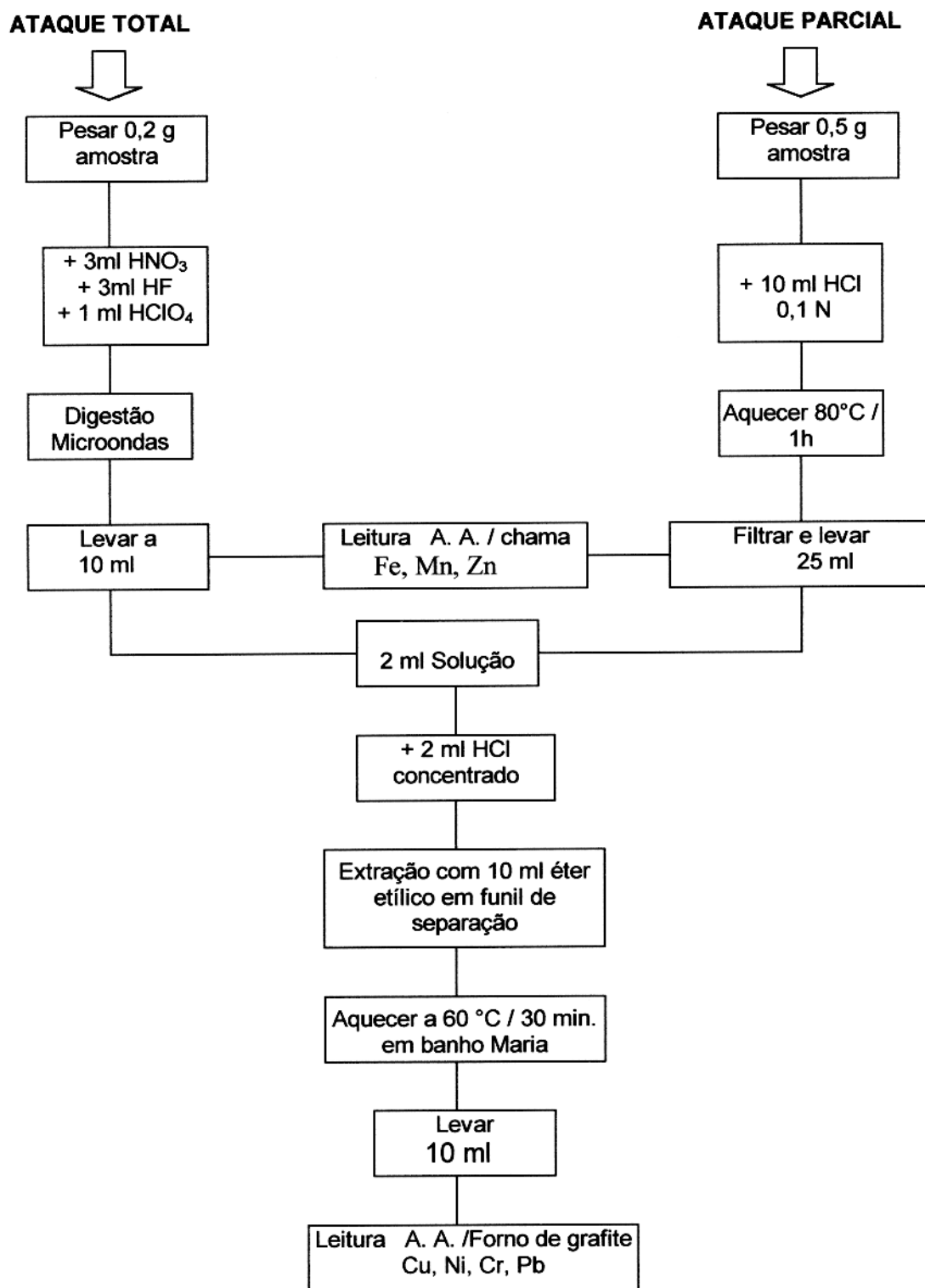


Figura 3.2 Procedimento analítico para metais pesados (INGEOMINAS, 1997)

3.2.1.1.3 Ataque total

O ataque total das amostras de sedimentos foi feito pela técnica de microondas num aparelho MILESTONE MLS 1200 MEGA, Microwave Digestion System with NDR Technology, seguindo o procedimento descrito na Figura 3.2. A programação para a digestão foi a seguinte:

ETAPA	POTÊNCIA	TEMPO (min)
1	250 W	1
2	0 W	2
3	250 W	5
4	400 W	5
5	600 W	5
6 (ventilação)	0	5

3.2.1.2 Material Vegetal

Aproximadamente 1,0 g de amostra, dissolvida por microondas, num aparelho PROLABO, com 20 ml de ácido nítrico concentrado e 25 minutos de tempo total de dissolução foi levado a volume final de 25 ml. A leitura de Fe, Mn e Zn foi realizada por absorção atômica com chama e Pb, Cu, Ni por absorção atômica com forno de grafite. O procedimento de dissolução das amostras é empregado nos laboratórios do Centro de Pesquisa em Palma Africana, CENIPALMA, Colômbia para análises de metais traço em material vegetal.

3.2.2 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar (CHN) foi realizada nos sedimentos na fração < 64 mesh pela técnica de micro-cromatografia, num analisador de CHN, modelo 185 de Hewlett Packard, dotado de uma microbalança eletrônica Cahn, modelo G com capacidade de 100 – 0,001 mg e um registrador Honeywell, modelo 16; usando como catalisador $\text{MnO}_2\text{-WO}_3$ (2:1). Estas análises foram feitas nos laboratórios de INGEOMINAS.

3.2.3 Análise de Hidrocarbonetos

As amostras de sedimentos e material vegetal foram secas a 60 °C durante 24 horas e depois peneiradas a 100 mesh numa peneira de aço inoxidável para homogeneizar a amostra.

A extração do betume dos sedimentos e do extrato orgânico no material vegetal foi realizada no laboratório da MERCK Colômbia S.A.

As análises de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nas amostras de sedimentos e material vegetal foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento Tecnológico, LADETEC, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Na figura 3.3 se apresenta o esquema analítico seguido para a extração do betume e as análises dos hidrocarbonetos.

3.2.3.1 Extração do Betume dos sedimentos e extrato orgânico no material vegetal

As amostras de sedimento e material vegetal foram submetidas a extração com diclorometano por 30 minutos em ultra-som (3 vezes). O solvente foi evaporado em evaporador rotatório à pressão reduzida. O extrato foi transferido para um frasco e o restante do solvente evaporado sob um fluxo de nitrogênio.

3.2.3.2 Isolamento da fração dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos.

3.2.3.2.1 Material Abiótico

As frações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foram separadas dos demais compostos da amostra por cromatografia em coluna, utilizando pipetas pasteur de vidro 10 X 0.5 cm recheadas cada uma com 2,5 cm de sílica gel 60, 70 – 230 mesh ASTM, MERCK / 2,5 cm de óxido de alumina 90 ativado, neutra (atividade I), 70 – 230 mesh ASTM, MERCK ativadas a 250 °C e 1 cm de sulfato de sódio anidro (BUSTOS, 1994). A coluna foi condicionada com n-hexano e o extrato total da amostra foi introduzido nela. O

solvente utilizado foi: 4 ml de n-hexano (F1, fração alifáticos), 4ml de n-hexano:diclorometano 7:3 (F2, fração de aromáticos).

O solvente de cada extrato é evaporado sob fluxo de nitrogênio (BUSTOS, 1994).

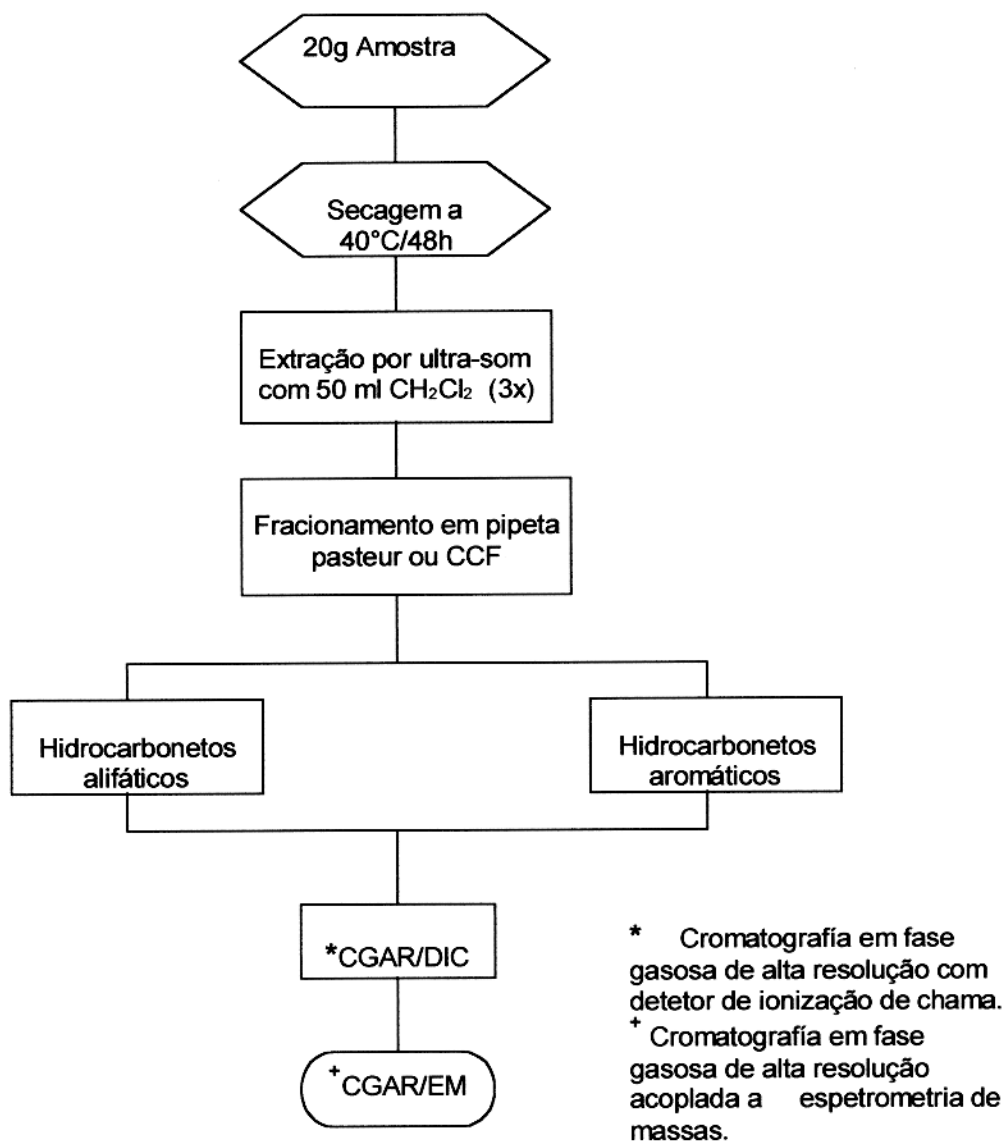


Figura 3.3 Fluxograma representativo da extração e análise de hidrocarbonetos (BUSTOS, 1994)

3.2.3.2.2 Material Vegetal

As frações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foram separada dos demais compostos na amostra por cromatografia em camada fina (CCF), utilizando placas de vidro 20 X 20 cm com sílica gel. Essa placa é acondicionada durante 2 horas com acetato de etila e depois ativada na estufa a 100 °C por 30 minutos. Na placa são colocados aproximadamente 30 mg do extrato e paralelamente padrões de lupeno (hidrocarbonetos alifáticos) e acenaftileno (hidrocarbonetos aromáticos). É usado hexano para eluir e depois é feita a revelação com Iodo. Cada uma das frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foi re-extraída da sílica com hexano. O solvente depois é evaporado em um evaporador rotatório a pressão reduzida e a amostra transferida para um frasco (1 ml). O restante do solvente é evaporado sob fluxo de nitrogênio (AZEVEDO, 1990).

Os solventes utilizados na extração e posterior separação foram grau análise de resíduos de pesticidas, MERCK , pois grandes volumes são concentrados a alguns microlitros e normalmente os hidrocarbonetos em estudo são usuais contaminantes dos solventes.

Todo material utilizado (algodão e vidraria) foi previamente lavado e/ou extraído em Soxhlet com diclorometano por 48 horas.

3.2.3.3 Análise Quantitativa por CGAR/DIC

Para a quantificação da fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) usou-se como padrão interno tetracosano deuterado, marca Hewlett Packard, e para a fração de aromáticos (F2) uma mistura de 15 padrões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, HAP, considerados os principais poluentes segundo a *Environmental Protection Agency, EPA* : acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, indeno(1,2,3cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno; com uma concentração de 100 µg/ml , marca Hewlett Packard, usando como método de quantificação para estes

compostos o padrão externo. Correlaciona-se a área do pico em estudo com a área do pico e concentração do padrão para quantificar cada composto (BUSTOS & CORTES, 1995).

As duas frações foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução com detetor de ionização de chama (CGAR/DIC), num cromatografo Hewlett Packard 5680, nas seguintes condições cromatográficas : Coluna capilar de sílica fundida de 30m x 0,25mm d.i. DB-5, $d_f = 0.25\mu\text{m}$ (J&W), temperatura programada de 50°C até 300°C a 6°C/min, mantida isoterma em 300°C por 20 minutos, usando hidrogênio como gás carregador e injeção “splitless”. Foi necessário definir o volume de diluição e da injeção no momento de cada injeção, devido às diferenças das amostras.

3.2.3.4 Análise Qualitativa por CGAR/EM

Para as análises qualitativas, as duas frações (F1 e F2) foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CGAR/EM), usando como padrão interno Tetracosano deuterado e Pireno deuterado para as frações de alifáticos e aromáticos respetivamente. As condições cromatográficas foram as seguintes: Coluna capilar de sílica fundida de 30m x 0,25mm d.i. DB-5, $d_f = 0.25\mu\text{m}$ (J&W), temperatura programada de 50°C até 300°C, a 6°C/min, com isoterma em 300°C por 20 minutos, com hélio como gás carregador e injeção “splitless”. O volume de diluição das amostras foi 100 μl e 2 μl de injeção.

Os compostos são identificados através da interpretação dos seus espectros de massas e por comparação com espectros de massas de referência bem como tempo ou índice de retenção cromatográficos.

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Na apresentação dos resultados, as expressões abaixo são assim definidas:

- Toxicidade: Neste particular seguiu-se a classificação proposta por Förstner (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981) na qual o Fe e o Mn se situam numa faixa de baixa toxicidade, seguidos pelo Zn, Cu, Cr, Pb e Ni.

- Disponibilidade para o meio: Este critério leva em conta a mobilidade do metal para o meio, fornecendo indícios quanto à sua capacidade de ser incorporado em ciclos biológicos.
- Percentual de metais disponíveis: Este percentual é obtido da relação entre as concentrações dos metais obtidas pelo ataque total e ataque parcial.
- Critério de contaminação ambiental: Indica através da comparação entre os valores obtidos no trecho em estudo e as concentrações de metais nas áreas de controle, assim como com níveis médios mundiais, o grau de enriquecimento da região estudada.

No processamento dos dados e na análise estatística para obter as correlações foi utilizado o programa EXCEL 97.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 METAIS

Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentados os resultados detalhados da concentração dos metais analisados para cada estação. A discussão dos resultados será feita a partir de uma condensação dos resultados relativos às concentrações dos metais nas tabelas 4.1 e 4.2. O ponto de controle (*background*) escolhido foi RBVP-1, dada sua proximidade com a nascente e as poucas alterações que podem ter acontecido nele. Os resultados são comparados com dados citados na literatura e aqueles obtidos por Piratoba (1997) no rio Bogotá e no rio Magdalena.

A percentagem dos metais disponíveis foi obtida da razão percentual entre o conteúdo parcial e total de cada elemento no sedimento de fundo (Tabela 4.3).

Os fatores de enriquecimento dos metais foram obtidos comparando as médias dos rios com a área de controle e a área mundial (Tabela 4.5).

4.1.1 Zinco

Os resultados das concentrações de Zn são apresentadas nas figuras 5.1 para sedimentos e 5.9 para material biológico, juntamente com dados comparativos citados na literatura.

O ponto de controle RBVP-1 apresenta uma concentração de 51 ppm, a mais baixa, notando-se um aumento na concentração deste metal no longo do trecho do rio Bogotá, até um máximo de 540 ppm no ponto RBPG-4, mais de 10 vezes com respeito à área de controle. Ao longo do trecho a concentração média de Zn apresentou um valor de 233 ppm.

O significado dos lançamentos de Zn e de outros metais nos rios está associado a maior ou menor disponibilidade que estes apresentam para o meio. Esta mobilização está representada pela concentração de zinco disponível no sedimento de fundo, quando comparada a concentração total do metais nestes compartimentos (Tabela 4.3).

Tabela 4.1 Concentração de metais nos sedimentos de fundo (ataque total)

	CONCENTRAÇÃO (ppm)							
	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Hg
RIO BOGOTÁ								
RBVP-1 (CONTROLE)	51	15582	156	11	27	16	38	< 0,003
RBCH-2	78	26455	62	29	29	9	295	1
RBCO-3	263	59431	85	90	41	38	82	31
RBPG-4	540	20050	96	161	26	56	84	3
Média	233	30379	100	73	31	30	125	12
RIO MAGDALENA								
RMAD-1	134	82370	988	26	34	29	60	< 0,003
RMDO-2	173	169171	1762	21	34	26	293	< 0,003
RMDD-3	79	36847	684	23	24	29	79	< 0,003
Média	129	96130	1145	23	31	28	144	< 0,003
Média Mundial ^(a)	95	41000	770	33	52	19	90	0,19
Rio Bogotá ^(b)	261	24246	413	40	49	-	44	-
Rio Magdalena ^(b)	96	38932	600	30	30	-	44	-
Rio Reno * ^(c)	520	-	-	86	152	155	121	3
Rio Reno ** ^(d)	1096	37000	750	376	167	333	167	15 - 20

- Dado não disponível

* Trecho moderadamente poluído

** Trecho poluído

(a) PATCHINEELAM (1975) apud FORSTNER & WITTMANN (1981)

(b) PIRATOBA (1997)

(c) BOWEN (1979) apud SALOMONS & FORSTNER (1984)

(d) BANAT et al. (1972) apud FORSTNER & WITTMANN (1981)

Tabela 4.2 Concentração de metais na forma disponível nos sedimentos de fundo (ataque parcial)

	CONCENTRAÇÃO em ppm						
	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr
RIO BOGOTÁ							
RBVP-1 (CONTROLE)	20	697	118	1	8	< 0,002	4
RBCH-2	20	893	22	2	4	3	52
RBCO-3	55	183	23	8	4	5	1
RBPG-4	366	238	25	47	25	55	10
Média	115	503	47	15	10	21	17
RIO MAGDALENA							
RMAD-1	25	254	85	2	6	< 0,002	2
RMDO-2	19	235	69	1	8	< 0,002	1
RMDD-3	20	369	114	1	11	< 0,002	4
Média	21	286	89	2	9	< 0,002	2

Tabela 4.3 Percentual de metais disponíveis

	%						
	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr
RIO BOGOTÁ							
RBVP-1 (CONTROLE)	38,7	44,8	75,8	11,9	30,3	-	11,7
RBCH-2	25,4	33,8	36,0	8,3	15,2	29,9	17,8
RBCO-3	20,8	3,1	26,9	9,2	8,7	13,5	0,8
RBPG-4	67,7	11,9	25,7	29,0	96,9	98,7	12,4
RIO MAGDALENA							
RMAD-1	18,6	3,1	8,6	9,4	19,0	-	3,0
RMDO-2	11,1	1,4	3,9	6,3	24,2	-	0,3
RMDD-3	25,3	10,0	16,7	6,1	44,6	-	5,6

- Percentual não calculado devido a dados nulos

Tabela 4.4 Fatores de enriquecimento dos metais no sedimento de fundo

	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Cr	Hg
MÉDIA RIO BOGOTÁ/ÁREA DE CONTROLE	0,4	1,5	1,0	0,5	1,2	0,5	1,5	-
RIO BOGOTÁ/MÉDIA MUNDIAL	2,5	0,7	0,1	2,2	0,6	1,6	1,4	62,3
CONTROLE/MÉDIA MUNDIAL	5,7	0,5	0,1	4,9	0,5	2,9	0,9	-
RIO MAGDALENA/MÉDIA MUNDIAL	1,4	2,3	1,5	0,7	0,6	1,5	1,6	-

- Não calculado devido a dados nulos

Tabela 4.5 Concentração de metais nas amostras de plantas

	CONCENTRAÇÃO (ppm)					
AMOSTRA	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb
MV-PE	40,9	304,4	40,9	17,5	18,6	11,6
MV-PI	43,6	673,3	94,1	20,1	37,8	12,5
MV-PO	46,6	578,4	30,8	114,9	20,4	14,1
MV-B	60,2	358,0	75,0	8,4	23,7	4,6
MV-H	64,0	474,0	134,0	8,5	10,8	2,1

O Zn apresentou no sedimento de fundo um 49% da concentração total na fração disponível, chegando a atingir um valor máximo de 68% em RBPG-4. Os valores obtidos na disponibilidade deste metal (Tabela 4.3) mostram que a retenção do Zn não é permanente, o que é atribuído a processos lábeis de retenção no sedimento, resultando como consequência alta remobilização do metal para o sistema.

Ao comparar a concentração obtida na área de controle com a concentração média mundial para sedimentos de rio (tabela 4.4), esta é menor, entretanto o valor médio no rio Bogotá é 2,5 vezes maior que a média mundial e 4,6 vezes acima dos valores da área de

controle, atingindo um valor de 5,7 no ponto RBPG-4, onde também se observa a maior disponibilidade deste metal.

Os valores obtidos no rio Bogotá no ponto de amostragem RBPG-4 são muito próximos de aqueles observados no rio Reno num trecho considerado moderadamente poluído (Tabela 4.1).

A concentração média obtida para o Zn é muito próxima dos valores obtidos por Piratoba (1997) nos dois rios.

No rio Magdalena determinou-se uma concentração média de Zn de 129 ppm e uma distribuição regular (Figura 4.1). A média apresenta um fator de enriquecimento de 1,4 com respeito à média mundial e uma disponibilidade de só 17%, mostrando que um 83% do Zn fica na fração residual do sedimento. Ao comparar os resultados com rios poluídos como o Reno, podemos considerar a poluição do rio Magdalena como média, em grande parte devido a sua alta vazão que renova os sedimentos de fundo com muita frequência.

As concentrações de Zn obtidas ao longo do rio Bogotá refletem os aportes antropogênicos da região e uma alta disponibilidade para o meio aquático no final do trecho amostrado. Este fato ligado a sua relativa toxicidade faz considerá-lo como um dos metais potencialmente críticos para a região e considerar o sistema como moderadamente contaminado pelo zinco.

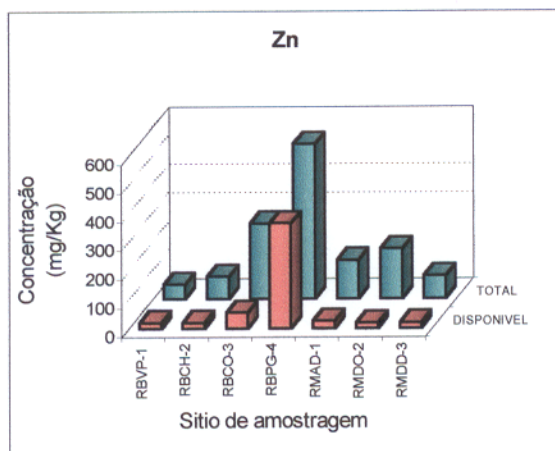


Figura 4.1 Concentração de zinco nas amostras de sedimentos recentes

Os perfis de distribuição das concentrações de Zn obtidas para as 3 espécies de plantas mostraram que na espécie *Cypressus lusitanica* a concentração nas folhas diminui na medida em que esta fica mais longe do rio, indicando um provável enriquecimento desta planta com o metal que provem do rio. Nas outras 2 espécies, a concentração é maior que para o *Cypressus lusitanica*.

4.1.2 Ferro

Os resultados das concentrações do ferro nos sedimentos de fundo e nas plantas estão apresentados nas figuras 4.2 e 4.9 e nas tabelas 4.1 a 4.5 com dados comparativos citados na literatura.

As concentrações do ferro nos sedimentos de fundo apresentaram de um modo geral um pico de concentração em torno dos pontos RBCH-2 no rio Bogotá e no ponto RMDO-2 no rio Magdalena.

A concentração média deste metal é de 30.779 ppm no rio Bogotá, apresentando um valor máximo de 59.431 no ponto RBCO-3. Estes valores representam um enriquecimento de 3,8 e 1,9 vezes o teor encontrado na área de controle, e são 0,8 e 1,6 vezes maiores que os valores obtidos para o rio Reno na sua parte poluída.

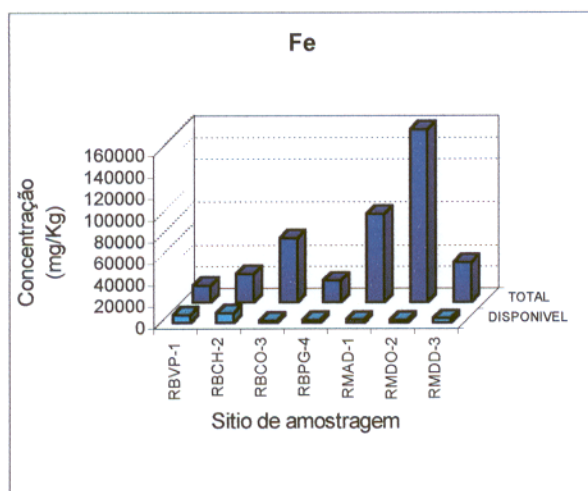


Figura 4.2 Concentração de ferro nas amostras de sedimentos recentes

No rio Magdalena a concentração média é de 96.130 ppm, 2,3 vezes maior que a média mundial e 2,6 vezes maior que o rio Reno na sua parte poluída. Entretanto, sua

disponibilidade para o meio e só de 4,8%, o que significa que quase a totalidade dele se encontra na fase residual, e provavelmente ele provem do intemperismo das rochas.

No rio Bogotá a disponibilidade do Fe é de 23%, e também observou-se uma oscilação na concentração deste metal no longo do rio, refletindo a erosão da região, já que no ponto RBCO-3 onde se tem a máxima concentração do ferro, a disponibilidade é somente 3%, e o 97% restante se encontra na fase residual.

A concentração média de ferro no rio Bogotá é 1,2 e no rio Magdalena 2,5 vezes maior que os resultados obtidos por Piratoba, 1997.

Os perfis de distribuição da concentração de Fe obtidas para as 3 espécies de plantas (tabela 4.4 e figura 4.9) mostram um comportamento semelhante entre o *Eichornia sp*, *Poligonum Hydropiperoides* e *Cypressus lusitanica*, e com respeito as 3 amostras de pino, um enriquecimento de ferro na medida que o *Cypressus lusitanica* fica mais longe do rio, atribuindo este aumento a outras fontes diferentes ao rio. Das 3 espécies de plantas que se encontram no rio, a planta *Poligonum Hydropiperoides* apresenta maior acumulação deste metal.

4.1.3 Manganês

Os resultados das análises de manganês nos sedimentos de fundo e plantas encontram-se apresentados nas tabelas 5.1 5.5 e nas figuras 5.3 e 5.9.

As concentrações de Mn no sedimentos de fundo apresentaram de um modo geral uma elevação nas concentrações médias na área de controle do rio Bogotá e no ponto de coleta RMDO-2 do rio Magdalena.

Ao longo do rio Bogotá, a concentração média de Mn foi 100 ppm e a máxima de 156 ppm no ponto de controle. Estes valores indicam que não tem enriquecimento nem em relação ao ponto de controle nem em relação à média mundial de sedimentos de rio (Tabela 4.4). A concentração média de Mn é 4 vezes menor que os valores obtidos por Piratoba (1997) para a parte final do rio, o que indica que durante seu percurso e atravessando a cidade de Bogotá ate chegar ao rio Magdalena há um enriquecimento de Mn, devido a despejos domésticos que vertidos diretamente no rio sem tratamento.

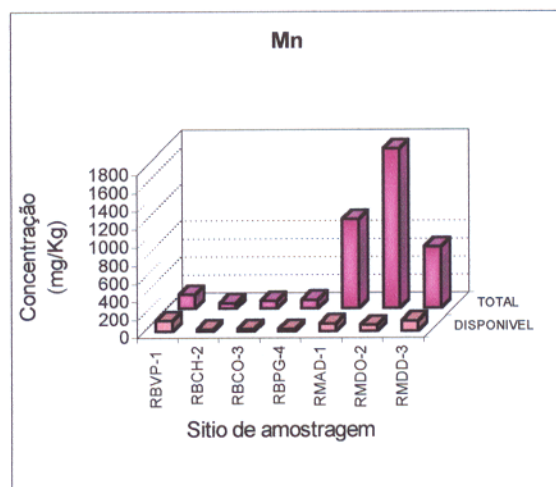


Figura 4.3 Concentração de manganês nas amostras de sedimentos recentes

Na Tabela 4.1 observa-se que o rio Magdalena apresenta uma concentração média de 1145 ppm, valor considerado elevado quando comparado com a parte poluída do Reno (750 ppm). Neste sistema, similar ao ferro, o 9,4% do Mn apresentou-se na forma mais disponível à biota, o que é um indicio de que sua procedência não é devida a atividades antrópicas senão o intemperismo das rochas.

No rio Bogotá, exceto no ponto de controle, somente 29% do Mn é disponível, semelhante ao ferro, indicando que as fontes não são antropogênicas.

Devido a sua baixa toxicidade, o Mn não foi considerado um elemento crítico nos rios Bogotá e Magdalena.

Nas análises do material biológico, nas 3 amostras de *Cypressus lusitanica* observou-se um comportamento irregular, sem mostrar relação com a distancia ao rio. Das 3 espécies, a que apresentou a maior concentração de Mn foi a *Poligonum Hydropiperoides*, quase 3 vezes mais que as outras 2 espécies.

4.1.4 Cobre

Os resultados de cobre estão apresentados nas figuras 4.4, 4.9 e nas tabelas 4.1 a 4.5 com dados comparativos da literatura.

A distribuição da concentração de cobre no rio Bogotá apresenta um comportamento similar ao Zn, aumentando ao longo do trajeto do rio, o que é um claro indicador de aportes antropogênicos como fonte principal.

A concentração média de cobre nos sedimentos de fundo do rio Bogotá foi de 73 ppm, sendo a maior de 161 ppm. No rio Magdalena a média foi de 31 ppm com uma concentração máxima de 34 ppm, apresentando um comportamento mais regular. No rio Bogotá estes valores estão 6,4 e 13 vezes acima da área de controle. Com respeito a média mundial, a concentração do Cu do rio Bogotá esta 2,2 vezes maior que o Magdalena não apresenta enriquecimento por este metal.

Os níveis de Cu no sedimento de fundo apresentaram em alguns pontos concentrações maiores que aquelas encontradas no rio Reno no trecho moderadamente poluído.

A disponibilidade deste metal (tabela 4.3), é baixa sendo 7,4% e 15% para os rios Bogotá e Magdalena respectivamente, o que indica que o Cu está acumulando na fase residual.

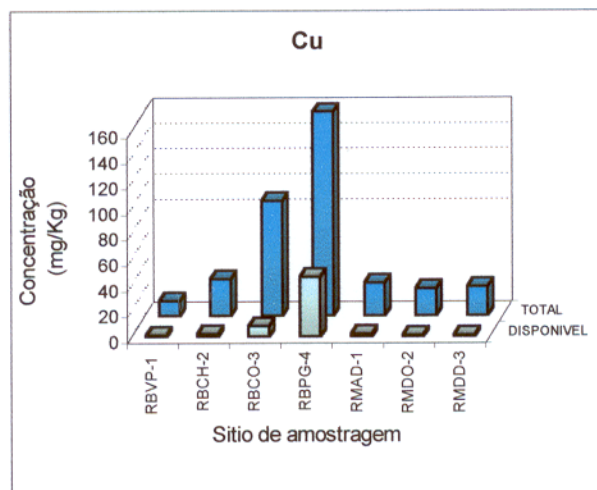


Figura 4.4 Concentração de cobre nas amostras de sedimentos recentes

O Cu, logo após o Hg é considerado um dos elementos de maior toxicidade para plantas e organismo de vida aquática (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

Assim o cobre é um metal potencialmente crítico nos dois rios, sendo que o rio Bogotá deve ser considerado como contaminado por este metal.

Comparado com os resultados de Piratoba, 1997, as concentrações nos rios Bogotá e Magdalena encontradas neste trabalho são quase 2 vezes maiores, o que indica que durante o percurso dos rios, este metal é removido do sistema.

Nas amostras vegetais a distribuição de Cu nas 3 espécies é similar, entretanto, uma concentração muito alta foi encontrada na amostra *Cypressus lusitanica* da beira do rio (MV-PO), indicando a existência de outras fontes.

4.1.5 Níquel

Os resultados das concentrações de Ni estão apresentados nas figuras 4.5, 4.9 e nas tabelas 4.1 a 4.5 com dados comparativos citados na literatura.

As concentrações de Ni nas amostras bióticas e abióticas apresentaram perfis de distribuição uniformes ao longo do trecho em estudo.

As concentrações médias do Ni no trecho do rio Bogotá esteve em torno de 31 ppm. Enquanto a maior concentração, 41 ppm, ocorreu em RBCO-3. Estes valores foram 1,1 vezes maior que na área de controle, mas não representam enriquecimento com respeito à média mundial de sedimentos, ao igual que no rio Magdalena onde a concentração média foi de 31 ppm, e podem ser considerados próximos aos encontrados em rios não poluídos (tabela 4.1).

Com respeito aos dados de Piratoba, 1997, no rio Bogotá determinou-se uma concentração média menor, devida as descargas de despejos domésticos e industriais recebidas. No rio Magdalena as concentrações encontradas foram similar, o que indica que o rio não esta recebendo aportes adicionais de níquel.

Mesmo que as concentrações determinadas não sejam elevadas, no ponto RBPG-4 encontrou-se uma disponibilidade de Ni de 97% (tabela 4.3), tornando quase todo o Ni disponível para a biota. Nas outras localidades a disponibilidade vai de 8.7% ate 30.3% , indicando que a maioria do Ni esta associado à fase residual. No rio Magdalena a disponibilidade varia de 19% ate 44%.

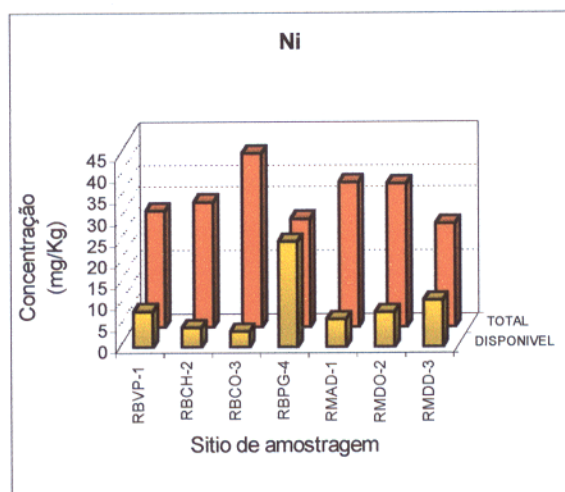


Figura 4.5 Concentração de níquel nas amostras de sedimentos recentes

Nas análises das 3 amostras de *Cypressus lusitanica*, não há nenhuma relação da concentração de Ni com a distancia ao rio sendo seu comportamento irregular. Ao comparar as 3 espécies, o *Eichornina sp* parece ser aquela que mais acumula níquel, depois do pino. Isto confirma que o *Eichornina sp* é um bom complexante de metais pesados.

4.1.6 Chumbo

Os resultados de Pb estão apresentados nas figuras 4.6 e 4.9, e nas tabelas 4.1 a 4.5 juntamente com dados comparativos citados da literatura.

No rio Bogotá a concentração deste metal aumenta ao longo do trecho do rio (Figura 4.6). A concentração média é 30 ppm com valor máximo de 56 ppm, mas no ponto de controle obteve-se uma concentração maior que no ponto seguinte, como no caso do manganês, provavelmente devido às atividades agrícolas da região.

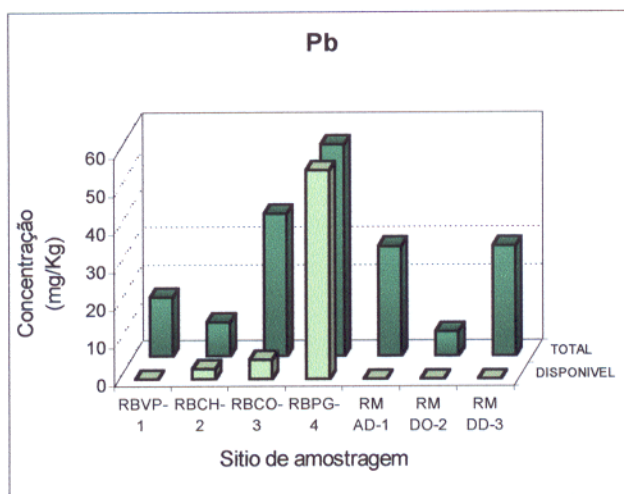


Figura 4.6 Concentração de chumbo nas amostras de sedimentos recentes

A concentração média no rio Bogotá é 1,9 e 1,6 vezes maior com respeito à área de controle e a média mundial de sedimentos. O percentual de chumbo mais disponível apresentou um valor médio de 49% ao longo do trecho do rio Bogotá, atingindo valores acima de 99% no ponto RBPG-4. Este valor muito alto mostra que a fraca retenção do Pb pelo sedimento de fundo, como ocorre nos casos do Zn e o Ni.

No rio Magdalena as concentrações na forma disponível foram menores que os limites de detecção, por tanto o sistema esta retendo quase todo o Pb.

Considerando as altas taxas de enriquecimento, a elevada disponibilidade e sua alta toxicidade, o Pb é considerado um metal potencialmente crítico no rio Bogotá que deve ser considerado como contaminado por este metal.

Nas plantas analisadas, as 3 amostras de *Cypressus lusitanica* apresentam as maiores concentrações de Pb, e dentro do rio, a *Eichornia sp* é quem mais acumula o chumbo.

4.1.7 Cromo

Os resultados das análises de cromo total encontram-se apresentados nas tabelas 4.1 a 4.5 e as figuras 4.7 e 4.9.

A média das concentrações no rio Bogotá é de 125 ppm, sendo que valores de 295 ppm foram atingidos no ponto RBCH-2. Nesta região a principal atividade industrial é a cortume de couro artesiana, feita sem muito desenvolvimento industrial, e os despejos vão

diretamente ao rio Bogotá sem tratamento prévio causando concentrações médias de 3,3 e 7,8 vezes maiores que no ponto de controle. Estes valores superam os níveis encontrados em regiões poluídas do rio Reno e são quase 3 vezes maiores que aqueles encontrados por Piratoba, 1997.

No rio Magdalena observou-se um comportamento similar ao rio Bogotá, atingindo pontualmente valores de 293 ppm.

Em média, 90% do cromo encontram-se na fração residual (tabela 4.3) no rio Bogotá e 97% no rio Magdalena, indicando uma possível retenção deste metal pelo sedimento de fundo.

As elevadas taxas de enriquecimento observados para o cromo no sedimento de fundo, e seu alto risco toxicológico permitirem classificar este metal como potencialmente crítico nos 2 rios, caracterizando os rios como contaminados por este metal.

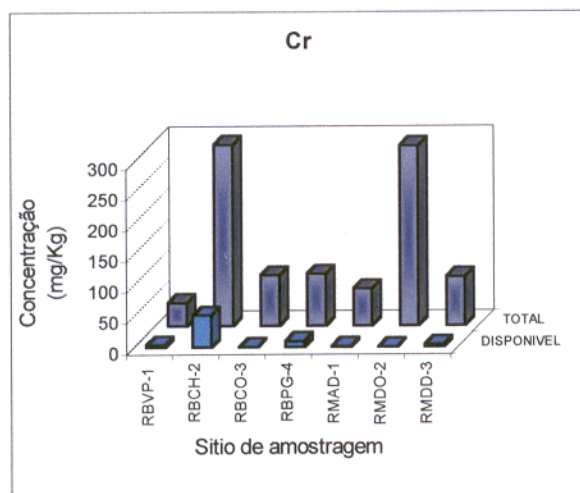


Figura 4.7 Concentração de cromo amostras de sedimentos recentes

4.1.8 Mercúrio

Os resultados do mercúrio estão apresentados na figura 4.8 e nas tabelas 5.1 a 5.5.

No rio Bogotá a concentração média foi de 12 ppm, atingindo valores de 31 ppm no ponto RBCO-3. No ponto de controle a concentração foi menor que o limite de detecção, pelo que o fator de enriquecimento dos outros pontos com respeito à área de controle é muito grande e evidencia sua origem antrópica. A concentração média está 62,3 vezes

acima da média mundial para sedimentos e a máxima concentração é 163 vezes maior, ficando dentro dos dados citados para áreas altamente poluídas (Tabela 4.1).

Ao igual que com os outros metais pesados Zn, Cu, Pb e Cr, o Hg aumenta no longo do trajeto do rio, refletindo sua origem antropogênica. No rio Magdalena, não foi detectada a presença deste metal.

A alta toxicidade e as elevadas taxas de enriquecimento no sedimento de fundo, permitem classificar este metal como potencialmente crítico e caracterizar o rio Bogotá como altamente contaminado por mercúrio.

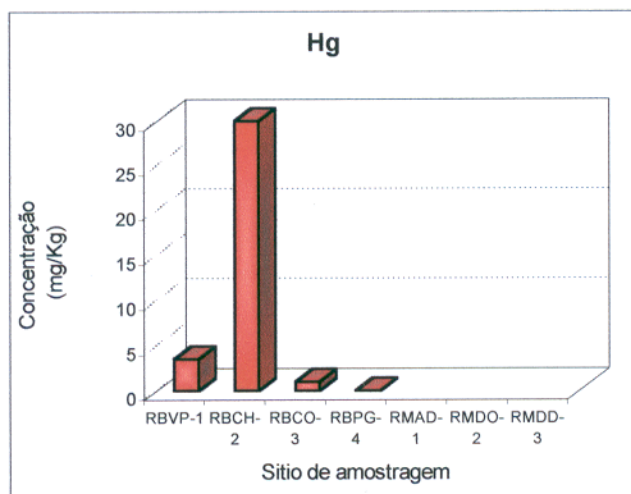


Figura 4.8 Concentração de mercúrio nas amostras de sedimentos recentes

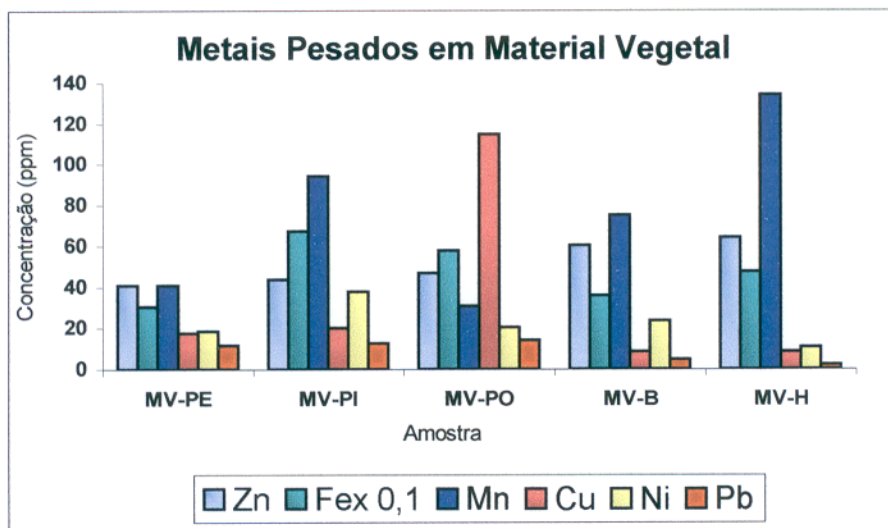


Figura 4.9 Concentração de metais pesados no material vegetal

4.2 ANÁLISE ELEMENTAR (C,H,N)

Os resultados da análise elementar (C,H,N) se apresentam na Tabela 4.6, permitindo determinar os teores de matéria orgânica (MO) nos sedimentos, que foi calculada de multiplicar o %C por o fator 1,72 .

Tabela 4.6 Análise elementar nos sedimentos de fundo

	% N	%H	% C	MO (%)
RIO BOGOTÁ				
RBVP-1 (CONTROLE)	0,30	1,06	2,92	5,02
RBCH-2	0,13	0,97	3,02	5,19
RBCO-3	0,05	0,78	3,08	5,30
RBPG-4	0,25	0,56	4,38	7,53
Média	0,18	0,84	3,35	5,76
RIO MAGDALENA				
RMAD-1	<0,03	<0,25	<0,05	<0,05
RMDO-2	<0,03	<0,25	<0,05	<0,05
RMDD-3	<0,03	<0,25	<0,05	<0,05
Média	<0,03	<0,25	<0,05	<0,05
- Não calculado devido a dados nulos				
Rio Bogotá ^(a)	0,06		3,35	5,8
Rio Magdalena ^(a)	<0,05		0,47	0,8

(a) PIRATOBA (1997)

No rio Bogotá a matéria orgânica aumenta ao longo do rio evidenciando sua origem antropogênica, apresentando-se o maior conteúdo no ponto RBPG-4, o mais poluído. No rio Magdalena o conteúdo de carbono total foi menor que o limite de detecção, pelo que não se determinou matéria orgânica, o que é um indicativo que mesmo que o rio receba despejos domésticos, dada sua grande vazão, ele têm uma boa capacidade de diluição.

4.3 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO

A avaliação do grau de poluição dos rios Bogotá e Magdalena em relação aos metais encontrados no sedimento de fundo também foi obtido empregando-se o índice de geoacumulação proposto por Muller (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Este índice estabelece a relação entre os teores dos metais que se encontram na região a ser analisada e

um valor referencial da média mundial para metais associados a argilas. A formula utilizada é:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C}{Cb \times 1,5}$$

onde C = Concentração média do local a ser classificado

Cb = Concentração de "background" para argilas na crosta terrestre

Este índice permite classificar os níveis de enriquecimento em seis classes de intensidade progressivas de contaminação. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.7.

Através da aplicação desta metodologia foi possível caracterizar o rio Bogotá como:

- 1) forte a exageradamente poluído para Hg;
- 2) moderadamente poluído para Zn, Cu, Cr e Pb;
- 3) não poluído para Fe, Mn e Ni.

O rio Magdalena caracteriza-se como moderadamente poluído para Fe e Cr, não poluído Pb, Mn, Zn, Cu, Ni e Hg.

Tabela 4.7 Índices de geoacumulação calculado segundo Muller

I_{geo}	Classe Geoquímica*	RBVP-1	RBCH-2	RBCO-3	RBPG-4	RMAD-1	RMDO-2	RMDD-3
5	6	Hg						
4-5	5	Hg						
3-4	4	Hg						
2-3	3	Hg						
1-2	2	Cr, Hg						
0-1	1	Zn, Cu, Pb						
0	0	Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Hg	Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb	Fe, Mn, Ni, Cr	Fe, Mn, Ni, Cr	Fe, Pb, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, Hg	Fe, Cr, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Hg	Pb, Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Hg

* Classes geoquímicas:

- 0 - não poluído
- 1 - não poluído a moderadamente poluído
- 2 - moderadamente poluído
- 3 - moderadamente poluído a fortemente poluído
- 4 - fortemente poluído
- 5 - fortemente poluído a exageradamente poluído
- 6 - exageradamente poluído

4.4 HIDROCARBONETOS

4.4.1 Hidrocarbonetos alifáticos

As frações dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos dos rios Bogotá e Magdalena foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGAR-EM). Através das análises por CGAR-EM foram obtidos os fragmentogramas de razão m/z 57 e 71, íons característicos dos n-alcenos e hidrocarbonetos isoprenoides, como ilustrado nas figuras 4.10 e 4.12 e os fragmentogramas dos íon m/z 191 (figura 4.11). Foram obtidos espectros de massas dos compostos e estes foram identificados através da comparação com espectros de massas de referência da espectroteca wiley 275, assim como por interpretação dos mesmos. Igualmente foi utilizado o tempo de retenção dos compostos na análise cromatográfica, assim como a ordem de eluição para a identificação dos mesmos.

Todos os hidrocarbonetos alifáticos identificados e quantificados nas amostras de sedimentos e material vegetal se encontram apresentados nas tabelas 4.8 e 4.9, e os parâmetros geoquímicos nas tabelas 4.10 e 4.11.

Nas amostras RBPG-4, RBCO-3 e RBCH-2 observou-se uma distribuição de hidrocarbonetos alifáticos na faixa de C15 até C35, com presença de UCM (mistura complexa sem resolução), tendo a amostra RBPG-4 o maior UCM de todas as amostras analisadas. Nesta UCM estão incluídos materiais de reconhecida relação com resíduos de óleos degradados. Estes compostos se associam a fontes petrogênicas e n-alcenos terrestres que provêm de detritos de plantas os quais são encontrados juntos em muitos sedimentos (BOEHM, 1984). Nesta mesma amostra se observa uma alta biodegradação (baixo conteúdo de hidrocarbonetos resolvidos), pelo que não foi possível a identificação do pristano.

Foram detectados terpanos tricíclicos na faixa de C23 a C28 e hopanos de C29 até C35, cujo íon característico é m/z 191, como é apresentado na figura 4.11. Estes compostos são um claro indicativo da origem antrópica dos hidrocarbonetos nos sedimentos.

O IPC de 1 ou perto de 1 indica a presença hidrocarbonetos de origem petrogênico, e o predomínio dos hidrocarbonetos ímpares. Em todas as amostras observa-se o predomínio

de n-alcenos de cadeia ímpar e os valores de IPC perto de um, o que demonstra a origem antrópica destes compostos (Tabela 4.10).

Um outro índice é o maior hidrocarboneto, que é o n-alceno de maior concentração. Este índice é freqüentemente ao redor de C18 para amostras oleosas, de C15, C17 ou C19 para algas marinhas e de C27, C29 ou C31 para plantas terrestres vasculares. Nestas amostras observasse o predomínio de um origem de plantas terrestres.

Amostras com IPC ao redor de 1 indicam hidrocarbonetos de origem antropogênico, sendo que plantas vasculares e sedimentos não contaminados tem um IPC entre 3 e 6. A amostra RBPG-4 é a que tem o maior aporte antropogênico, enquanto as amostras restantes tem alta contribuição de material terrestre.

Nas amostras do rio Magdalena os IPC são inferiores a 2, o que indica uma origem antropogênica destes hidrocarbonetos, com baixo aporte vegetal na amostra RMDO-2, que tem um IPC de 1.43. As relações C17/pristano e C18/fitano avaliam a presença de óleo e a biodegradação dos n-alcenos. Baixos valores destas relações sugerem a presença de óleo degradado, como se observa nas amostras RBCH-2, RBCO-3 e RBPG-4. Altos valores indicam baixa degradação, como se tem na amostra RBVP-1, e em todas as amostras do rio Magdalena onde há um aporte de óleo recente aos sedimentos.

Na figura 4.13 se tem os fragmentogramas do íon 85 das amostras de material vegetal. Neles observou-se uma predominância dos hidrocarbonetos ímpares, com IPC perto de 1, o que indica um aporte antropico destes compostos. Os altos valores das relações C17/Pristano e C18/Fitano indicam uma baixa degradação dos mesmos (Tabela 4.11).

Na amostra MV-B observa-se uma distribuição bimodal, com máximo em C17 e C27 o que indica que se tem uma mistura de hidrocarbonetos de origem biogênico e antropogênico, o que é observado em todas as amostras.

O fato de encontrar em vegetais compostos como terpanos e hopanos (figura 4.14) é um outro indicativo da origem petrogénica destes hidrocarbonetos.

Tabela 4.8 Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes

No.	COMPOSTO	Ion Carac.		CONCENTRAÇÃO µg/g (ppm)						
		m/z	RBVP-1	RBCH-2	RBCO-3	RBPG-4	RMHO-1	RMDO-2	RMPS-3	
1	n-Pentadecano	C15 85/212	N.D	15.95	74.63	N.D	N.D	0.84	0.57	
2	n-Hexadecano	C16 85/226	N.D	11.16	63.97	N.D	N.D	1.84	2.27	
3	n-Heptadecano	C17 85/240	14.16	6.38	106.61	1.35	71.60	3.92	5.91	
4	n-Pristano	P 183/268	10.08	7.71	149.26	0.00	20.46	2.69	2.19	
5	n-Octadecano	C18 183/282	15.82	21.26	42.64	1.35	92.06	4.30	4.54	
6	n-Fitano	F 85/254	7.49	42.53	58.64	1.35	32.73	2.07	1.98	
7	n-Nonadecano	C19 85/268	15.82	21.26	74.63	1.35	92.06	3.07	3.41	
8	n-Eicosano	C20 85/282	12.49	26.58	74.63	2.02	143.21	3.07	1.70	
9	n-Heneicosano	C21 85/296	11.66	31.89	90.62	2.02	122.75	3.69	2.84	
10	n-Docosano	C22 85/310	9.16	63.79	79.96	0.67	163.66	3.69	3.41	
11	n-Tricosano	C23 85/324	39.13	144.85	90.62	2.69	81.83	3.69	2.84	
12	n-Tetracosano	C24 85/338	24.15	118.28	58.86	3.37	112.52	4.91	3.98	
13	n-Pentacosano	C25 85/352	37.47	110.30	96.17	1.01	112.52	3.69	3.98	
14	n-Hexacosano	C26 85/366	15.82	95.68	64.19	0.67	132.98	4.30	4.54	
15	n-Heptacosano	C27 85/380	34.97	202.00	181.46	0.67	112.52	6.14	3.98	
16	n-Octacosano	C28 85/394	11.66	162.13	91.29	2.02	143.21	4.91	5.68	
17	n-Nonacosano	C29 85/408	13.32	438.55	344.49	2.02	163.66	9.21	5.11	
18	n-Triacontano	C30 85/422	9.99	317.62	157.03	3.37	122.75	7.37	5.11	
19	n-Hentriacontano	C31 85/436	11.66	794.70	638.79	2.02	61.37	22.11	2.84	
20	n-Dotriacontano	C32 85/450	7.49	376.09	233.99	8.08	71.60	5.53	3.41	
21	n-Tritriacontano	C33 85/464	6.66	1031.25	721.41	4.04	71.60	25.18	3.41	
22	n-Tettratriacontano	C34 85/478	2.50	377.42	154.81	4.72	61.37	3.07	2.27	
23	n-Pentatriacontano	C35 85/492	2.50	885.07	392.69	2.02	51.14	5.53	2.84	
24	n-Hexatriacontano	C36 85/506	N.D	405.33	99.73	2.69	20.46	4.91	0.57	
25	n-Heptatriacontano	C37 85/520	N.D	418.61	61.08	1.01	10.23	1.84	2.84	
26	n-Octatriacontano	C38 85/534	N.D	292.37	33.32	0.67	10.23	1.84	1.14	
27	n-Nonatriacontano	C39 85/548	N.D	203.33	19.43	N.D	N.D	0.92	N.D	
28	n-Tettratriacontano	C40 85/562	N.D	123.59	11.11	N.D	N.D	N.D	N.D	
29	Terpano C23	23T 191/318	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
30	Terpano C25	25T 191/346	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
31	Terpano C26	26T 191/360	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
32	Terpano C28	28T 191/388	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
33	Terpano C29	29T 191/402	N.D	tr	N.D	tr	N.D	N.D	N.D	
34	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane(Ts)	27H 191/370	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
35	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane(Tm)	191/370	N.D	N.D	tr	N.D	N.D	N.D	N.D	
36	17 α (H)-21 β (H)-30-norhopane	28H 191/398	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
37	17 α (H)-21 β (H)-hopane	29H 191/412	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
38	17 α (H)-21 β (H)-30-homohopane(22S)	30H 191/426	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
39	17 α (H)-21 β (H)-30-homohopane(22R)	30H 191/426	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
40	17 α (H)-21 β (H)-30,31-bishopane(22S)	31H 191/440	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
41	17 α (H)-21 β (H)-30,31-bishopane(22R)	31H 191/440	N.D	N.D	N.D	tr	N.D	N.D	N.D	
	17 α (H)-21 β (H)-hopane(22S)	32H 191/454	N.D	tr	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
	17 α (H)-21 β (H)-hopane(22R)	32H 191/454	N.D	N.D	N.D	tr	N.D	N.D	N.D	
	17 α (H)-21 β (H)-hopane(22S)	33H 191/468	N.D	N.D	tr	tr	N.D	N.D	N.D	
	17 α (H)-21 β (H)-hopane(22R)	33H 191/468	N.D	N.D	N.D	tr	N.D	N.D	N.D	
Hidrocarbonetos alifáticos totais			296.42	6695.44	4058.15	49.85	17.38	8.72	4.95	
UCM			0	23638	13439	64220	N.D.	N.D.	N.D.	
TOTAL			296.42	30333.04	17496.65	64269.65	17.38	8.72	4.95	

Ion Carac. : Ion característico; N.D: Não Detectável; tr: traços

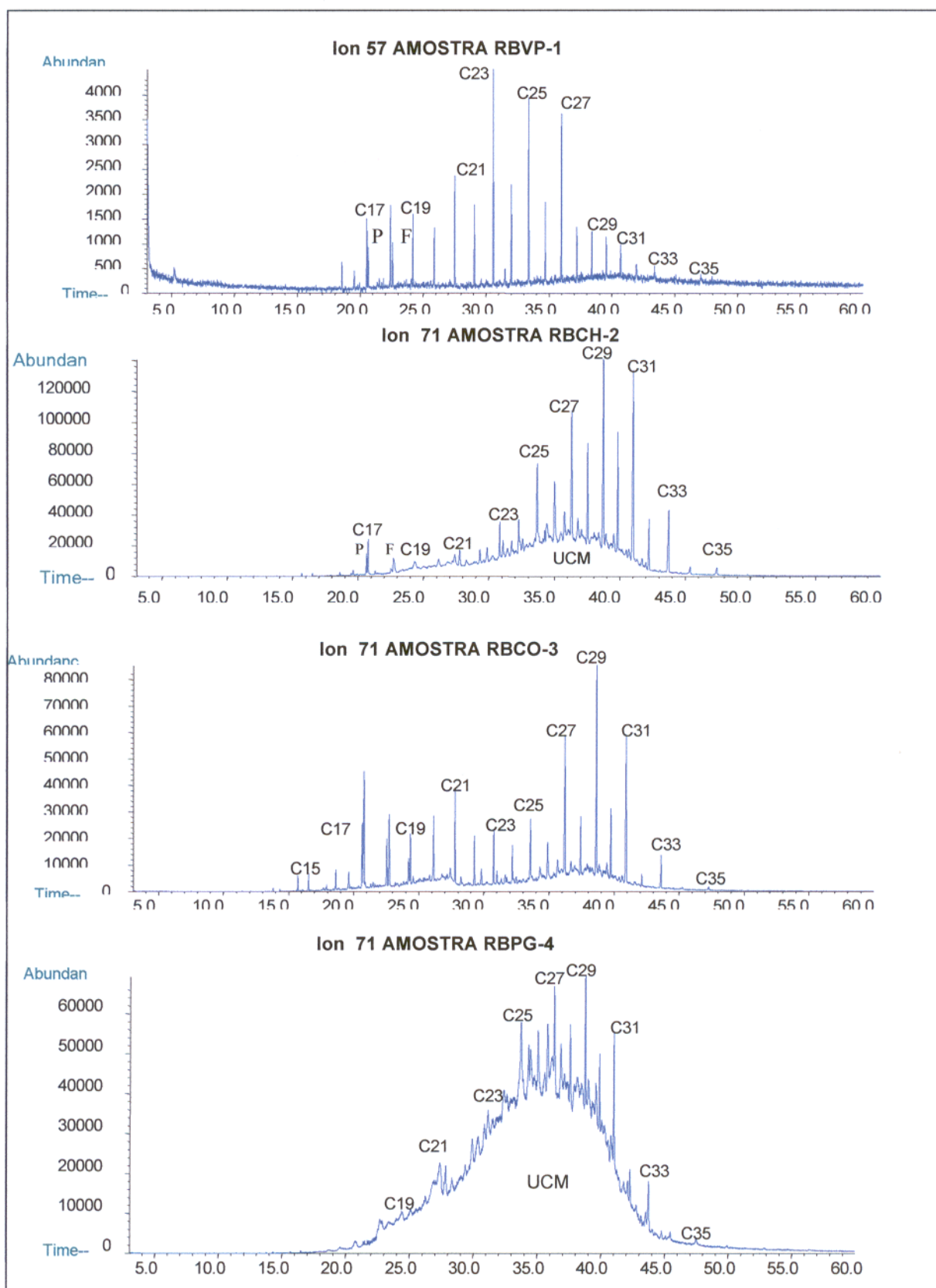


Figura 4.10 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do Rio Bogotá, íon m/z 57 ou 71

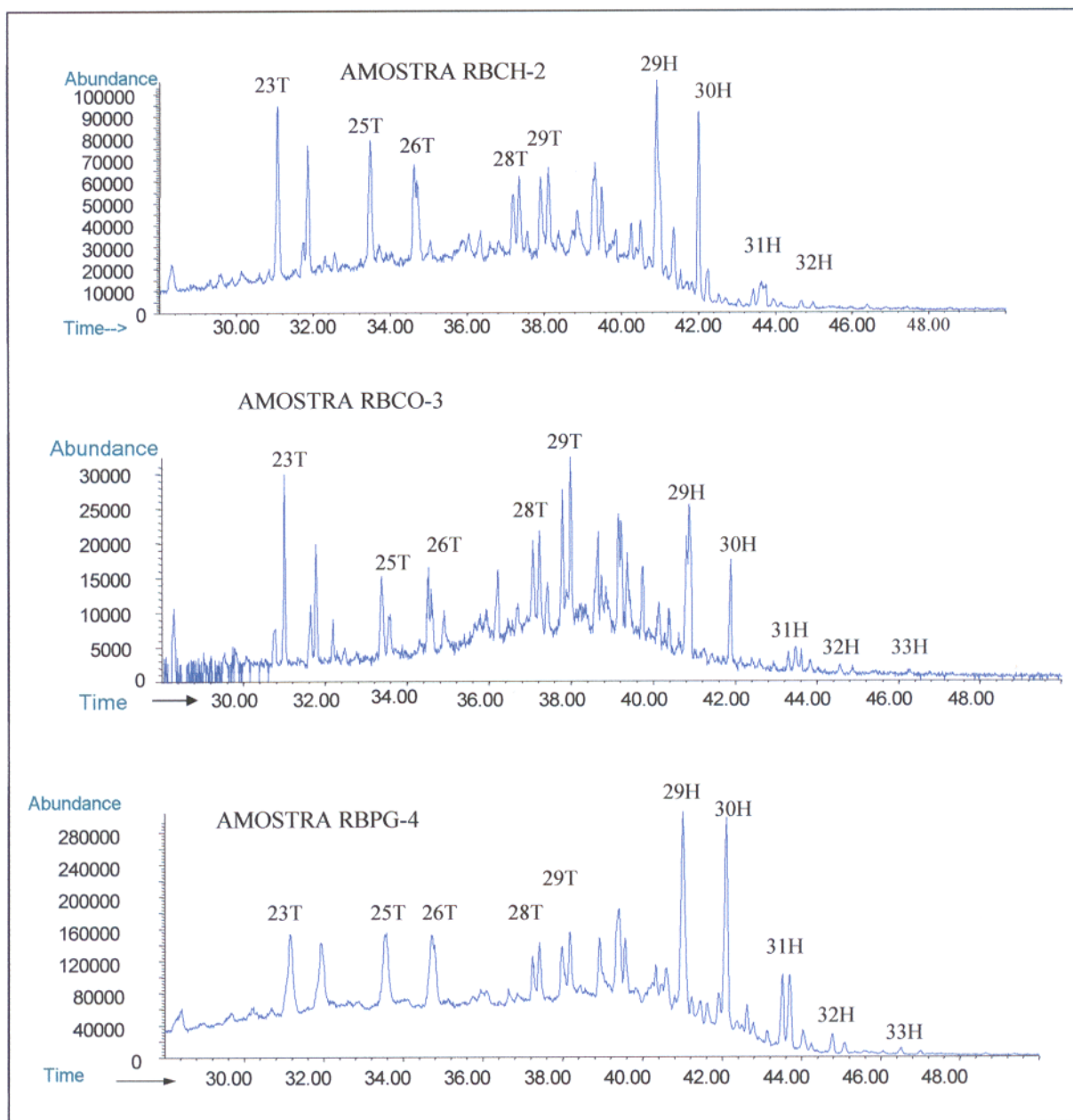


Figura 4.11 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do rio Bogotá, íon m/z 191

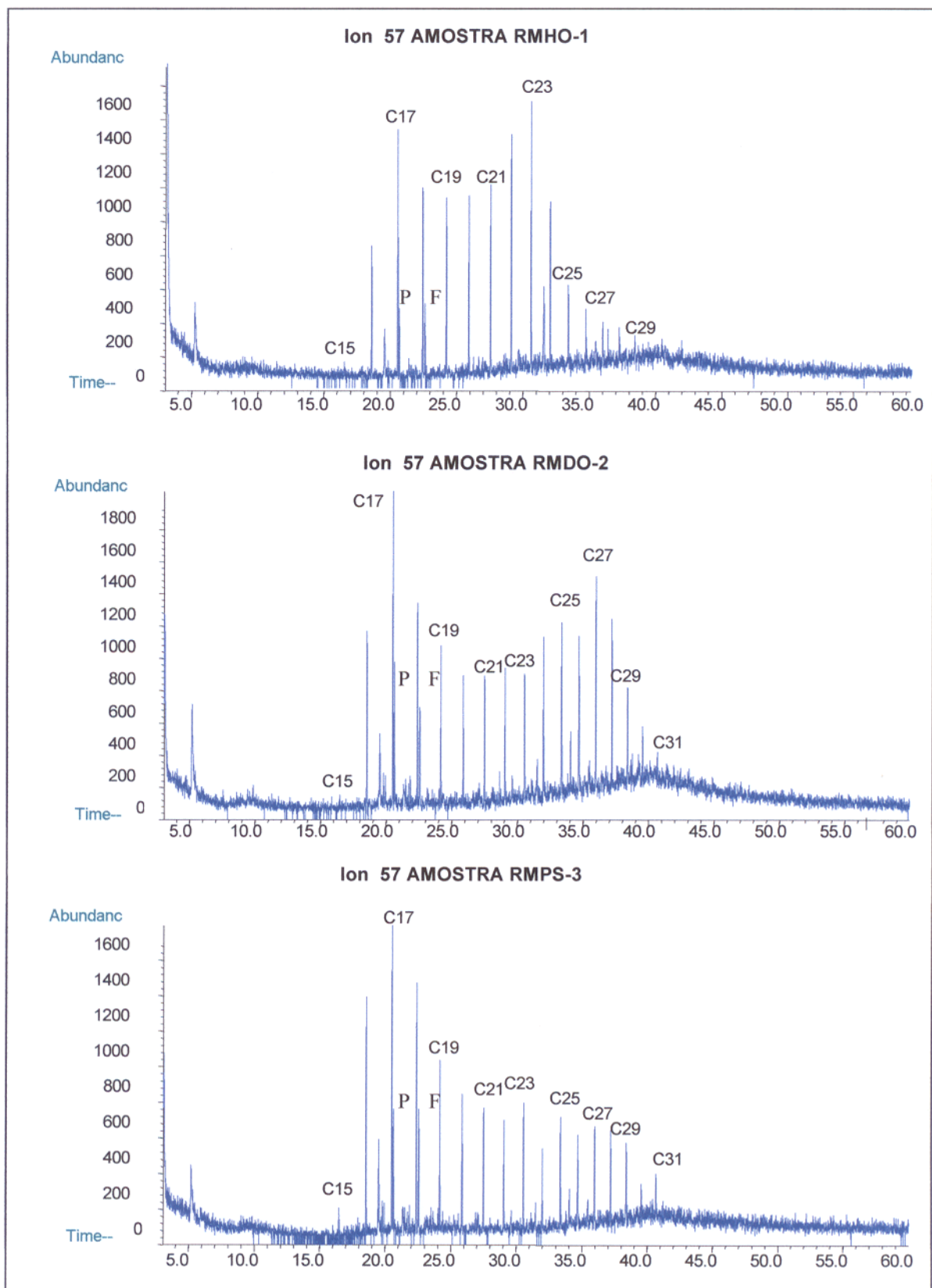


Figura 4.12 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos recentes do Rio Magdalena, íon m/z 57 ou 71

Tabela 4.9 Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal

No.	COMPOSTO	Ion Carac.		CONCENTRAÇÃO µg/g (ppm)				
			m/z	MV-PE	MV-PI	MV-PO	MV-B	MV-H
1	n-Pentadecano	C15	85/212	0.014	0.215	1.259	1.364	0.672
2	n-Hexadecano	C16	85/226	0.043	0.297	2.037	1.927	1.568
3	n-Heptadecano	C17	85/240	0.036	0.288	2.325	1.921	1.808
4	n-Pristano	P	183/268	N.D	0.040	0.315	0.298	0.272
5	n-Octacosano	C18	183/282	0.029	0.291	2.107	1.841	1.664
6	n-Fitano	F	85/254	N.D	0.017	0.184	0.132	0.176
7	n-Nonacosano	C19	85/268	0.022	0.266	1.661	1.285	1.280
8	n-Eicosano	C20	85/282	N.D	0.048	N.D	0.338	0.272
9	n-Heneicosano	C21	85/296	0.007	0.283	1.180	0.715	1.088
10	n-Docosano	C22	85/310	0.029	0.314	1.416	0.834	1.536
11	n-Tricosano	C23	85/324	0.014	1.880	1.958	1.338	3.169
12	n-Tetracosano	C24	85/338	N.D	0.840	2.430	0.748	4.545
13	n-Pentacosano	C25	85/352	N.D	1.196	1.617	2.121	6.430
14	n-Hexacosano	C26	85/366	0.007	0.880	0.656	1.278	3.153
15	n-Heptacosano	C27	85/380	N.D	4.778	2.168	3.185	6.225
16	n-Octacosano	C28	85/394	N.D	1.021	1.198	1.324	3.169
17	n-Nonacosano	C29	85/408	0.014	3.090	3.532	2.603	8.370
18	n-Triacontano	C30	85/422	N.D	0.543	0.813	0.980	2.048
19	n-Untriacontano	C31	85/436	0.466	0.981	7.239	3.450	4.465
20	n-Dotriacontano	C32	85/450	N.D	0.232	2.621	N.D	1.216
21	n-Tritriacontano	C33	85/464	N.D	0.003	8.672	N.D	2.223
22	n-Tetratriacontano	C34	85/478	N.D	0.003	N.D	N.D	N.D
23	n-Pentatriacontano	C35	85/492	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
24	n-Hexatriacontano	C36	85/506	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
25	n-Heptatriacontano	C37	85/520	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
26	n-Octatriacontano	C38	85/534	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
27	n-Nonatriacontano	C39	85/548	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
28	n-Tetratriacontano	C40	85/562	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
29	Terpano C23	23T	191/318	tr	tr	tr	tr	tr
30	Terpano C25	25T	191/346	N.D	tr	tr	tr	tr
31	Terpano C26	26T	191/360	tr	tr	tr	tr	tr
32	Terpano C28	28T	191/388	tr	tr	tr	tr	tr
33	Terpano C29	29T	191/402	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
34	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane	27H	191/370	tr	tr	tr	tr	tr
35	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane(Tm)		191/370	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
36	17 α (H)-2 β (H)-30-norhopane	28H	191/398	tr	tr	tr	tr	tr
37	17 α (H)-2 β (H)-hopane	29H	191/412	tr	tr	tr	tr	tr
38	17 α (H)-2 β (H)-30-homohopane(22S)	30H	191/426	N.D	tr	tr	tr	tr
39	17 α (H)-2 β (H)-30-homohopane(22R)	30H	191/426	N.D	tr	tr	tr	tr
40	17 α (H)-2 β (H)-30,31-bishopane(22S)	31H	191/440	N.D	tr	tr	tr	tr
41	17 α (H)-2 β (H)-30,31-bishopane(22R)	31H	191/440	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
42	17 α (H)-2 β (H)-hopane(22S)	32H	191/454	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
43	17 α (H)-2 β (H)-hopane(22R)	32H	191/454	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
44	17 α (H)-2 β (H)-hopane(22S)	33H	191/468	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
45	17 α (H)-2 β (H)-hopane(22R)	33H	191/468	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Hidrocarbonetos alifáticos totais				0.68	19.12	45.54	28.42	50.65
UCM				N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TOTAL				0.68	19.12	45.54	28.42	50.65

Ion Carac. : Ion característico N.D: Não Detectável; tr: traços

Tabela 4.10 Parâmetros geoquímicos nas amostras de sedimentos de fundo

	RBVP-1	RBCH-2	RBCO-3	RBPG-4	RMHO-1	RMDO-2	RMPS-3
IPC	0.9	1.2	1.4	0.4	0.5	1.0	0.5
P/F	1.3	0.2	2.5	0.0	0.6	1.3	1.1
RTA	2.0	51.9	6.4	1.8	2.1	5.4	1.3
n-C17/P	1.4	0.8	0.7	-	3.5	1.5	2.7
n-C18/F	2.1	0.5	0.7	1.0	2.7	2.1	2.3
Hidrocarbonetos alifáticos (µg/g)	296.42	6695.44	4058.15	49.85	17.38	8.72	4.95
UCM (µg/g)	N.D.	23637.60	13438.50	64219.80	N.D.	N.D.	N.D.
Hidrocarbonetos alifáticos totais (µg/g)	296.42	30333.04	17496.65	64269.65	17.38	8.72	4.95
Hidrocarbonetos aromáticos totais (µg/g)	N.D.	86.77	217.86	45.4	N.D.	N.D.	N.D.

N.D: Não Detectável

Tabela 4.11 Parâmetros geoquímicos nas amostras de material vegetal

	MV-PE	MV-PI	MV-PO	MV-B	MV-H
IPC	4.33	1.20	1.19	0.73	1.01
P/F	-	2.33	1.71	2.25	1.55
RTA	8.14	3.28	2.00	2.91	6.98
n-C17/P	-	7.29	7.39	NC	6.65
n-C18/F	-	17.17	11.48	13.90	9.45
Hidrocarbonetos alifáticos totais (ppm)	0.68	19.12	45.54	28.42	50.65
Hidrocarbonetos aromáticos totais (ppm)	10.97	4.44	2.91	1.24	4.08

$$RTA = \frac{C27 + C29 + C31}{C15 + C17 + C19} \text{ (EGANHOUSE, 1997)} \quad IPC = \frac{\sum \text{impar (C15-C35)}}{2(\sum \text{par (C16-C34)})} \text{ EGANHOUSE (1997)}$$

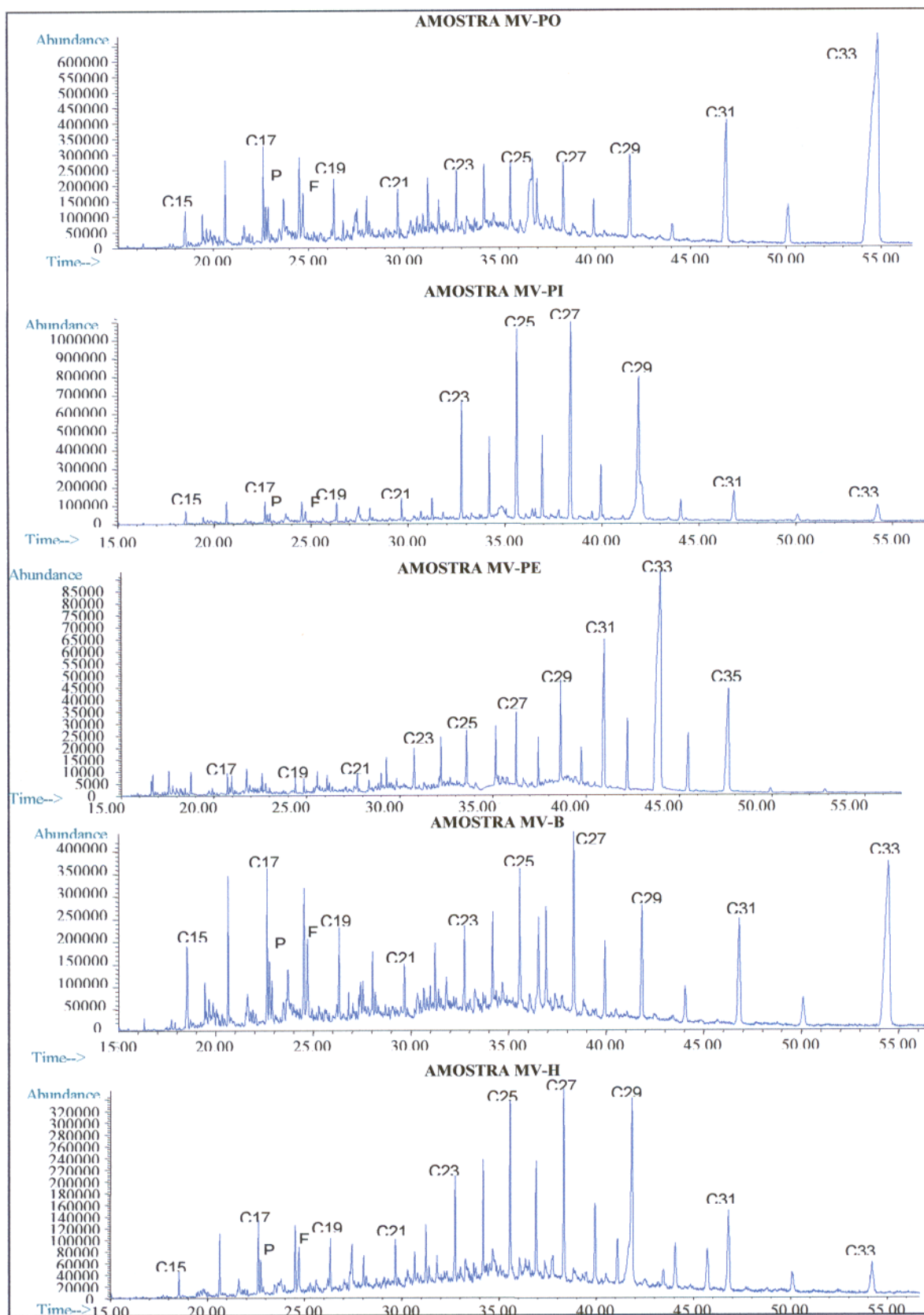


Figura 4.13 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal íon m/z 85

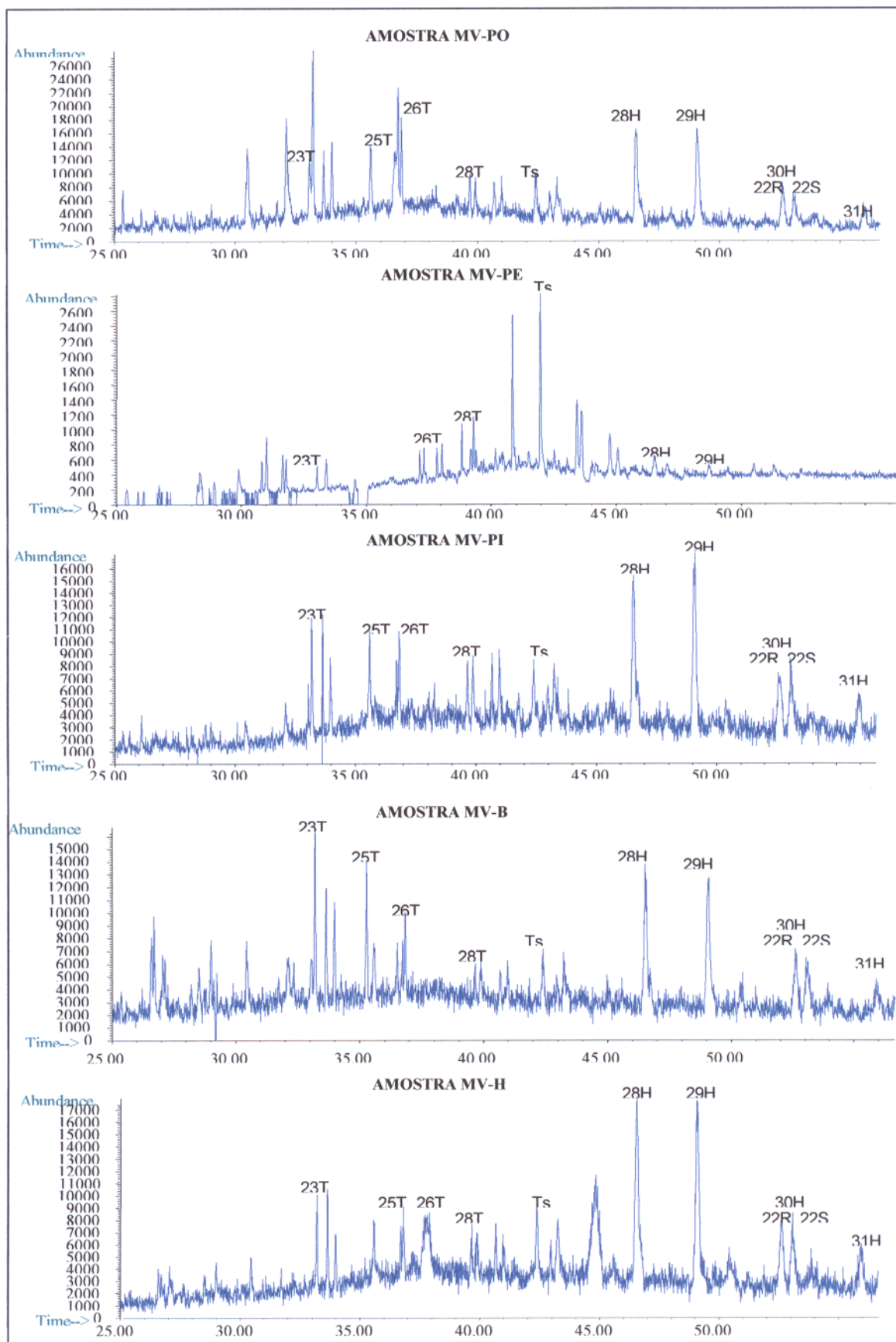


Figura 4.14 Fração de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de material vegetal íon m/z 191

4.4.2 Hidrocarbonetos aromáticos em sedimentos

As frações dos hidrocarbonetos aromáticos dos sedimentos dos rio Bogotá e Magdalena foram analisadas da mesma forma que no caso das frações alifáticas.

Todos os hidrocarbonetos aromáticos identificados e quantificados nas amostras de sedimentos recentes estão apresentados na tabela 4.12 e na figura 4.15.

No rio Magdalena só foram identificados alguns compostos ao nível de traços. A figura 4.16 ilustra os fragmentogramas de alguns íons que foram possíveis de identificar nas amostras RBCH-2, RBCO-3 e RBPG-4. Nas outras amostras não foram identificados estes compostos, ou só ao nível de traços.

As concentrações de HAP's variam entre 0,51ppb para o antraceno e 65,98 ppb para o fenantreno. Em media as concentrações variam entre 217,9 e 45,4 ppb, nas amostras RBCO-3 e RBPG-4 respetivamente. Pode-se observar que os HAP's são mais abundantes que seus alquihomólogos, indicando que a maior fonte deles é o transporte de partículas pirogênicas (COLOMBO *et al.*, 1989).

Os fenantrenos são indicadores de HAP's de origem petrogênico, sendo as áreas altamente industrializadas e urbanizadas uma das maiores fontes de HAP's petrogênicos e pirogênicos (COLOMBO *et al.*, 1989).

A alta concentração de fenantreno na amostra RBCO-3, 166 ppb, e sua superioridade com os alquifenantrenos é um indicativo dos HAP's que provêm da queima incompleta ou pirólise de matéria orgânica, como madeira, combustíveis fosseis ou lixo. O predomínio dos HAP's não alquilados e de massa molecular 202, 228 e 252 (Fluoranteno, pireno, dibenzo(ah)antraceno, criseno, benzo(K)fluoranteno e benzo(a)pireno) também confirmam isto.

Uma relação útil na determinação da possível fonte destes compostos é a razão fenantreno/antraceno, que normalmente é maior para óleos (50) e está na faixa de 3 a 26 em amostras de sedimentos nos quais estes compostos provêm de combustíveis fosseis. Nos pontos estudados, esta razão é de 7,2 em RBCH-2 e 9,7 em RBCO-3. Outra relação é fluoranteno/pireno, que é indicativa de baixos aportes petrogênicos, razões perto de 1 ou maiores são indicativos de combustão como fonte primária (BROWN & MAHER, 1992). Nas amostras do rio Bogotá, estas relações estão entre 0,5 e 5,2.

Outro composto que se observa nas amostras é o benzo(a)pireno, que é característico de fontes petrogênicas (BOEHM & REQUEJO, 1986)

Tabela 4.12 Concentração de hidrocarbonetos aromáticos nas amostras de sedimentos recentes

No.	COMPOSTO	Ion Carac. m/z	CONCENTRAÇÃO EM µg/kg (ppb)					
			RBVP-1	RBCH-2	RBCO-3	RBPG-4	RMHO-1	RMDO-2
1	Acenaftileno	152	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2	Acenafteno	154	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3	Fluoreno	166	N.D	2.29	4.74	N.D	N.D	N.D
4	Fenantreno	178	N.D	4.94	65.98	2.86	N.D	N.D
5	Metilfenantrenos	192	N.D	traços	N.D	N.D	N.D	N.D
6	Cadaleno (isopropil-dimetil-naftaleno)	183/198	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7	Antraceno	178	N.D	0.51	9.10	N.D	N.D	N.D
8	Fluoranteno	202	N.D	5.64	31.87	3.80	N.D	N.D
9	Pireno	202	N.D	14.05	6.11	6.77	N.D	N.D
10	Dimetilfenantrenos	206	N.D	traços	traços	traços	N.D	N.D
11	Benzo(ghi)fluoranteno	226	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12	Benzo(a)antraceno	228	N.D	5.61	10.73	4.80	N.D	N.D
13	Criseño	228	N.D	18.34	18.07	5.94	N.D	N.D
14	Reteno	219/234	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
15	Simonelita	237/252	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
16	Benzo(b)fluoranteno	252	N.D	traços	N.D	N.D	N.D	N.D
17	Benzo(k)fluoranteno	252	N.D	13.18	34.06	N.D	N.D	N.D
18	Benzo(j)fluoranteno	252	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
19	Perileno	252	N.D	traços	N.D	N.D	N.D	N.D
20	Benzo(a)pireno	252	N.D	22.21	37.20	21.23	N.D	N.D
21	3,4,7-Trimetil-1,2,3,4-Tetrahydrocriseño	259/274	N.D	traços	N.D	N.D	N.D	N.D
22	3,3,7-Trimetil-1,2,3,4-Tetrahydrocriseño	218/274	N.D	traços	N.D	N.D	N.D	N.D
23	3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a-Octahidrocriseño	207/292	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
24	3,3,7,12a-Tetrametil-Octahidrocriseño	292	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
25	1,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-Octahidropiceno	257/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
26	2,2,4a,9-Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-Octahidropiceno	257/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
27	Tetrametil-Octahidropiceno	228/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
28	Tetrametil-Octahidropiceno	342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
29	Indeno(1,2,3,cd)pireno	276	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
30	Dibenzo(ah)antraceno	278	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
31	Benzo(ghi)perileno	276	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
TOTAL			N.D	86.77	217.86	45.40	N.D	N.D

N.D. Não Detectável

Íon carac.: Íon característico

A presença de HAP's de alto peso molecular (benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno) nas amostras de sedimentos (figura 4.15) é devida a um aumento da associação deles com a fração de tamanho de partícula mais pequena (TAYLOR & LESTER, 1995) e ao fato de que a água preserva os HAP's mais pesados (YUNKER & MACDONALD, 1995).

Entretanto, a remoção deles durante a sedimentação primária tende a aumentar com o peso molecular (de 128 até 228) devido a uma diminuição de sua solubilidade. Nos sítios amostrados se encontraram compostos desde fluoreno (166) até criseno (228) o que indica que eles estão adsorvidos nas partículas do sedimento, o que ao parecer não permite as perdas por volatilização.

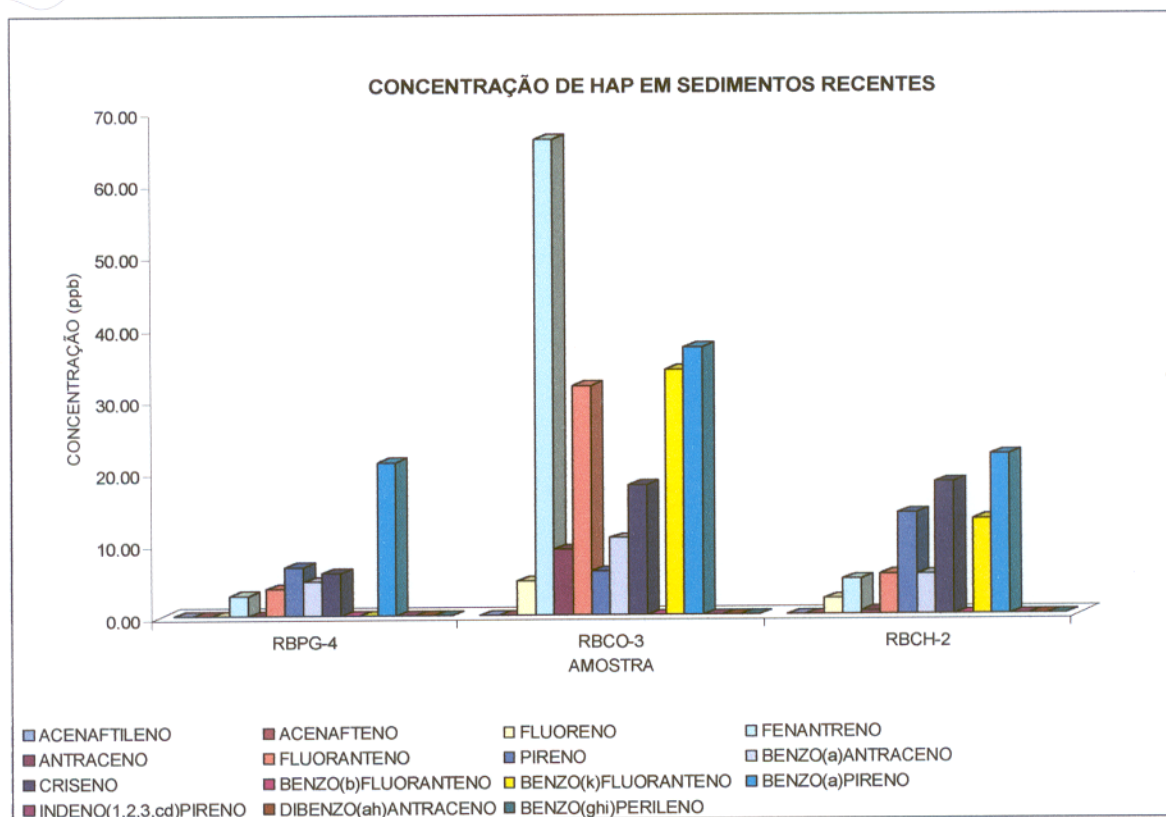


Figura 4.15 Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de sedimentos recentes

De todos as amostras do rio Bogotá, o ponto RBCO-3 apresentou a maior concentração de HAP's totais, inclusive superior ao ponto RBPG-4, que é mais poluído por hidrocarbonetos totais lineares e aromáticos não policíclicos (Tabela 4.8). Neste ponto, o rio tem percorrido uma grande área industrializada que joga suas águas direto no rio, além

de despejos domésticos de 10 municípios e uma planta termoelétrica que funciona na zona, utilizando carvão como combustível. Além disto, o rio nesta parte do seu trajeto vai ao longo de uma estrada principal, que tem grande fluxo de veículos. Todos estes fatores influenciam para que a concentração de HAP's neste ponto seja quase 3 vezes maior que no ponto anterior, RBCH-2, além de uma possível acumulação do benzo(a)pireno (figura 4.15).

No seguinte ponto de amostragem se observa uma diminuição de 4 vezes na concentração de HAP's totais, com uma remoção dos HAP's de massa molecular entre 128 e 228, ou por volatilização, degradação ou resolubilização dos mesmos.

4.4.2.1 Efeitos Biológicos

Os possíveis efeitos biológicos induzidos pelos HAP's podem ser determinados pela comparação das concentrações obtidas nos sedimentos com efeitos "*threshold*" publicados em outros estudos, e pela biodisponibilidade e presumível toxicidade. No mundo tem-se realizado alguns estudos sobre os efeitos biológicos dos HAP's, além das propriedades cancerígenas, tóxicas e mutagênicas já conhecidas, como se mencionou anteriormente. Estes estudos tem associado concentrações de HAP's em sedimentos com as concentrações de compostos metabolitos aromáticos em biliar, atividades hepáticas de enzimas metabolizantes e a presença de neoplasma hepático em peixes (apud YUNKER & MCDONALD, 1995).

O "*English sole*" (*Parophrys Vetulus*) tem sido sujeito de muitos estudos que indicam que ele é afetado até com concentrações baixas de HAP's como 2200 ppb (apud YUNKER & MACDONALD, 1995). As concentrações de HAP's obtidas no rio Bogotá são aproximadamente um decimo deste nível. PAYNE et al, (1988) tem tentado estabelecer um nível de exposição aos HAP's que possa ser seguro para os peixes. Neste estudo, baixos níveis de HAP's (concentrações de naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno inferiores a 1000 ppb) em sedimentos oleosos mostraram que induzem um pequeno incremento nas funções das enzimas oxigenases no fígado dos *Flounders*. As concentrações no rio Bogotá destes HAP's são de 9 a 76 vezes mais baixas que esta concentração de 1000 ppb.

Alguns estudos focalizaram a bioquímica da toxicidade dos HAP's e outros tem definiram um "*threshold*" para determinar o impacto dos mesmos. LONG & MORGAN,

(1990) desenharam umas guias sobre as concentrações de HAP's que podem ter efeitos biológicos. A tabela 4.13 mostra as concentrações com baixos efeitos e efeitos "*threshold*" aparentes para os HAP's individuais em sedimentos, e se compara com os resultados obtidos no rio Bogotá, observando que as concentrações obtidas são mais baixas que as concentrações suspeitas de ter efeitos tóxicos em organismos béticos.

Tabela 4.13 Comparação dos efeitos dos HAP's individuais no sedimento do rio Bogotá

Parâmetro	Baixos efeitos ^a (ppb)	Efeitos " <i>threshold</i> " aparentes ^b (ppb)	Sedimento Rio Bogotá (ppb)
Acenaftileno	-	-	-
Acenafteno	150	150	-
Fluoreno	35	350	2,3
Fenantreno	225	260	24,6
Antraceno	85	300	4,8
Fluoranteno	600	1000	13,8
Pireno	350	1000	26,9
Benzo(a)antraceno	230	550	7,05
Criseno	400	900	14,1
Benzo(b,j,k)fluoranteno	-	-	30,2
Benzo(a)pireno	400	700	26,9
Indeno(1,2,3cd)pireno	-	-	-
Benzo(ghi)perileno	-	-	-
Dibenzo(ah)antraceno	60	100	-

^a Valores para a concentração de HAP's com baixos efeitos a nível 10 percentile (LONG & MORGAN, 1990)

^b Efeitos "*threshold*" aparentes (LONG & MORGAN, 1990)

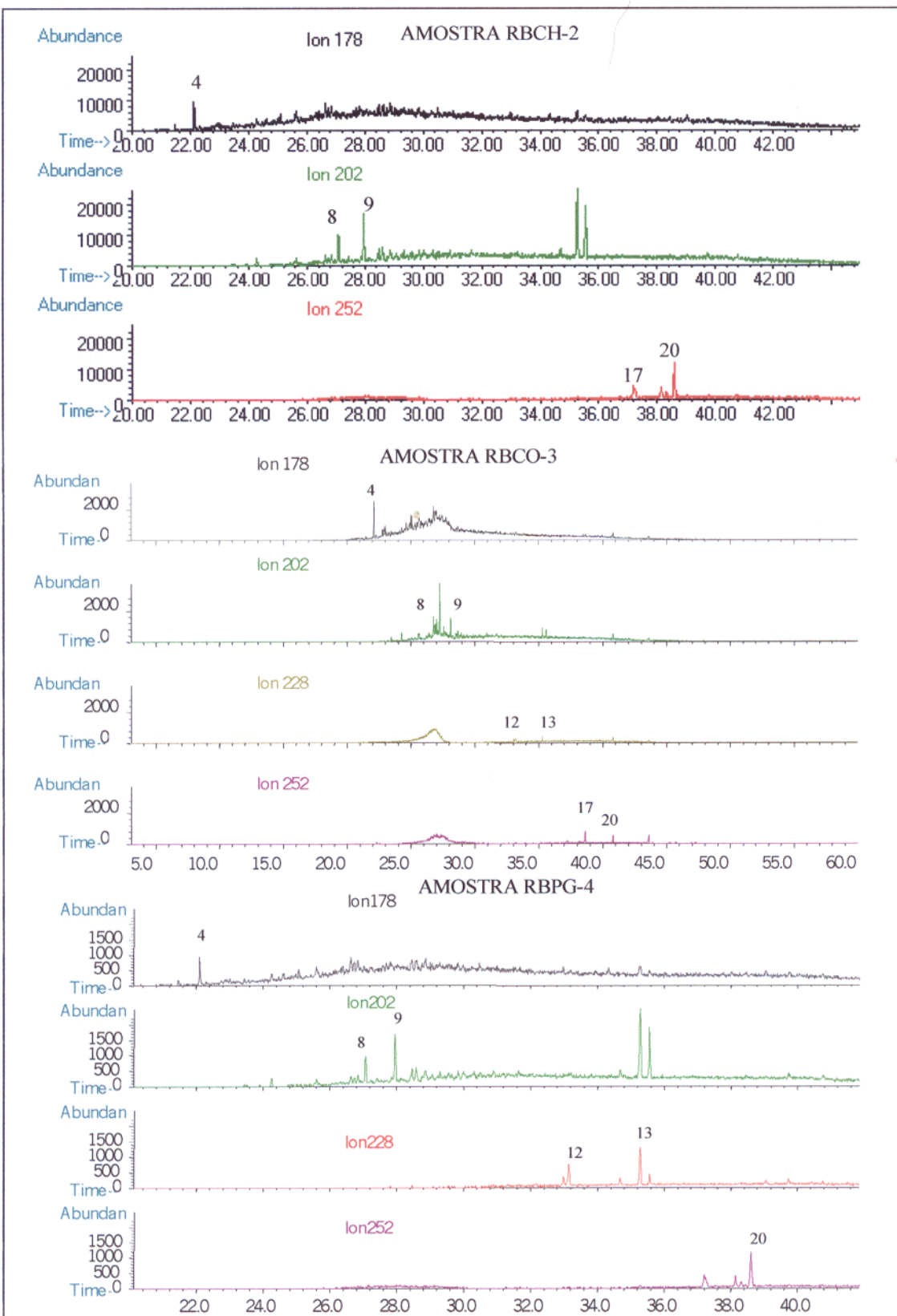


Figura 4.16 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de sedimentos recentes

4.4.3 Hidrocarbonetos aromáticos em material vegetal

A tabela 4.13 e as figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram os resultados da distribuição dos HAP's no material vegetal e os fragmentogramas de alguns íons identificados. As amostras MV-PE, PI e PO foram tomadas de uma árvore da espécie *Cypressus lusitanica* o "Pino Ciprés", e as outras duas plantas ("buchon" e "barbasco"), MV-B e MV-H foram retiradas de duas plantas que crescem dentro do rio Bogotá, com uma altura máxima de 20 cm de altura.

A espécie que apresenta maior acumulação de HAP's é o "Pino cipres", seguida pelo "Buchon" e "Barbasco".

As relações de fluoranteno/pireno, a presença dos compostos acenaftileno e acenafteno e a predominância dos HAP's mais estáveis (benzo(b,k)fluoranteno, indeno(1,2,3,cd)pireno e dibenzo(ah)antraceno) são um claro indicativo de que os HAP's provém principalmente da queima de combustíveis fosseis (BROWN & MAHER, 1992; YUNKER & MACDONALD, 1995).

No caso da razão fenantreno/antraceno, os resultados de 3,3; 3,3 e 4,5 para as amostras MV-PE, MV-B e MV-H demonstram segundo BROW & MAHER (1992) que os HAP's são provenientes de óleos ou produtos refinados. Nestas amostras se observa a influencia do intenso tráfico de veículos perto do ponto de amostragem.

As amostras de "Pino Cipres" foram coletadas em direção perpendicular ao rio Bogotá ao lado de uma avenida com intenso transito, o que explica a maior concentração de HAP's na amostra MV-PE (10,97 ppm). Esta concentração diminui quase 4 vezes (ate 2,91 ppm) na amostra MV-PO localizada na beira do rio, o que indica que as plantas estão acumulando principalmente os poluentes dos combustíveis fosseis. Se bem que estes resultados fornecem somente uma idéia geral do comportamento destes compostos no material vegetal, pode-se observar que a amostra de "Barbasco" (MV-H) acumula mais HAP's que a de "Buchon" (MV-B), razão pela qual seria interessante utilizá-la como bioindicadora da poluição por HAP's. Além disso esta planta é capaz de acumular compostos mais pesados com massa molecular entre 276 e 278.

Tabela 4.14 Concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's) nas amostras de material vegetal

No.	COMPOSTO	Ion Carac.	CONCENTRAÇÃO µg/g (ppm)				
		m/z	MV-PE	MV-PI	MV-PO	MV-B	MV-H
1	Acenaftileno	152	0.45	0.84	0.33	0.11	1.26
2	Acenafteno	154	0.12	0.08	0.08	traços	0.08
3	Fluoreno	166	0.77	0.12	0.19	0.13	0.10
4	Fenantreno	178	0.33	N.D	0.19	0.09	0.10
5	Metilfenantrenos	192	traços	traços	traços	traços	traços
6	Cadaleno (isopropil-dimetil-naftaleno)	183/198	traços	traços	traços	traços	traços
7	Antraceno	178	0.10	traços	traços	0.02	0.03
8	Fluoranteno	202	2.39	1.19	0.82	0.57	0.88
9	Pireno	202	1.20	0.95	0.68	0.22	0.53
10	Dimetilfenantrenos	206	N.D	traços	traços	traços	traços
11	Benzo(ghi)fluoranteno	226	N.D	traços	traços	traços	traços
12	Benzo(a)antraceno	228	N.D	traços	traços	traços	traços
13	Criseno	228	2.80	0.94	0.61	0.11	0.40
14	Reteno	219/234	N.D	traços	traços	traços	traços
15	Simonelita	237/252	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
16	Benzo(b)fluoranteno	252	traços	traços	traços	N.D	N.D
17	Benzo(k)fluoranteno	252	0.55	traços	N.D	traços	N.D
18	Benzo(j)fluoranteno	252	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
19	Perileno	252	traços	traços	N.D	N.D	traços
20	Benzo(a)pireno	252	0.02	0.01	traços	N.D	N.D
21	3,4,7-Trimetil-1,2,3,4 Tetrahydrocriseno	259/274	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
22	3,3,7-Trimetil-1,2,3,4 Tetrahydrocriseno	218/274	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
23	3,4,7,12a-Tetrametil-1,2,3,4,4a,11,12,12a Octahydrocriseno	207/292	N.D	traços	traços	N.D	N.D
24	3,3,7,12a-Tetrametil Octahydrocriseno	292	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
25	1,2,4a,9,Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b ctahidropiceno	257/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
26	2,2,4a,9,Tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b Octahidropiceno	257/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
27	Tetrametil - Octahidropiceno	228/342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
28	Tetrametil - Octahidropiceno	342	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
29	Indeno(1,2,3,cd)pireno	276	0.38	0.06	traços	N.D	0.10
30	Dibenzo(ah)antraceno	278	1.82	N.D	traços	N.D	0.08
31	Benzo(ghi)perileno	276	0.05	0.24	traços	N.D	0.53
TOTAL			10.97	4.44	2.91	1.24	4.08

N.D. Não Detectável

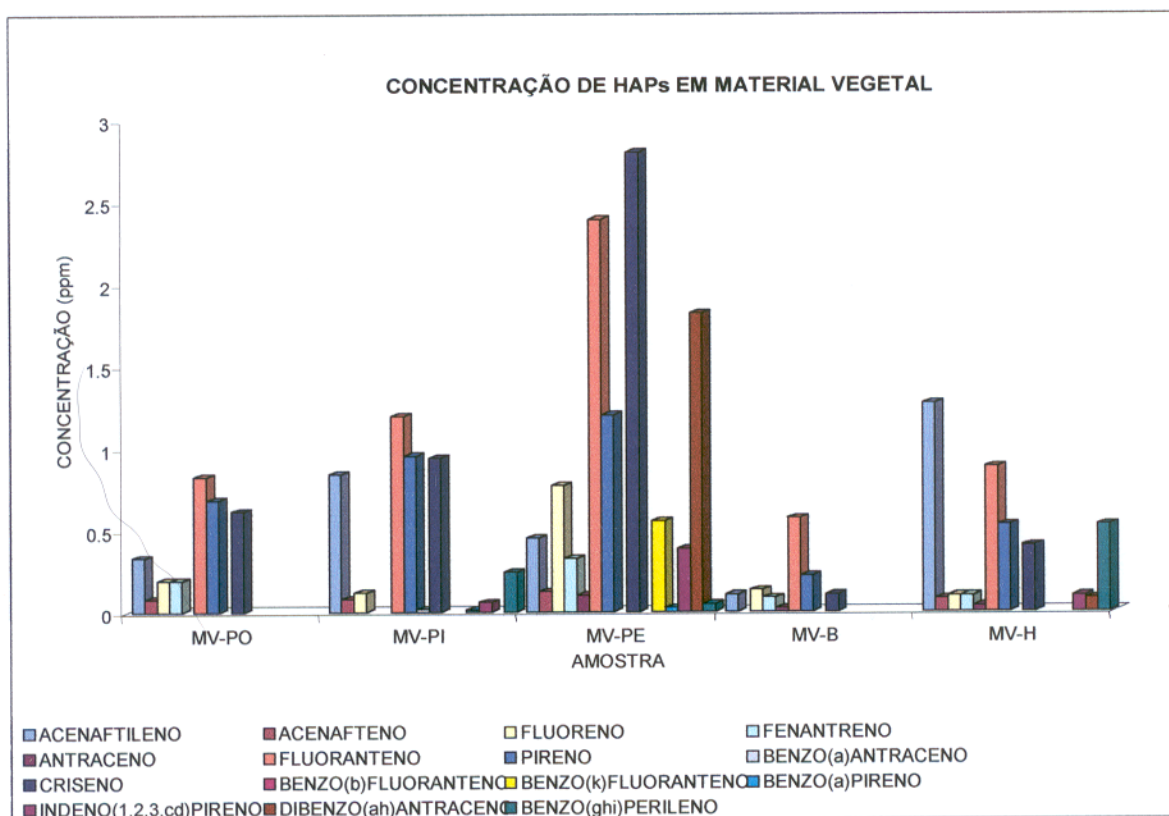


Figura 4.17 Distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras do material vegetal

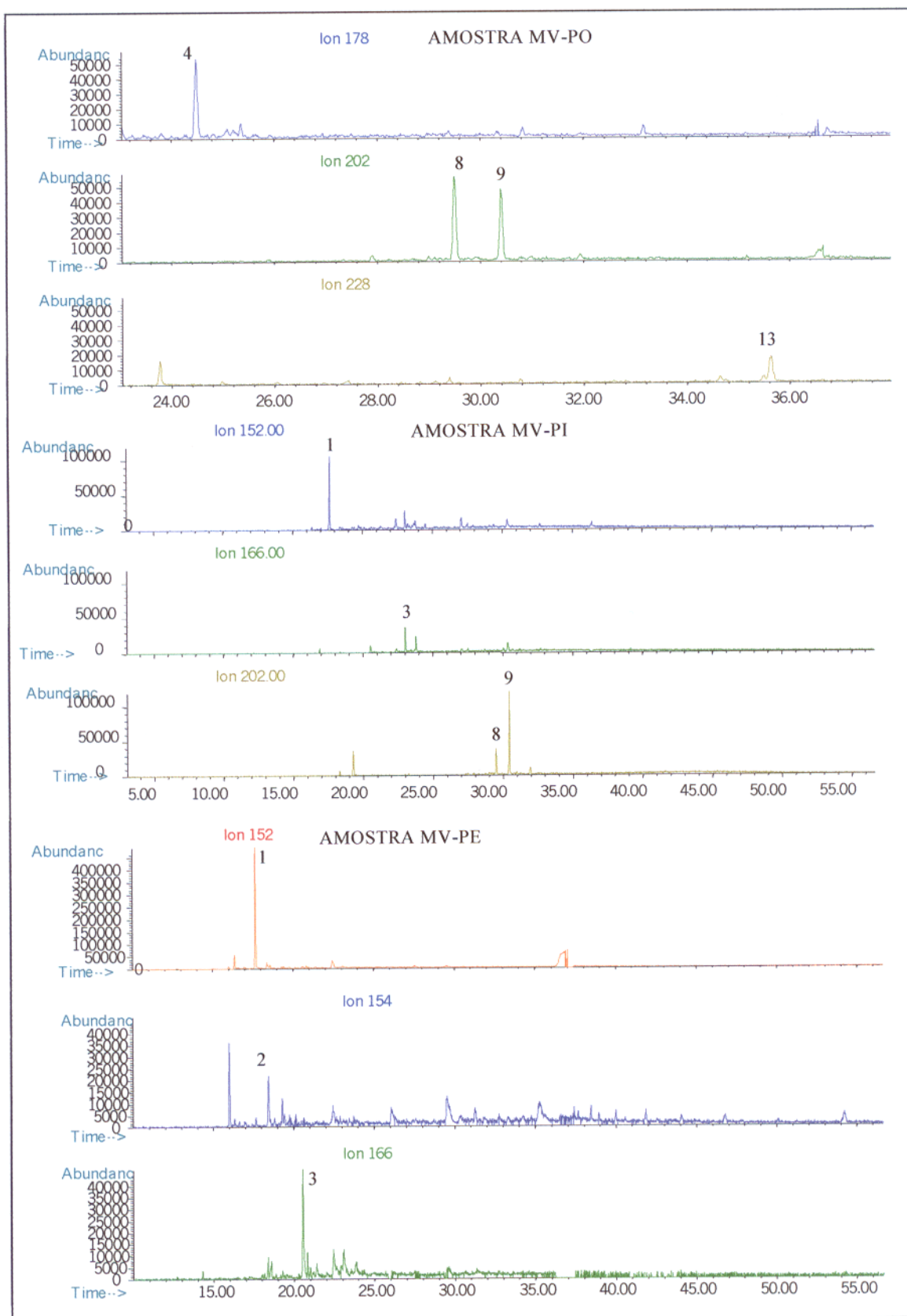


Figura 4.18 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de material vegetal MV-PO, MV-PI, MV-PE

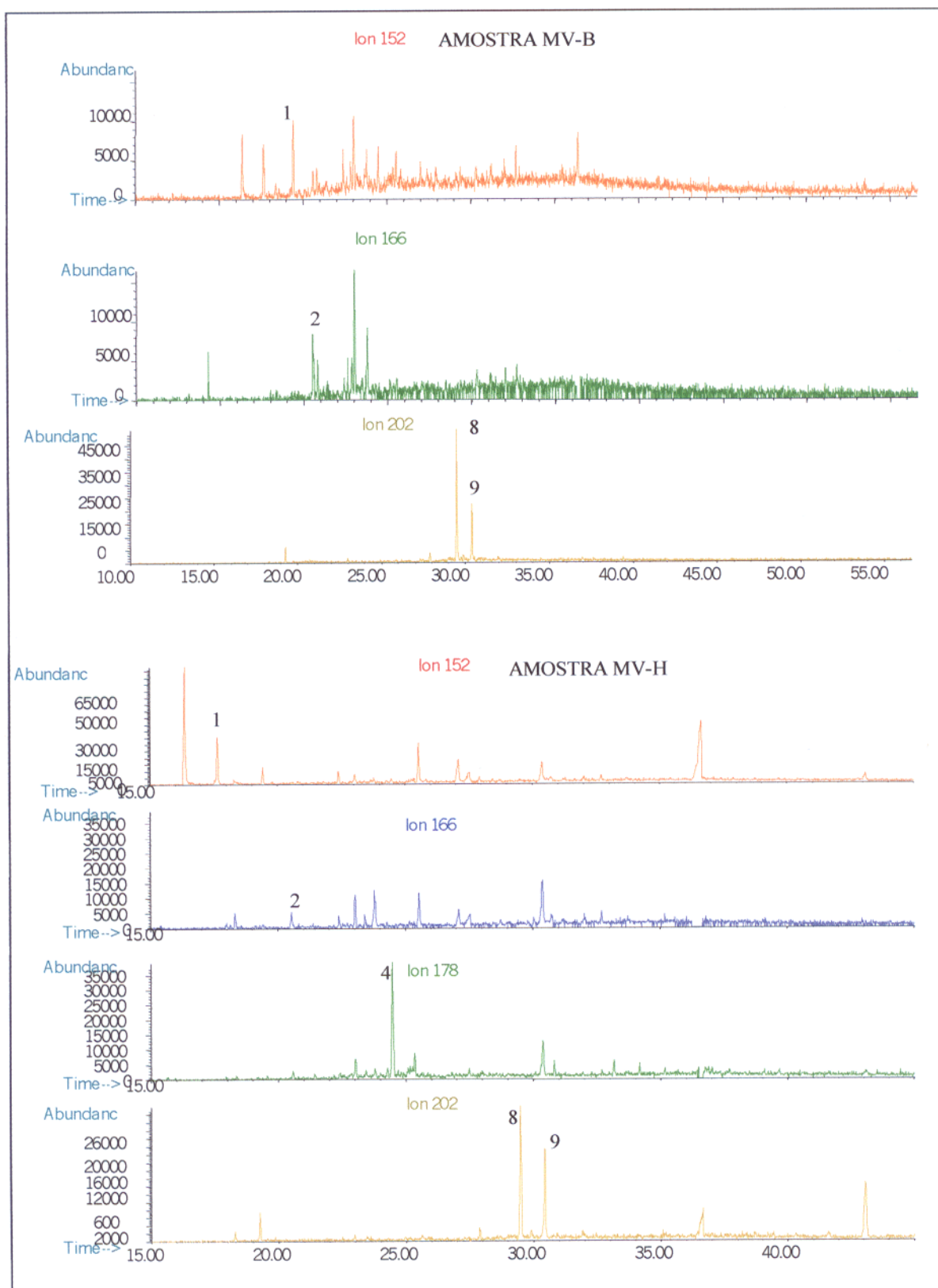


Figura 4.19 Fragmentogramas de alguns íons de HAP's identificados nas amostras de material vegetal MV-B, MV-H

4.5 CORRELAÇÕES

Neste trabalho foram realizados testes de correlações entre as frações de metais mais disponíveis no sedimento de fundo e o conteúdo de matéria orgânica.

Nas tabelas 5.15 e 5.16 se apresentam as correlações encontradas entre os metais na fração disponível e total nos 4 pontos de coleta no rio Bogotá, nos 3 pontos de coleta do rio Magdalena.

No rio Bogotá a matéria orgânica mostra uma correlação muito boa com as concentrações totais de Zn, Cu e Pb e com as concentrações das frações disponíveis de Cu, Zn, Ni e Pb, o que é indicativo de que eles têm a mesma fonte e estão formando complexos com a matéria orgânica, aumentando o transporte de metais e a quantidade disponível para o ecossistema. O Ni e o Hg tiveram boas correlações com o Fe.

No rio Magdalena as concentrações na fração disponível de Fe, Mn, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn e hidrocarbonetos lineares totais apresentaram boa correlação entre eles, indicando talvez uma origem e comportamento semelhantes. As concentrações totais de Pb, Mn, Zn, Ni, Fe e Cr tem correlações negativas entre si, assim como o Zn, Cu e hidrocarbonetos lineares totais com o Ni. Isto indicaria fontes diversas para os metais, e que o Pb, Zn e Ni não estão absorvidos em óxidos de Fe e Mn.

No rio Bogotá os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentaram boa correlação com o cromo total e disponível e o mercúrio. Isto indica que provavelmente tenham a mesma fonte, os despejos domésticos e industriais principalmente.

A “UCM” obtida nas amostras do rio Bogotá deu correlações muito boas com a matéria orgânica, o que indica que a “UCM” é proveniente de despejos domésticos e industriais.

Os metais analisados em plantas e na fração disponível do ponto RBPG-4 tem suas correlações mostradas nas tabelas 4.17, 4.18 e 4.19.

Na fração disponível do sedimento o Zn correlaciona muito bem com o Mn e o Cu e o Pb, o que indica uma origens similares.

As correlações negativas entre o Zn e Pb, Mn e Cu indicam que há provavelmente processos de troca entre eles.

Tabela 4.15 Correlações nas amostras de sedimentos do rio Bogotá

	Zn		Fe		Mn		Cu		Ni		Pb		Cr		Hg	
	Disponível	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Disponível	Total	Total	% MO
Zn	Disponível	1,000														
	Total	0,944	1,000													
Fe	Disponível	-0,587	-0,796	1,000												
	Total	-0,256	0,075	-0,528	1,000											
Mn	Disponível	-0,357	-0,519	0,359	-0,504	1,000										
	Total	-0,084	-0,215	0,042	-0,451	0,941	1,000									
Cu	Disponível	0,999	0,958	-0,615	-0,212	-0,391	-0,114	1,000								
	Total	0,912	0,995	-0,820	0,164	-0,586	-0,285	0,930	1,000							
Ni	Disponível	0,960	0,824	-0,421	-0,498	-0,111	0,134	0,946	0,767	1,000						
	Total	-0,427	-0,106	-0,417	0,979	-0,338	-0,325	-0,387	-0,021	-0,636	1,000					
Pb	Disponível	0,999	0,935	-0,553	-0,275	-0,378	-0,115	0,997	0,903	0,959	-0,449	1,000				
	Total	0,870	0,971	-0,910	0,198	-0,416	-0,083	0,887	0,969	0,745	0,041	0,849	1,000			
Cr	Disponível	-0,236	-0,354	0,734	-0,251	-0,361	-0,620	-0,242	-0,338	-0,272	-0,185	-0,558	1,000			
	Total	-0,268	-0,313	0,614	-0,029	-0,515	-0,761	-0,264	-0,276	-0,328	-0,063	-0,500	0,974	1,000		
Hg	Total	-0,146	0,185	-0,676	0,973	-0,402	-0,284	-0,104	0,262	-0,373	0,952	-0,175	-0,463	-0,252	1,000	
MO %		0,998	0,938	-0,555	-0,263	-0,395	-0,134	0,997	0,907	0,954	-0,439	1,000	0,850	-0,207	-0,440	1,000
HAPs		-0,641	-0,622	0,676	0,178	-0,319	-0,620	-0,632	-0,571	-0,696	0,217	-0,825	-0,729	0,851	0,906	-0,201
HC LINEAR		-0,700	-0,732	0,339	-0,088	0,883	0,766	-0,717	-0,757	-0,533	0,110	-0,887	-0,575	-0,416	-0,657	0,920
HC TOTAL		-0,448	-0,160	-0,188	0,918	-0,583	-0,654	-0,407	-0,064	-0,680	0,909	-0,895	-0,105	0,140	0,352	0,043
"UCM"		-0,633	-0,698	0,353	-0,192	0,931	0,825	-0,654	-0,733	-0,443	0,003	-0,885	-0,551	-0,448	-0,596	0,958

- Não calculado devido a dados nulos

HC LINEAR : Hidrocarbonetos Lineares

HC TOTAL: Hidrocarbonetos Lineares Totais

Tabela 4.16 Correlações nas amostras de sedimentos do rio Magdalena

	Zn	Fe	Mn	Cu	N	Pb	Cr	Hg	% MO	HAPs
Zn	Disponível Total	Disponível Total	Disponível Total	Disponível Total	Disponível Total	Disponível Total	Disponível Total	Total		
Disponível	1,000									
Total	-0,016	1,000								
Fe	Disponível	-0,956	1,000							
Total	-0,290	0,962	-0,840	1,000						
Mn	Disponível	-0,043	-0,998	0,972	1,000					
Total	-0,355	0,940	-0,800	0,998	-0,919	1,000				
Cu	Disponível	0,059	-0,348	-0,218	-0,118	-0,284	1,000			
Total	0,997	-0,256	-0,037	-0,512	0,198	-0,570	0,950	1,000		
N	Disponível	-0,710	-0,692	0,573	-0,468	0,734	-0,406	1,000		
Total	0,427	0,897	-0,967	0,742	-0,922	0,694	0,493	-0,940	1,000	
Pb	Disponível	-	-	-	-	-	1,000			
Total	0,596	-0,812	0,607	-0,941	0,776	-0,962	0,535	0,772	-0,471	1,000
Cr	Disponível	-0,137	-0,988	0,990	-0,908	0,996	-0,878	0,794	-0,954	1,000
Total	-0,655	0,766	-0,545	0,913	-0,726	0,939	-0,597	-0,818	0,403	-0,997
Hg	Total	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000
MO %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,000
HAPs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HC LINEAR	0,990	0,127	-0,411	-0,150	-0,185	-0,218	0,998	0,926	0,552	-0,804
HC TOTAL	0,990	0,127	-0,411	-0,150	-0,185	-0,218	0,998	0,926	0,552	-0,804
UCM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- Não calculado devido a dados nulos

HC LINEAR : Hidrocarbonetos Lineares

HC TOTAL: Hidrocarbonetos Lineares Totais

Tabela 4.17 Correlações entre os metais pesados do material vegetal

	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb
Zn	1,000					
Fe	-0,205	1,000				
Mn	0,672	0,195	1,000			
Cu	-0,344	0,412	-0,629	1,000		
Ni	-0,504	0,558	-0,105	-0,027	1,000	
Pb	-0,933	0,401	-0,743	0,633	0,516	1,000

Tabela 4.18 Correlações entre as amostras de material vegetal

	MV-PO	MV-PM	MV-PE	MV-B	MV-H
MV-PO	1				
MV-PM	0,9759	1			
MV-PE	0,9792	0,9977	1		
MV-B	0,9567	0,99277	0,9943	1	
MV-H	0,9402	0,98459	0,9824	0,9944	1

MV-PO: Amostra de Pino na beira do rio; MV-PM: Amostra de Pino 50 m do rio; MV-PE: Amostra de Pino 100 m do rio; MV-B: Amostra de "Buchon"; MV-H: Amostra de "Barbasco"

Tabela 4.19 Correlações entre os metais pesados do material vegetal e fração disponível da amostra RBPG-4

	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb
Zn	1,000					
Cu	0,997	1,000				
Mn	-0,438	-0,479	1,000			
Fe	0,102	0,133	-0,608	1,000		
Ni	0,078	0,122	-0,146	-0,012	1,000	
Pb	0,951	0,971	-0,625	0,276	0,235	1,000

5 CONCLUSÕES

- ★ Devido às elevadas concentrações de matéria orgânica encontradas nos sedimentos do rio Bogotá (7,53% no ponto RBPG-4), que indicam uma avançada eutroficação, todos os metais analisados apresentam uma alta disponibilidade, encontrando disponibilidades para o Ni e Pb de 97 e 98% respectivamente.
- ★ No ponto de amostragem de controle do rio Bogotá (RBVP-1), há altas concentrações de Pb e Mn (56 ppm e 156 ppm respectivamente). No caso dos metais analisados, ao compará-los com a média mundial, todas as concentrações são inferiores, com fatores de 0,2 para o Mn e 0,8 para o chumbo.
- ★ Os rios Magdalena e Bogotá mostraram um nível de poluição moderada para os metais Zn, Cu, Cr e Pb, com índices de geoacumulação entre 1 e 2.
- ★ As variações da disponibilidade de Zn, Ni, Pb nos sedimentos do rio Bogotá indicam que a retenção dos mesmos pelo sedimentos não é permanente, facilitando a remobilização desses metais.
- ★ As concentrações de até 31 ppm de Hg obtidas nos sedimentos do rio Bogotá e o índice de geoacumulação 5 indicam que o rio Bogotá está exageradamente poluídos por este metal.
- ★ Nos sedimentos do rio Bogotá, há boa correlação entre a matéria orgânica e Pb, Zn, Ni, Cu e UCM, o que indica que provavelmente eles tenham a mesma origem, principalmente de despejos domésticos e industriais.
- ★ Tantas nas amostras de material vegetal como de sedimentos se observou uma predominância de n-alcanos com um número de átomos de carbono ímpar em relação aos pares. Isto e máximos em C17 e C29 indicam uma contribuição de n-alcanos de plantas superiores e de algas.

- ★ Dada a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos do rio Magdalena, se observa a predominância de aportes aquáticos em relação a fontes terrestres.
- ★ Nos sedimentos do rio Bogotá observou-se a presença de grandes quantidades de UCM (mistura de hidrocarbonetos sem resolução), o que indica aportes antropogênicos, não só de substâncias derivadas do petróleo, como também de rejeitos domésticos e industriais.
- ★ Nos sedimentos do rio Magdalena as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos são baixas (17,38 ppm e não detectado), alguns compostos somente aparecem em níveis traços, mesmo assim, é recomendável fazer monitoramentos contínuos das concentrações desses compostos.
- ★ A origem dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's) encontrados nos sedimentos do rio Bogotá é principalmente antropogênica proveniente da queima de combustíveis fósseis.
- ★ Atualmente as concentrações dos HAP's não oferecem perigo aparente para os organismos bênticos, mas deve-se fazer análises periódicas sendo que sua acumulação pode aumentar com o tempo a sua biodisponibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-HILAL, A. & KHORDAGUI., H.K. 1994. Petroleum hydrocarbons in the nearshore marine sediments of the unites arab emirates. **Environm. Pollut.**, 85:315-319.
- AFGHAN, B.K. & CHAU, A.S.E. 1989. **Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment**. Florida, CRC. 346p.
- ALHADDAD, A.A.; SALMAN, M.; ALYAHYA,F. 1995. Factors affecting the rate of evaporation of the oil spilled and land during the Gulf War. **Environ. Tech.**, 16:559-568.
- AMONT. E.; STEINNES, E.; SCHID, R. 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian Forest Soils: Impact of longe range atmospheric transport. **Environmental Pollution.**, 92(3):275-280.
- AMOT, E.; STEINESS., E.; SCHIMD, R. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in norwegian forest soils: impact of long range atmospheric transport. **Environm. Poll.**, 92(3):275-280.
- AZEVEDO, D. 1990. **Análise dos hidrocarbonetos de tasmanitas e síntese do terpeno tricíclico C₂₀ desmetilado em C8**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 305p. Tese (mestrado em Química).
- BARRICK, R.C. 1982. Flux of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons to central puget sound fron seattle (westpoint) primary sewage effluent. **Environ. Sci. Technol.**, 16(10):682-692.
- BENCE, A.E. ; KUEVOLDEN, A.K.; KENNICUTT, M.C 1996. Organic geochemistry apllied to environmental assessments of prince william soud, alaska, after the Exxon valdez oil spill- a review. **Org. Geochem.**, 24(1):7-42.
- BERMAN, E. 1980. **Toxic metals and their analysis** . London, Heyden and Son Ltd. 293p.

- BERNER, E.K. ;. BERNER, R.A. 1996. **Global Environment: Water, Air, and geochemical Cycles**. New Jersey, Prentice Hall. 300p.
- BODOG, I. ;. POLYAK, K.; HLAVAY, J. 1997. Determination of heavy metals in lake and river sediments by selective leaching. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 66:79-94.
- BOEHM, P.D. 1984. Aspects of the saturated hydrocarbon geochemistry in recent sediments in the Georges Bank Region. **Org. Geochem.** 7(1):11-23.
- BOEHM, P. &. FARRINGTON, J. 1984. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the georges bank region. **Environ. Sci. Technol.**, 18(11):840-845.
- BOEHM, P.D. &. REQUEJO, A.G. 1986. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and gulf coast outer continental shelf environments. **Estuarine Coastal and Shelf Sci.**, (23):29-58.
- BRASSEL, S.C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J.R.; PHILP, R.P. 1978. **Natural Background of Alkanes in the Aquatic Environment. Aquatic Pollutants - Transformation and Biological Effects**, London, Pergamon Press. 180p.
- BRO-RASMUSSEN, F. 1988. Future environmental problems. **Organic micropollutants in the aquatic environment - Fifth european symposium**. Rome, Kluwer Academic Publishers. 190p.
- BROWN, G. &. MAHER, W. 1992. The occurrence, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Georges river estuary, australia. **Org. Geochem.**, 18(5):.657-668.
- BURBANO, E.; REYES, C.; VELEZ, G.; OSEJO, A. 1988. **Estudio hidrológico cuantitativo de la Sabana de Bogotá**. Ministerio de minas. 60p.
- BUSTOS, M.C. 1994. **Caracterización geoquímica de la fracción de hidrocarburos saturados en crudos de la cuenca de los Llanos Orientales de Colombia**. Bogotá,

- Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química. 55p. Trabajo de grado (graduação em Química).
- BUSTOS, M.C. & CORTES, J.E. 1995. Determinación de hidrocarburos en sedimentos y peces. In: X CONGRESO COLOMBIANO DE QUÍMICA, Medellín, 1995. **Memorias**. p.29-32.
- CASTIBLANCO, C.R. & LOMBANA, P.E. 1986. Estudio de la textura y composición de cincuenta muestras sedimentológicas del río Magdalena entre Neiva y Bocas de Ceniza. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia. 220p.
- CHAFFEE, A.L. & JOHNS, R.B. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 47:2145-2155.
- CHIOU, C.T.; MCGRADDY, S.E.; KILE, D.E. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. **Environ. Sci. Technol.**, 32(2):264-269.
- COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, CH; KHALIL, M. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Río de la Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol.**, 23(7):888-894.
- COSMA, B.; ABELMOSCHI, M. L.; FRACHE, R. 1994. Determination of trace metals in Antarctic sediments from Terra Nova Bay-Ross Sea. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 55:121-128.
- CROUDACE, I.W. & CUNDY, A.B. 1995. Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediments from Southampton Water, southern England: a geochemical and isotopic study. **Environ. Sci. Technol.**, 29(5):1288-1296.
- DE AQUINO, F.R. 1984. Hidrocarbonetos saturados como indicadores geoquímicos moleculares. **Química Nova**. 7:79-85.

- DEMBICKI, H.; MEINSCHEN, W.G.; HATTIN, D.E. 1976. Possible ecological and environmental significance of predominance of even-carbon number C₂₀-C₃₀ n-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40:203-208.
- DEPETRIS, P.J. & PAOLINI, J.E. 1991. Brisbane. Biogeochemical Aspects of South American Rivers: The Paraná and the Orinoco. In: DEGENS, E.T.; KEMPE, S.; RICHEY, J.E. (eds.). *Biogeochemistry of Major World Rivers*. 2. Scope 42. p.145-124.
- DUCHARME, A. 1991. Informe Técnico de biología pesquera (Limnologia). Proyecto para el desarrollo de la Pesca Continental. Bogotá, INDERENA-FAO, Publ. 4 DP/COL 71552/4. 90p.
- EGANHOUSE, R.P. 1997. **Molecular markers in environmental geochemistry**. Washington, American Chemical Society. 429p.
- ELIAS, V.O. 1995. **Lipídeos do material dissolvido e particulado da água de superfície da plataforma continental da Amazônia**. Rio de Janeiro, Universidade Federal de Rio de Janeiro. Instituto de Química. 80p. Tese (Mestrado em Química).
- FERNANDES, M.B. 1996. Contribution à l'étude du comportement des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques em milieu estuarien. Paris, Université Paris. 256p. Tese (Doutorado).
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. 1981. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin, Springer-Verlag. 486 p.
- GARRIGUES, P.; SAPTORAHARDJO, A.; GONZALEZ, C.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P.; SALIOT, A.; EWALD, M. 1986. Biogeochemical aromatic markers in the sediments from Mahakam delta (Indonesia). *Org. Geochem.*, 10:959-964.
- GAUDETTE, H.E. & FLIGHT, W.R. 1974. An inexpensive method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sediment. Petr.*, 44(1):249-253.
- GRAMBELL R.P.; KHALID, R.A. ; COLLARD, V.R. ; REDDY, C.N.; PATRICK Jr., W.H. 1976. The effect of pH and redox potential on Heavy metal chemistry in

- sediment-water system affecting toxic metal bioavailability. In: Dredging environmental effects and technology proceeding of Wodcon VII. **Proceedings.** California. USA
- GREENWOOD, R. 1981. Distribuição de metais pesados (cobre, zinco e chumbo) em áreas rurais do grande Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Geociencias**, (11):97-103.
- HAN, J. & CALVIN, M. 1969. Ocurrance of C22–C25 isoprenoids in Bell creek crude oil. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 33:733-742.
- HARGITAI, L. 1995. Some aspects of the mobility and distribution of toxic heavy metal contaminants in soil profiles and river sediments. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 59:17-325.
- IDEAM, 1998. Informe anual hidrometeorológico. Bogotá. 50p. (Relatório Técnico).
- INGEOMINAS, 1991. Proyecto hidrológico quantitativo de la sabana de Bogotá. Bogotá. 25p. (Relatorio Técnico No. 448).
- INGEOMINAS, 1997. Manual de procedimientos analíticos del Laboratorio de Química ambiental. Bogotá. 200p. (Relatório Técnico).
- KARLESKY, D.L.; RAMELOW, G.; VENNO, Y.; WARNER, M.I. 1987. Survey of polynuclear aromatic compounds in oil refinig areas. **Environm. Poll.**, 43:195-207.
- KAYAL, S.I. & CONNELL, D.W. 1989. Ocurrance and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and water from the Brisbane river estuary, Australia. **Estuarine Coastal and Shelf Sci.**, (29):473-487.
- KENNICUTT, M.C.; BROOKS, J.M.; MCDONALD, T.J. 1991. Origins of hydrocarbons in Bering sea sediments-I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence. **Org. Geochem.** 17(1):75-83.
- KERSTEN , M. & FÖRSTNER, U. 1992. Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: **Chemical speciation in the environment.** London, Blackie Academic & Professional. 234 - 275.

- KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. 1993. **A introduction to organic geochemistry**. New York, John Wiley & Sons Inc. 265p.
- LAFLAMME, R.E. & HITES, R.A. 1978. Tetra - and pentacyclic, naturally - occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediment **Geochim. Cosmochim. Acta**, 43:1687-1691.
- LEINZ, V. & AMARAL, S.E. 1978. **Geologia Geral**. São Paulo, Companhia Editora Nacional. 399p.
- LICHTFOUSE, E.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; EGLINGTON, T. 1997. Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence. **Org. Geochem.** 26:153-359.
- LIPIATOU, E. & SALIOT, A. 1992. Biogenic aromatic hydrocarbon geochemistry in the Rhone river delta and in surface sediments from the open North-western Mediterranean sea. **Estuarine Coastal and Shelf Sci.**, (34):515-531.
- LOPES, W.A. & ANDRADE, J.B. 1996. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromaticos (HPA) na atmosfera. **Quimica Nova**, 19(5):497-516.
- LOUDA, J.W. & BAKER, E.W. 1984. Perylene occurrence, alkylation and possible sources in deep-ocean sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 48:1043-1058.
- MACIAS-ZAMORA, J.V. 1996. Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. **Environ. Pollut.**, 92(1):45-53.
- MACKENZIE, A.S.; BRASSEL, S.C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, L. 1982. Steroids hydrocarbons and the thermal history of sediments. **Nature**, (295):223-226.
- MACKENZIE, A.S.; DISKO, V.; RULKOTTER J. 1983. Determination of hydrocarbon distributions in oils and sediment extracts by gas chromatography-high resolution mass spectrometry. **Org. Geochem.**, 5(2):57-63.

- MALM, O. 1986. Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema rio Paraíba do Sul - rio Guandu (RPS-RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. 130p. Tese (Mestrado em Ciências Biológicas-Biofísica).
- McDONALD, T.J. & KENNICUTT, M.C. 1995. Fractionation of crude oils by HPLC and quantitative determination of aliphatic and aromatic biological markers by GC-MS with selected ion monitoring. *LC-GC*, 10(12):935-938.
- MEANS, J.C.; WOOD, S.G.; HASSET, J.J.; BANWART, W.L. 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14(12):1524-1528.
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment. Berlin, Spriger-Verlag. 299p.
- MORELLI, I.S.; VECCHIOLI, G.I.; DEL PANNO, M.T.; GARRE, M.I.; CONSTANZA, O.R.; PAINCEIRA, M.T. 1995. Assessment of the toxic potential of hydrocarbon containing sludges. *Environ. Pollut.* 89(2):131-135.
- MORRISSON, G.H. 1974. *Accuracy in trace analysis*. USA, Nat. Bur. Stand. 1280p.
- MOSQUERA, F.; LIEVANO, H.; BAHAMON, F.; PERDOMO, M. 1997. El Magdalena como unidad de planificación regional. In: VII CONGRESO PRO-DESARROLLO DEL RIO MAGDALENA. Huila, 1997. *Annais*. p.3-23.
- PATRICK, R. 1972. Aquatic communities as index of pollution. In: *Indicators of environmental quality*. Plenum Press. 220p.
- PAYNE, J.F.; KICENIUK, J.; FANCEY, L.L.; WILLIAMS, U.; FLETCHER, G.L.L. RAHMTULA, A.; FOWLER, B. 1988. What is a safe level of polycyclic aromatic hydrocarbons for fish: Subchronic toxicity study on winter flounder (*Pseudopleuronectes americanus*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 45:1983-1993.

- PHILP, R.P. 1985. Fossil fuel biomarkers –Applications and spectra. Amsterdam, Elsevier. 294p.
- PRAHL, F.G. & CARPENTER, R. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Phase associations in washington coastal sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 47:1013-1023.
- PIRATOBA, G. 1997. **Distribuição de metais pesados e hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos de fundo dos rios Magdalena e Bogotá (Colômbia).** Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 115p. Tese (Mestrado em Geociências) – Curso de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Geociências, UFPA, 1997.
- POINSOT, J.; ADAM, P.; TRENDL, J. 1993. Baccharane (18-19-secolupane): A rate triterpenoid skeleton widespread in triassic sediments and petroleum from the Adriatic Basin. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 57:3201-3205.
- PSATHAKI, M.; ZOURARI, M.; STEPHANOU, E. 1988. Hydrocarbons in East Mediterranean sea: Determination and occurrence in the sediment of considered polluted and unpolluted areas of coastal environment. **Organic micropollutants in the aquatic environment - Fifth European Symposium.** Rome, Kluwer Academic publishers. 190p.
- REEVE, R.N. 1994. **Environmental Analysis.** Chichester, John Wiley & Sons. 150p.
- REIMERS, R.S. & ANDERSON, A.C. 1983. Environmental toxicology - Physical chemical parameters. **J. Environm. Health**, 45(6):288-290.
- SALDARRIAGA, E. 1997. Hacia el corazón del río Bogotá. **El Tiempo.** Santa Fe de Bogotá. 17 de setembro de 1997. Caderno C, p.1.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. 1984. Metal in the hydrocycle. Berlin, Springer-Verlag. 340p.

- SANDSTROM, M.W. 1988. Aliphatic hydrocarbons in surface sediments from the North queensland coast and great barrier reef: Effects of tropical cyclone winifred. **Org. Geochem.**, 12(5):445-454.
- SAPTORAHARDJO, A. 1985. **Diagenese precoce de la matiere organique dans la serie sedimentaire**. Strasbourg, L'Université Louis Pasteur de strasbourg. 181p. Tese (Doutorado).
- SIMONEIT, B.R.T. & MAZUREK, M.A., 1982. Organic matter of the troposphere II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. **Atm. Environm.**, 16(9):2139-2159.
- SIMONICH, S.L. & HITES, R.A. 1995. Organic pollutant accumulation in vegetation. **Environ. Sci. Technol.**, 29(12):2905-2914.
- SINGH, R.K. & ALEXANDER, R.; KAGI, R.I. 1994. Identification and occurrence of norcadalenes and related compounds in crude oils and sediments. **Org. Geochem.**, 21(3):249-256.
- SMITH, D.J.T.; EDELHAUSSER, E.C.; HARRISON, R.M. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbon concentrations in road dust and soil samples collected in the United Kingdom and Pakistan. **Environ. Tech.**, 16:45-53.
- SPORSTOI, S.; GJOS, N.; LINCHTENTHALER, R.G.; GUSTAVSEN, K.O.; URDAL, K.; ORELD, F. 1983. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. **Environ.Sci. Technol.**, 17(5):282-286.
- STOUT, S. 1992. Aliphatic and aromatic triterpenoids hydrocarbons in a tertiary angiospermous lignite. **Org. Geochem.**, 18(1):51-66
- TACK, F.M.G. & VERLOO, M.G. 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. **Intern. J. Environ. Anal. chem.**, 59:225-238.

- TACK, F.M. & VERLOO, M.G. 1996. Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 64:171-177.
- TANCELL, P.J. ; RHEAD, M.M.; PEMBERTON, R.D.; BRAVEN, J. 1995. Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. **Environ. Sci. Technol.**, 29(11):2871-2876.
- TAYLOR, P.N.; LESTER, J.N. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in a river Thames sediment core. **Environ. Technol.**, 16:1155-1163.
- TEN HAVEN, H.L.; DE LEE, J.W.; SCHENK, P.A. 1985. Organic geochemical studies of a Messian evaporitic basin, Northern Apennines (Italy) I. Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 49:2181-2191.
- TERYTZE, K. 1995. Low volatile chlorinated hydrocarbons and heavy metals in aquatic sediments in Berlin and environs. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 59:197-211.
- THOMAS, W.A. 1972. **Indicators of environmental quality: overview**. New York, Plenum Press. 220p.
- THURMAN, E.M. 1985. Hydrocarbons. **Developments in biogeochemistry - organic geochemistry of natural waters**. Netherland, Dr. Junk publishers. p.215-240.
- TISSIER, M.J. & SALIOT, A. 1983. Pyrolytic and naturally occurring polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environments. **Adv. Org. Geochem.** 268-278
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. 1984. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin, Springer-Verlag. 699p.
- VENKATESAN, M.I. & KAPLAN, I.R. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 46:2135-2149.
- VENKATESAN, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments.-a review. **Mar. Chem.** 25:1-27.

- WAGROWSKI, D.M. & HITES, R.A. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 31(1):279-282.
- WAKEHAM, S.G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. 1980a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments –I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:403-443.
- WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C.; GIGER, W. 1980b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments –II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:415-429.
- YUNKER, M.; MACDONALD, R. W.; CRETNEY, W.; FOWLER, B.; McLAUGHLIN, F.A. 1993. Alkane, terpene and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie river and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort sea coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3041-3061.
- YUNKER, M. & MACDONALD, R.W. 1995. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie river and on the Beaufort sea shelf. *ARCTIC*, 48(2):118-129.
- YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; SMITH, J.N.; FOWLER, M.G.; SKIBO, D.N.; McLAUGHLIN, F.A.; DANYUSHEVSKAYA, A.I.; PETROVA, V.I.; IVANOV, G.I. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the beaufort and barents seas. *Environ. Sci. Technol.*, 30(4):1310-1320.
- ZEGOUAGH, Y.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BARDOUX, G.; MARRIOTTI, A. 1998. Organic matter sources and early diagenetic alterations in arctic surface sediments (Lena river delta and Laptev sea eastern siberia) II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. *Org. Geochem.*, 28(9):571-583.
- ZINGARO, R.A. 1979. How certain trace elements behave. *Environm. Sci. Tech.*, 3(6):282-287.