

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS COMO FERRAMENTA PARA A INVESTIGAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL: UM ESTUDO DE CASO

Fabiana Alves de Lima Ribeiro¹
Márcia Miguel Castro Ferreira²

Recebido em 24 de maio de 2005

Aceito em 13 de junho de 2005

RESUMO

Este trabalho apresenta uma aplicação da análise de componentes principais (PCA), um método de análise exploratória, sobre os efeitos do derramamento de óleo do petroleiro *Exxon Valdez* em sedimentos marinhos na região de *Prince William Sound*, Alasca. Os dados utilizados foram extraídos da literatura, em que os autores quantificaram o conteúdo de 10 diferentes tipos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em 82 amostras de sedimento marinho coletado em três profundidades diferentes em duas baías que foram afetadas pelo derramamento do óleo, e constitui uma interessante e ilustrativa aplicação quimiométrica no tratamento de dados ambientais.

Palavras-chave: quimiometria, PCA, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, química ambiental.

ABSTRACT

This work encompasses an application of principal component analysis, an exploratory data analysis method, on the oil spill effects of the tanker Exxon Valdez over marine sediments in Prince William Sound, Alaska. The data, extracted from literature refers to the content of 10 different types of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 82 samples of marine sediments, collected at three different depths in two bays, which were affected by the oil spill. This is an interesting and illustrative chemometric application in the treatment of environmental data.

keywords: chemometrics, PCA, polycyclic aromatic hydrocarbons, environmental chemistry.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das técnicas analíticas instrumentais após a década de 60, associado à crescente utilização de computadores aumentou a rapidez na aquisição e possibilitou o armazenamento de grandes quantidades de dados. Uma vez que os dados obtidos em geral não fornecem diretamente a informação desejada, houve uma grande demanda por técnicas matemáticas e estatísticas que fossem capazes de extrair informações relevantes com objetividade e rapidez¹. Neste contexto a estatística univariada, até então empregada no tratamento de dados químicos, revelou-se inapropriada ao considerar a análise de cada variável do sistema separadamente. Como alternativa a estas limitações, as técnicas multivariadas passaram a ser introduzidas gradativamente na investigação química, o que abriu caminho para a criação de uma área de estudo dentro da química designada ao estudo de métodos de tratamento de dados multivariados, a quimiometria. Esta área do conhecimento químico está dividida em dois temas centrais: a escolha de condições experimentais ótimas para uma investigação, também conhecido como *planejamento experimental*, e a *análise multivariada*, cujo objetivo é a interpretação dos dados de maneira a extrair-lhes o máximo possível de informação química².

Os métodos de análise multivariada permitem visualizar o efeito das variáveis num sistema simultaneamente, com todas as suas correlações e tendências, e o seu emprego tem encontrado inúmeras aplicações no tratamento de dados químicos das mais diversas naturezas, como por exemplo em química de alimentos^{3,4,5}, química ambiental^{6,7}, oceanografia⁸, química medicinal^{9,10}, química cosmética¹¹ e muitas outras áreas, até mesmo aquelas não ligadas à química, como economia¹² e psicologia^{13,14}.

Este trabalho apresenta uma aplicação da análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*), o método predileto e mais popular da análise multivariada e que representa a base para o entendimento de muitas outras técnicas de análise de dados. A aplicação se trata de um estudo de caso envolvendo a contaminação do ambiente marinho por hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), cujos dados foram retirados da literatura¹⁵.

Este grupo de compostos caracteriza-se por possuir dois ou mais anéis aromáticos condensados, e têm despertado o interesse da comunidade científica devido ao seu impacto ambiental e às características carcinogênicas apresentadas por algumas estruturas. São produzidos pela

queima incompleta de matéria orgânica, e introduzidos no meio ambiente por meio de atividades humanas, contaminando solo, água, sedimento e alimentos^{16,17}.

O Caso

Boehm *et al.*¹⁵ relatam a contaminação de sedimentos bênticos em *Prince William Sound* (PWS), no Alasca, pelo derramamento de óleo do petroleiro *Exxon Valdez*, que encalhou na região de *Bligh Reef* em 1989. Foi o maior acidente desta natureza já ocorrido nos Estados Unidos, sendo o 34º maior no mundo, e ficou conhecido como aquele que provocou maiores estragos ambientais, devido a diversos fatores como: a quantidade de óleo derramado e a rapidez do espalhamento; a dimensão da área atingida, de cerca de milhares de quilômetros; a delicadeza do ecossistema, que apresenta baixas taxas de reprodução da fauna e da flora resultando numa menor capacidade de recuperação; e a complexa estrutura geográfica da região, cuja linha costeira é toda recortada, cheia de passagens e baías irregulares, formando áreas propícias à deposição da matéria que circula pelas águas que banham a região^{15,18,19,20}.

As amostras de sedimento foram coletadas em três profundidades (0-50m, 50-100m e 100-150m) de duas regiões de *Knight Island*, uma das principais ilhas de *Prince William Sound*. Uma das regiões situa-se em *Bay of Isles*, BOI, uma baía que recebeu diretamente o impacto do derramamento de óleo do petroleiro *Exxon Valdez*, e outra localizada em *Drier Bay*, DB, que devido à sua posição geográfica não foi tão contaminada quanto a outra baía e por isto tem sido utilizada em vários trabalhos da literatura como baía de referência (Figura 1)¹⁵. Em seu trabalho, os autores utilizaram análise de variância para comparar o perfil de distribuição de HPAs ao longo das duas baías onde as amostras foram coletadas, nas três profundidades¹⁵. Isto foi feito pela comparação dos histogramas fornecidos para as frações dos compostos, em cada baía separadamente. Como uma alternativa à análise de variância, o presente trabalho propõe a utilização da análise de componentes principais, que avalia a influência de todas as variáveis simultaneamente, permitindo assim a visualização das suas correlações e a similaridade entre as amostras de acordo com a sua distribuição de contaminantes.

METODOLOGIA

PCA

A análise de componentes principais tem por objetivo reduzir a dimensão dos dados originais permitindo a visualização das informações mais importantes em um número menor de fatores, ou componentes principais. Malinowski^{21,22} foi quem primeiro utilizou a PCA para o tratamento de dados químicos, ainda com o nome de análise de fatores principais, isto ainda no final da década de 60. Poucos anos depois, inúmeros trabalhos sobre as diferentes aplicações deste método na resolução de problemas químicos foram publicados.

Neste método, as amostras são projetadas num novo sistema de eixos (chamados de componentes principais ou fatores) de dimensão menor, reduzindo assim a dimensionalidade do espaço do conjunto dos dados. Com isto, as informações mais importantes e relevantes se tornam mais óbvias. Estas componentes são geradas a partir da combinação linear das n -variáveis originais e são ortogonais entre si. Elas são construídas em ordem decrescente da quantidade de variância que descrevem, o que significa que a primeira componente principal descreve a direção da maior variação dos dados, a segunda componente principal é ortogonal à primeira e descreve o máximo de variância restante, e assim sucessivamente para as componentes seguintes^{23,24}.

Na PCA, a matriz original dos dados \mathbf{X} é decomposta como descrito na equação (1), em que \mathbf{T} é chamada matriz dos escores e \mathbf{L} é conhecida como a matriz dos pesos.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{L}^T \quad (1)$$

Os escores representam a projeção das amostras no novo sistema de coordenadas, e os pesos são os coeficientes que medem a importância de cada variável original em cada componente principal (PC, do termo em inglês, *Principal Component*), ou seja, o peso que cada variável tem naquela combinação linear. Estes pesos nada mais são do que o cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original, e portanto seu valor estará sempre entre 1 e -1. Quanto mais próximo de ± 1 , maior a influência que uma determinada variável tem na descrição desta componente principal *i.e.*, quanto mais próximo de zero este coeficiente estiver, menor a sua influência. Através da análise dos pesos pode-se saber por exemplo, que variáveis mais contribuem para a descrição de cada conjunto de amostras²²⁻²⁵.

A utilização de gráficos para visualizar os escores e pesos irá revelar agrupamentos, tendências das amostras analisadas, e a ocorrência de amostras atípicas, que poderiam ser de difícil visualização no caso das variáveis originais. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos que detalham os fundamentos algébricos da análise de componentes principais²¹⁻²⁵.

Apresentação dos dados

A matriz de dados $X (m,n)$ descrita da Tabela 1 é constituída por $m = 82$ amostras de sedimento, coletadas ao longo de três profundidades nas duas baías estudadas, e $n = 10$ variáveis caracterizadas pelos teores de 10 tipos HPAs analisados pelos autores da literatura, descritos em ng/g do peso seco do sedimento (ppb)¹⁵.

Análise dos dados

Os teores de HPA no sedimento seco oscilam entre 0 e 400 ppb, exceto para as variáveis Pyro, Petro e TPAH, sendo que alguns destes teores são extremamente altos, da ordem de 1200 ppb. Devido à discrepância entre estes valores optou-se pelo *preprocessamento autoescalado*, que coloca os valores numa escala equivalente, minimizando o risco de ocultar informações por causa da variação da grandeza dos resultados. Os programas computacionais *Pirouette Multivariate Data Analysis* versão 3.02²⁶ e *MatLab* versão 5.0²⁷ foram utilizados para a análise dos dados. Numa primeira etapa, designada como Tratamento 1, a matriz de dados foi dividida em duas classes caracterizadas pelas duas baías estudadas: *Bay of Isles* (BOI) e *Drier Bay* (DB), com o intuito de observar a distribuição de HPAs ao longo das duas baías. Numa segunda etapa, cada uma destas duas classes foi analisada separadamente com o objetivo de comparar a discriminação das três profundidades amostradas para cada baía separadamente, a partir dos teores de HPAs. Estas novas análises foram denominadas tratamento 2A para BOI e tratamento 2B para DB.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O petróleo e seus derivados contêm uma complexa mistura de milhares de compostos orgânicos, entre eles os HPAs. O estudo do impacto ambiental destes compostos em ambientes contaminados por descarga de petróleo ou derivados não é tarefa simples, pois eles podem ser introduzidos no ambiente através de outras fontes, como por exemplo

descargas industriais e urbanas, deposição atmosférica e processos diagenéticos naturais etc.^{15,19}.

Em PWS existem inúmeras fontes de HPAs de origem tanto natural quanto antrópicas, e os compostos identificados podem ser agrupados em três tipos: biogênicos, petrogênicos e pirogênicos. Os HPAs biogênicos são aqueles gerados por processos biológicos ou nos estágios iniciais da diagênese em sedimentos marinhos recentes. As fontes biológicas são as plantas terrestres, fitoplânctons, animais, bactérias, macroalgas e microalgas^{28,29}; os HPAs petrogênicos são aqueles relacionados ao petróleo e seus derivados; e os HPAs pirogênicos são aqueles gerados nos processos a altas temperaturas, ou pela combustão de combustíveis fósseis (carvão ou óleo) e materiais orgânicos recentes como a madeira³⁰.

Dois tipos de HPAs de origem pirogênica têm sido documentados no sedimento benthico de PWS: um deles está presente em pequenas quantidades e distribui-se uniformemente ao longo de todo o sedimento, sendo atribuído à contaminação por deposição atmosférica; e um outro, em maior concentração, localizado nas áreas com histórico de atividade humana e que podem ter origem na queima de combustíveis como madeira, carvão e óleo²⁹. As maiores fontes antrópicas de pirogênicos encontram-se localizadas em *Drier Bay*, no lado oeste de PWS, onde até a década de 40 existiam fábricas de conserva e vilarejos com intensa atividade de pesca e mineração. Atualmente estas instalações estão em ruínas, mas os resíduos da queima de carvão e óleo remanescentes das antigas máquinas escoaram para o mar, introduzindo considerável carga de pirogênicos nos sedimentos^{6,15}.

Depósitos naturais de óleo e carvão têm sido identificados ao longo da costa do *Golfo do Alasca*. Os produtos destes depósitos aderem aos sedimentos terrestres e marinhos da região, que são transportados pela *Corrente Costeira do Alasca* até PWS, e constituem as maiores contribuições para o perfil de HPAs petrogênicos e pirogênicos²⁸⁻³⁰.

A maior fonte antrópica de HPAs é o óleo derramado do *Exxon Valdez*, proveniente dos depósitos de petróleo localizados em *Alaska North Slope (ANS)*, e que tem origem num período geológico mais recente que o óleo naturalmente presente nos sedimentos de PWS^{15,28,31,32}. Este tipo de óleo contém uma mistura de compostos alifáticos dominada por uma série homóloga de *n*-alcanos que diminuem em concentração relativa à medida que se aumenta o peso molecular e variam em número de átomos de carbono de *n*-C-11 até *n*-C-40, e em geral apresentam um alto teor de dibenzotiofeno alquilado²². Ao contrário do óleo do *Exxon Valdez*, o óleo naturalmente presente no sedimento da região de PWS apresenta baixos teores de dibenzotiofeno alquilado.

Neste trabalho, PCA foi utilizada no intuito de analisar a contribuição de diversas fontes na contaminação do sedimento das duas baías.

Tratamento 1: Análise de Componentes Principais das Duas Baías

Durante a análise dos dados, três itens são levados em consideração: o número de componentes principais (ou fatores) necessários à descrição do sistema, o quanto da variância total dos dados cada componente é capaz de descrever, e a ocorrência de amostras atípicas. No geral, um número pequeno de PCs contém praticamente toda a informação do conjunto original de dados, e a quantidade de informação que cada PC descreve é indicada pela porcentagem de variância. Amostras atípicas são amostras que apresentam comportamento diferente do restante do conjunto, e sua presença poderá deformar e dificultar a análise. Na maioria dos casos estas amostras devem ser excluídas, no entanto, é necessário ter em mente que elas relacionam-se a algum fenômeno, e portanto contribuem para o entendimento do caso. Sendo assim, o comportamento atípico destas amostras deve ser analisado caso a caso, e se necessário, elas devem ser excluídas do conjunto.

Análise de Escores e Pesos: Discriminação das Duas Baías

Uma análise prévia dos dados estudados revelou quatro amostras atípicas: as amostra 1 (F011 em BOI), 45 (F071 em DB) e 48 (R031 em DB). Nesta análise, 4 componentes principais descreveram juntas 96,81% da variância total dos dados.

A amostra 1 (F011) foi coletada numa região de BOI onde existe uma depressão que atua como área de deposição de matéria orgânica, e apresentou alto teor de perileno (480 ppb), descrito pela variável Per. Este composto se forma na etapa da diagênese em processos biológicos, e costuma estar presente onde há acúmulo de matéria orgânica²⁹.

As amostras 45 (F071) e 48 (R031), pertencem à área mais superficial de *Drier Bay*, e apresentaram os maiores teores de Pyro (843 e 939 ppb) e de TPAH (1364 e 1497 ppb). Estes pontos de amostragem situam-se perto das ruínas de antigas fábricas de conserva¹⁵. Estas amostras foram excluídas do conjunto de dados para não deformar a análise.

Uma nova análise após a exclusão das amostras descritas acima permitiu descrever 91,55% da variância total dos dados com apenas 3 componentes principais. A porcentagem de variância que cada componente descreve está detalhada no gráfico dos escores (Figura 2). Esta nova análise revelou que a discriminação das duas baías está relacionada à segunda componente principal (PC2), como pode ser visto

no gráfico dos escores (Figura 2), onde as amostras de BOI apresentaram valores positivos e as amostras de DB apresentaram valores negativos. As variáveis que conduzem a esta separação estão associadas portanto a esta componente, e podem ser facilmente identificadas pela análise da Tabela 2. As variáveis C13D, C14C e D2/P2, com alto peso positivo na PC2 estão associadas às amostras pertencentes à classe BOI, que apresentaram alta concentração destes compostos; por sua vez, a variável Pyro possui um alto peso negativo na mesma componente, e está associada às amostras pertencentes à classe DB, com alta concentração de compostos pirogênicos.

A variável D2/P2, associada à contaminação pelo óleo *Exxon*, fornece a razão entre os teores dos alquil-HPAs C2-dibenzotiofeno e C2-fenantreno, dois tipos de compostos que possuem velocidades de degradação por intemperismo similares. Esta razão tende a se manter constante com o tempo, e costuma ser utilizada em estudos de derramamento de óleo no meio ambiente³⁰. Um estudo publicado em 1997 por Burns *et al.*⁶ mostrou as seguintes razões D2/P2: 0,14 em amostras coletadas em camadas bem abaixo da superfície do sedimento e de períodos anteriores ao derramamento; 0,15 e 0,23 na região não costeira de *Yakataga* (região não atingida) e *Chalmers* (região próxima às áreas atingidas); e valores de 0,88 até 1,26 em amostras do óleo *Exxon Valdez* recém extraído e após degradação por intemperismo nos mais variados graus. Outros estudos da literatura confirmaram valores baixos da razão D2/P2 para amostras não contaminadas^{30,31}.

A variável C13D é a soma de todos os alquil-HPAs (C1-C3)-dibenzotiofenos e inclui o teor de C2-dibenzotiofeno, que é o numerador responsável pela variação na razão D2/P2. A variável C14C é a soma de todos os alquil-HPAs (C1-C4)-crisenos, e está relacionada à degradação por intemperismo sofrida pelo óleo do *Exxon*⁶.

A variável Pyro está associada à *Drier Bay*, e representa os HPAs derivados de combustão, cuja existência em sedimento geralmente está associada à proximidade dos pontos de coleta com regiões de habitações humanas⁶. Na parte noroeste desta baía existem ruínas de uma vila onde existiam atividades de pesca, mineração e algumas fábricas de enlatados até a década de 40, e na parte nordeste existem ruínas de uma vila⁶. Apesar destas instalações estarem em ruínas, os resíduos da queima de carvão e óleo remanescentes das máquinas escoaram para o mar, introduzindo considerável carga de HPAs de origem pirogênica nos sedimentos¹⁵.

Na verdade, os HPAs de origem pirogênica foram encontrados nos sedimentos provenientes das duas baías, mas em DB o seu teor é maior devido às atividades humanas naquele local. Portanto, o peso da variável

Pyro (-0,460) tem uma considerável contribuição na PC2, mas não é da mesma ordem de grandeza que o peso da variável D2/P2 (0,702) e que está associada somente à BOI. As variáveis TPAH e C14N, referentes ao teor total de HPAs e dos isômeros dos naftalenos, apresentaram uma pequena contribuição na PC2 (-0,167 e -0,112 respectivamente), e os valores negativos dos pesos indicam que estas duas variáveis estão associadas à região de *Drier Bay*.

As variáveis Petro, C14P, Per, e C2P apresentaram baixos pesos na PC2, e interferem pouco na diferenciação das duas baías (Tabela 2). Todas estas variáveis, exceto a variável Per, apresentaram valores acima de 0,3 na PC1. Elas contribuem para alguma informação importante para o modelo, que é descrita por esta componente, mas que não está sendo considerada no momento*.

Tratamento 2: A distribuição dos HPAs ao longo das três profundidades em cada baía

A segunda parte do estudo buscou traçar o perfil de hidrocarbonetos de cada baía separadamente e ao longo das três profundidades amostradas. Estes estudos foram designados por 2A para *Bay of Isles* e 2B para *Drier Bay*. Nesta etapa, a variável Per foi excluída do tratamento por ter apresentado pouca influência na separação das amostras na análise anterior.

Tratamento 2A: Análise de Componentes Principais em Bay of Isles

Nesta análise, duas componentes principais são suficientes para descrever 95,39% da informação total dos dados. O gráfico dos escores revela que a primeira componente principal descreve a discriminação das amostras de diferentes profundidades (Figura 3). Neste gráfico, as amostras da profundidade 1 (0-50m) apresentam valores negativos, e estão associadas à razão de D2/P2, que tem peso negativo (-0,201) nesta componente (Tabela 3). As amostras das profundidades 2 (50-100m) e 3 (100-150m) são mais similares em composição química, e localizam-se na região positiva do gráfico dos escores. Estas amostras estão associadas às variáveis C14N, C14P, C13D, C14C, Pyro, TPAH, Petro e C2P, que apresentaram pesos positivos na PC1 (Tabela 3).

* De fato, a primeira componente principal está relacionada às profundidades em que foi feita a amostragem, como será apresentado posteriormente nos tratamentos 2A e 2B.

A PC2 discrimina as amostras F021, R041, R091 e R141 da primeira profundidade, que apresentam significativo peso positivo para as variáveis D2/P2 e C13D. Isto indica que estas amostras apresentam teores mais altos destas variáveis do que as outras amostras da sua classe. Na Tabela 1 é possível observar que as razões D2/P2 no sedimento das amostras da classe BOI variam de 0,23 a 0,62, e que para estas 4 amostras esta razão é bem mais alta (0,67, 0,73, 0,80 e 0,68 respectivamente).

Tratamento 2B: Análise de Componentes Principais de Drier Bay

Para esta análise foram necessárias 3 componentes principais para descrever 96,42% da variância total dos dados. No gráfico dos escores, existe uma tendência no agrupamento das amostras de acordo com a profundidade ao longo da primeira componente principal, mas não há uma separação clara entre as três classes (Figuras 4). As amostras da superfície formam um agrupamento mais compacto em comparação com a outra baía, além de uma mistura maior entre as classes. Isto indica uma maior similaridade entre estas amostras. A baía em questão não foi muito contaminada pelo derramamento, então as três profundidades possuem um perfil relativamente parecido. Diferente do caso anterior, em que a região mais contaminada pelo derramamento, no caso os sedimentos marinhos mais próximos à costa de *Bay of Isles*, apresentam um perfil extremamente diferenciado das outras regiões.

Na PC1, todas as variáveis apresentaram valores positivos de peso, o que demonstra a homogeneidade das amostras nesta componente, em relação aos teores dos compostos analisados (Tabela 3). A variável Pyro, que descreve os HPAs de origem pirogênica, apresentou alta contribuição na PC2, e é responsável pelo comportamento diferenciado das amostras F041, R081, R091 e R032. Com exceção da última, estes pontos de coleta localizam-se na região mais costeira de Drier Bay, que apresentaram altos teores de HPAs de origem pirogênica (Tabela 1).

A Região Sublitoral das duas Baías

Após o acidente, o óleo do petroleiro *Exxon Valdez* misturou-se à água e foi arrastado até a costa pela ação das correntes marítimas, depositando-se no sedimento¹⁵. Isto explica o perfil diferenciado das amostras da classe 1 em *Bay of Isles*, e a homogeneidade entre as amostras das classes 2 e 3. Como o óleo teria se depositado na região mais costeira de *Bay of Isles*, a razão D2/P2 encontrada para as amostras coletadas nesta região também é maior. Em *Drier Bay*, a contaminação pelo óleo, caracterizada

pela variável D2/P2 é menor, e por este motivo as amostras desta classe aparecem mais misturadas às amostras da classe adjacente.

CONCLUSÃO

A identificação das contribuições relativas de diversas fontes de contaminação tem sido um dos desafios na análise de áreas contaminadas por HPAs, devido às inúmeras vias de aporte deste tipo de contaminante no ambiente. Outro desafio é estimar o perfil de distribuição destes hidrocarbonetos ao longo da região afetada, pois em geral isto depende das propriedades moleculares de cada composto que vão interferir nos processos de adsorção no solo ou sedimento, e também das diferentes velocidades de degradação.

Em geral isto pode ser feito pela comparação dos teores de hidrocarbonetos um a um, ou pelo emprego de estatística univariada, o que pode ser um trabalho que além de demorado e muito suscetível ao erro humano, tem suas limitações. Uma delas é a dificuldade em se detectar as correlações entre os teores dos analitos. Este trabalho oferece uma alternativa para a identificação destas contaminações e do perfil de distribuição dos contaminantes, por meio da utilização de uma técnica de estatística multivariada: a análise de componentes principais (PCA). Com este método, é possível ter uma visão geral do conjunto de dados e de todas as correlações possíveis entre as variáveis, sempre de uma forma global, inteira, e portanto, muito mais completa.

Isto pode ser visto, por exemplo, na identificação das variáveis que contribuem para a caracterização de cada uma das duas baías. Através da observação do gráfico dos escores e dos pesos, foi possível visualizar rapidamente que, apesar de haver a presença de todos estes hidrocarbonetos ao longo das duas baías, o perfil de distribuição dos teores destes compostos é muito diferenciado para cada região, e em cada profundidade.

AGRADECIMENTOS

As autoras gostariam de agradecer à CAPES, FAPESP e ao FAEP pelo suporte recebido.

REFERÊNCIAS

1. WOLD; S.; ALBANO, C.; DUNN III, W. J.; EDLUND, U.; ESBENSEN, K.; GELADI, P.; HELBERG, S.; JOHANSSON, E.; OINDBERG, W. & SJÖSTRÖM, M. in *Chemometrics, Mathematics and*

- Statistics in Chemistry*, Kowalski, B. R. Ed.; NATO ASI Series; Cosenza, Italy, p. 12, 1983.
2. MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L.; *Chemometrics: A Textbook*, Elsevier; Amsterdam, 1988.
 3. MARTÍN, M. J.; PABLOS, F.; GONZÁLEZ, A. G.; *Anal. Chim. Acta*, **358**, p. 177, 1998.
 4. FERREIRA, M. M. C.; MORGANO, M. A.; DE QUEIROZ, S. C. D.; MANTOVANI, D. M. B., *Food Chem.*, **69**, p. 259, 2000.
 5. CARDOSO D. R.; ANDRADE-SOBRINHO L. G.; LEITE-NETO A. F.; RECHE R. V.; ISIQUE W. D.; FERREIRA M. M. C.; LIMA-NETO B. S.; FRANCO D. W.; *J. Agr. Food Chem.*, **52**, p. 3429, 2004.
 6. BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J.; BENCE, A. E.; PAGE, D. S.; PARKER, K. R., *Environ. Toxicol. and Chem.*, **16**, p. 1119, 1997.
 7. SALAU, J. S. I.; TAULER, R.; BAYONA, J. M.; TOLOSA, I.; *Environ. Sci. Technol.*, **31**, p. 3482, 1997.
 8. FERREIRA, M. M. C.; FARIA, C. G.; PAES, E. T.; *Chemometr. Intell. Lab.*, **47**, p. 289, 1999.
 9. RIBEIRO F. A. L., FERREIRA, M. M. C., *J. Mol. Struc. -Theochem*, **663**, p. 109, 2003.
 10. RIBEIRO F. A. L., FERREIRA, M. M. C., *J. Mol. Struc. -Theochem*, **719**, p. 191, 2005.
 11. GURDEN S. P.; MONTEIRO V. F.; LONGO E.; FERREIRA, M. M. C., *J. Microsc. -Oxford*, **215**, p. 13, 2004.
 12. WELDSCHOLTE, C. M.; KROONENBERG, P. M.; ANTONIDES, G.; *J Econ Psychol*, **19**, p. 321, 1998.
 13. TAYLOR, S. & COX, B. J.; *Behav. Res. Th.*, **36**, p. 37, 1998.
 14. BARRATT, E. S.; STANDFORD, M. S.; DOWDY, L.; LIEBMAN, M. J.; KENT, T. A.; *Psychiat. Res.*, **86**, p. 163, 1999.
 15. BOEHM, P. D.; PAGE, D. S.; GILFILLAN, E. S.; BENCE, A. E.; BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J.; *Environ. Sci. Technol.*, **32**, p. 567, 1998.
 16. PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.; *Quím. Nova*, **23**, p. 765, 2000.
 17. LEHNER, A. F.; HORN, J.; FLESHER, J. W.; *J. Mol. Struct.*, **366**, p. 203, 1996.
 18. Site oficial sobre o derramamento de óleo, organizado pelo *Exxon Valdez Oil Spill Trustee Council*. <http://www.oilspill.state.ak.us>, consultado em 24/02/2005.
 19. SCHNOOR, J.; *Environ. Sci. Technol.*, **25**, p. 14, 1991.

20. KELSO, D. D. & KENDZIOREK, M.; *Environ. Sci. Technol.*, 25, p. 16, 1991.
21. MALINOWSKI, E. R.; *Factor Analysis in Chemistry*, 2th. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
22. WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P.; *Chemometr. Intell. Lab.*, 2, p. 37, 1987.
23. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O.; *Quím. Nova*, 22, p. 724, 1999.
24. BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; *Chemometrics: A Practical Guide*; Wiley-Interscience Publication; New York, 1998.
25. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R.; *Anal. Chim. Acta*, 185, p. 1, 1986.
26. Pirouette Multivariate Data Analysis for IBM PC Systems, Versão 3.02, Infometrix, Seattle, WA, 1990-2001.
27. MATLAB[®] for Windows, versão 5.0, MathWorks Inc., 1995.
28. SHORT, J. W.; HEINTZ, R. A.; *Environ. Sci. Technol.*, 31, p. 2375, 1997.
29. WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S.; *J. Chromatogr. A*, 843, p. 369, 1999.
30. PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; BURNS W. A.; MANKIEWICZ, P. J.; *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, p. 1266, 1996.
31. SHORT, J. W.; KVENVOLDEN, K. A.; CARLSON, P. R.; HOSTETTLER, F. D.; ROSENBAUER, R. J.; WRIGHT, B. A.; *Environ. Sci. Technol.*, 33, p. 34, 1999.
32. HOSTETTLER, F. D. & KVENVOLDEN, K. A.; *Org. Geochem.*, 21, p. 927, 1994.

LEGENDA DAS FIGURAS

FIGURA 1: (a) Golfo do Alasca, mostrando Prince Willian Sound no detalhe e (b) Knight Island com a localização de Bay of Isles (BOI) e Drier Bay (DB).

FIGURA 2: Gráficos dos escores em (a) PC1 e PC2, (B) PC1 e PC3 e (C) PC2 e PC3, para o tratamento 1, após a retirada das amostras 1, 13, 45 e 48.

FIGURA 3: Gráficos dos escores para o tratamento 2A (Bay of Isles).

FIGURA 4: Gráficos dos escores em (a) PC1 e PC2, (b) PC1 e PC3 e (c) PC2 e PC3, para o tratamento 2B (Drier Bay).

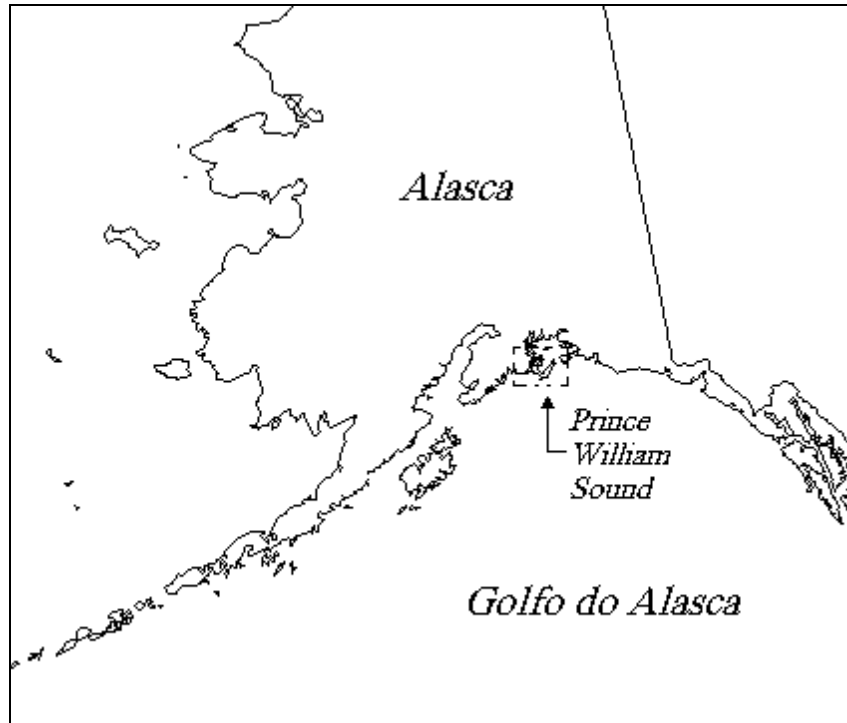


FIGURA 1A

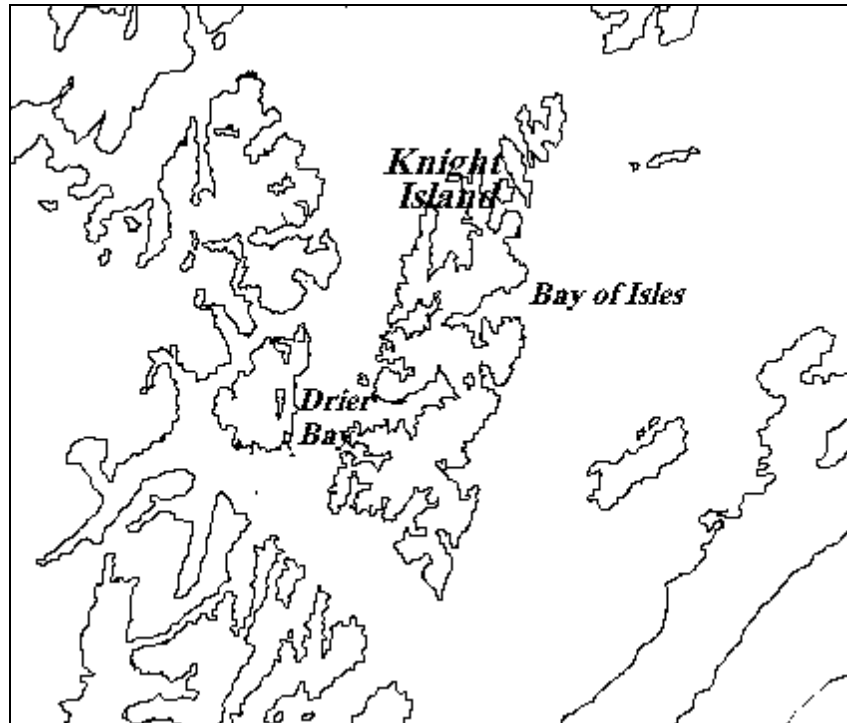


FIGURA 1B

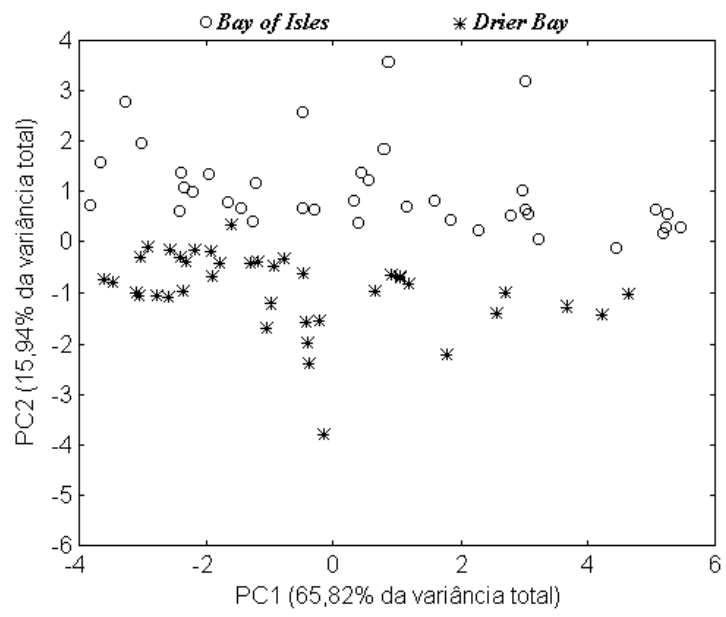


FIGURA 2A

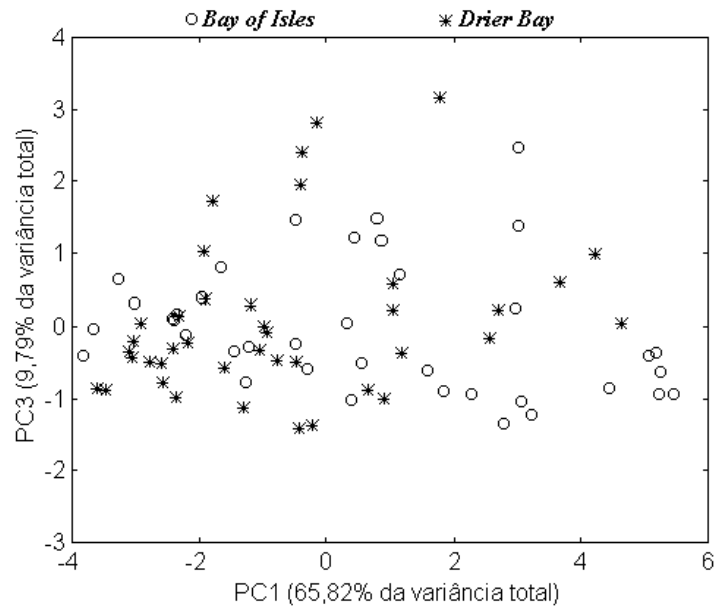


FIGURA 2B

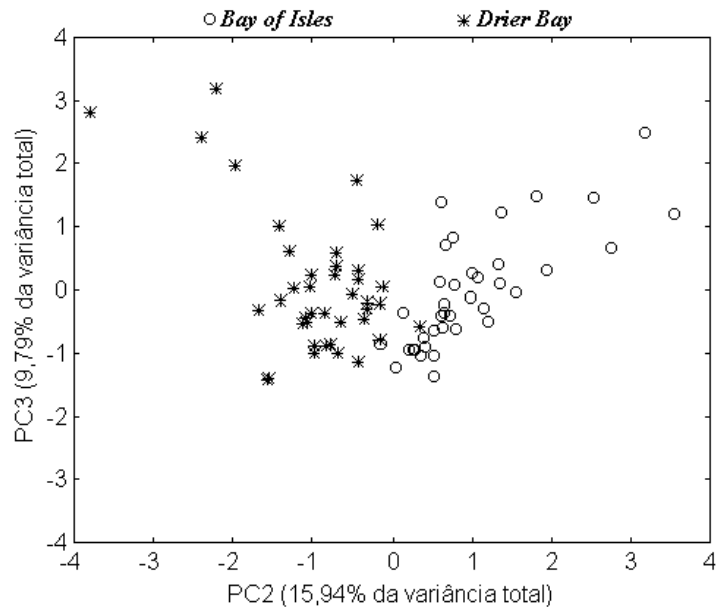


FIGURA 2C

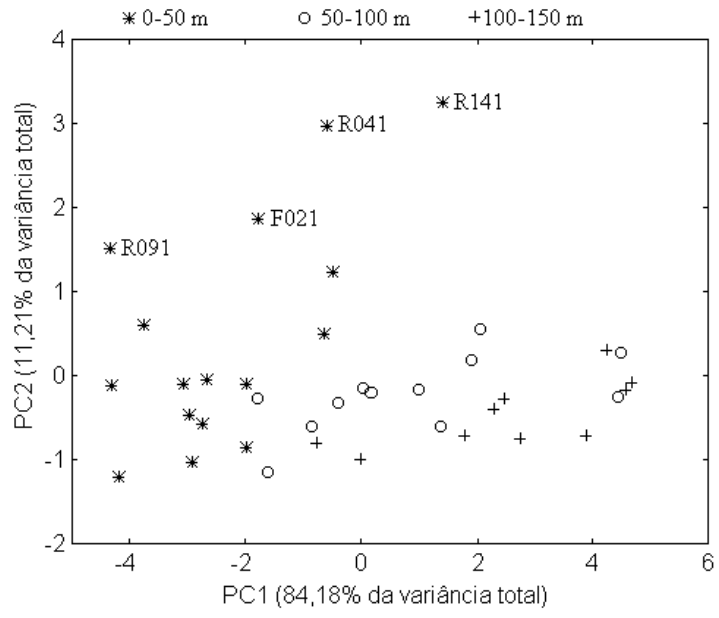


FIGURA 3

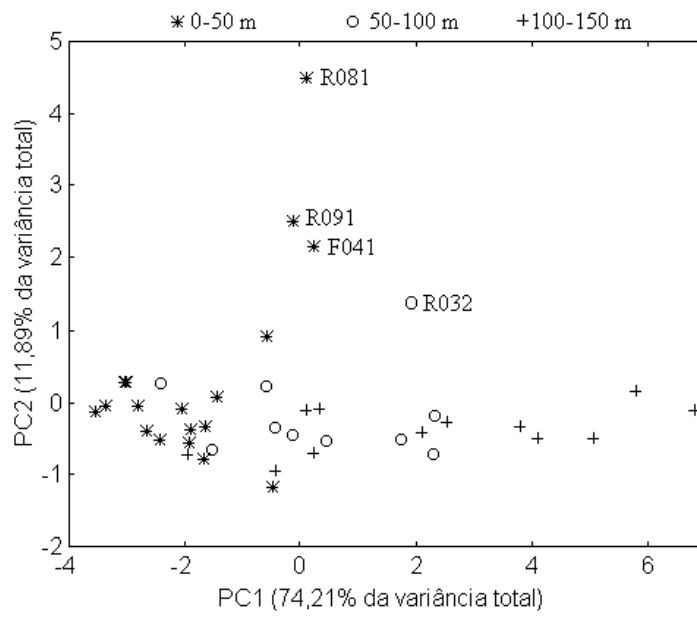


Figure 4A

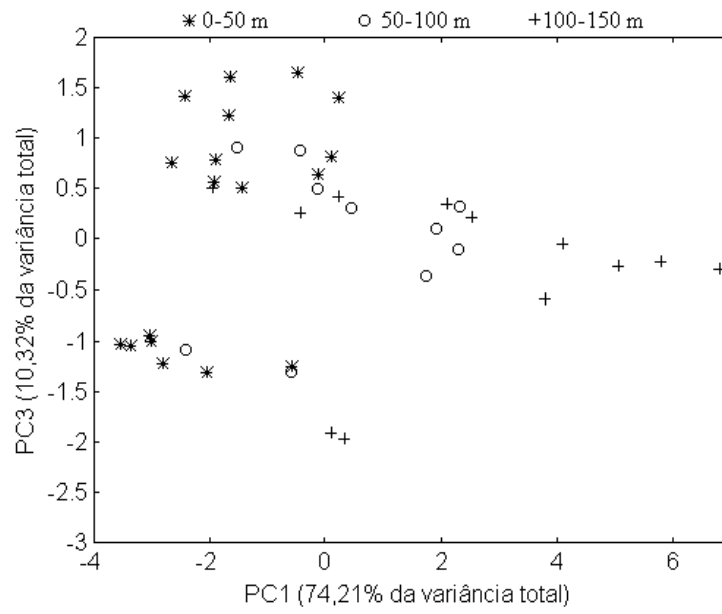


FIGURA 4B

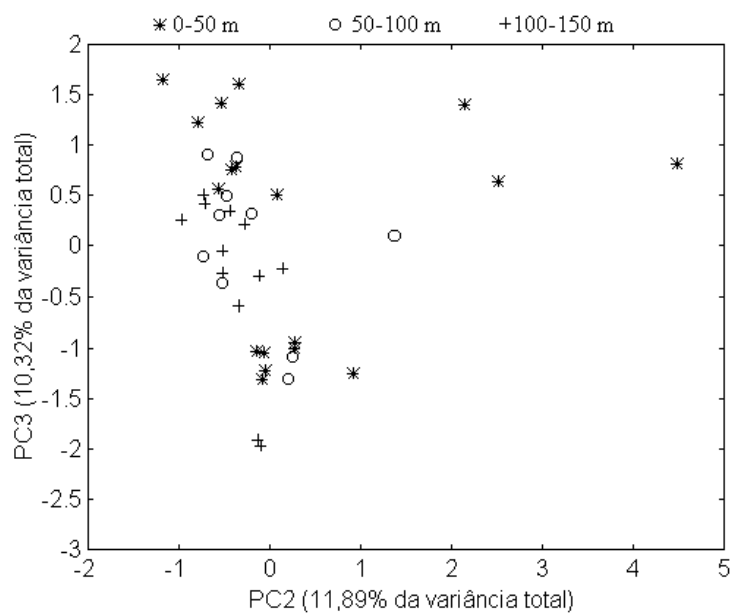


Figura 4C

Tabela 1

Teores de cada grupo de HPA's nos sedimentos para Bay of Isles (BOI) e Drier Bay (DB), em ng/g do peso seco do sedimento (ppb).

	Estação ^(a)	C14N ^(b)	C14P ^(c)	C13D ^(d)	C14C ^(e)	Per ^(f)	Pyro ^(g)	TPAH ^(h)	Petro ⁽ⁱ⁾	D2/P2 ^(j)	C2P ^(k)	Baia	Profundidade (m)
1	F011	47	38	0	7	480	52	673	140	0	22	BOI	0-50
2	F021	32	53	32	29	57	38	273	178	0,67	18	BOI	0-50
3	F031	31	38	12	17	29	91	248	128	0,46	11	BOI	0-50
4	R011	18	24	10	23	24	20	144	100	0,39	8	BOI	0-50
5	R021	52	65	25	53	72	52	381	257	0,44	22	BOI	0-50
6	R031	16	32	13	28	29	26	171	117	0,44	11	BOI	0-50
7	R041	35	72	43	76	46	38	346	262	0,73	22	BOI	0-50
8	R051	25	31	11	21	16	24	151	111	0,37	10	BOI	0-50
9	R061	56	42	12	21	20	30	237	187	0,33	15	BOI	0-50
10	R071	19	25	7	20	28	22	141	91	0,31	9	BOI	0-50
11	R081	23	29	11	15	16	21	135	98	0,47	9	BOI	0-50
12	R091	8	10	7	10	8	7	54	39	0,8	3	BOI	0-50
13 ^(l)	R101	0	0	0	0	5	2	9	3	-	0	BOI	0-50
14	R111	9	18	9	8	7	20	83	56	0,62	6	BOI	0-50
15	R121	4	7	3	4	1	4	28	23	0,53	2	BOI	0-50
16	R131	43	74	38	37	77	50	394	267	0,5	28	BOI	0-50
17	R141	51	102	54	96	98	86	568	385	0,68	28	BOI	0-50
18	R151	3	4	1	2	1	4	20	15	0,34	2	BOI	0-50
19	F042	177	170	46	81	50	121	802	631	0,28	58	BOI	50-100
20	F052	128	119	41	58	59	91	605	455	0,37	38	BOI	50-100
21	R012	50	63	17	46	20	63	312	230	0,3	20	BOI	50-100
22	R022	118	106	24	65	22	79	511	409	0,26	35	BOI	50-100
23	R032	101	106	30	53	26	70	469	374	0,31	35	BOI	50-100
24	R042	89	87	28	62	30	71	41	339	0,32	29	BOI	50-100
25	R052	37	50	19	33	15	32	226	179	0,36	16	BOI	50-100
26	R062	89	117	33	75	100	93	614	421	0,31	39	BOI	50-100
27	R072	72	72	22	45	41	53	386	292	0,33	24	BOI	50-100
28	R082	80	82	25	48	70	61	448	318	0,33	30	BOI	50-100
29	R092	60	53	12	25	9	39	243	195	0,27	18	BOI	50-100
30	R102	161	172	34	105	62	124	802	615	0,22	55	BOI	50-100
31	R013	151	173	43	90	55	115	770	600	0,28	58	BOI	100-150
32	R023	171	159	28	88	45	119	750	585	0,21	53	BOI	100-150
33	R033	132	120	28	53	28	82	546	436	0,24	41	BOI	100-150
34	R043	134	135	34	66	26	85	599	487	0,26	47	BOI	100-150

	Estação ^(a)	C14N ^(b)	C14P ^(c)	C13D ^(d)	C14C ^(e)	Per ^(f)	Pyro ^(g)	TPAH ^(h)	Petro ⁽ⁱ⁾	D2/P2 ^(j)	C2P ^(k)	Baía	Profundidade (m)
35	R053	94	80	19	45	13	55	378	310	0,24	29	BOI	100-150
36	R063	179	175	38	93	44	120	803	639	0,24	58	BOI	100-150
37	R073	147	130	30	68	14	84	587	489	0,27	41	BOI	100-150
38	R083	67	63	17	48	19	43	330	267	0,27	20	BOI	100-150
39	R093	202	175	41	83	49	115	828	664	0,26	58	BOI	100-150
40	R103	159	141	29	61	25	99	634	510	0,23	47	BOI	100-150
41	F021	22	29	5	8	85	73	249	92	0,25	10	DB	0-50
42	F041	28	52	7	22	41	293	510	176	0,19	16	DB	0-50
43	F051	10	7	0	3	12	6	43	25	0	4	DB	0-50
44	F061	31	32	5	8	74	29	205	102	0,23	11	DB	0-50
45	F071	48	112	10	82	120	843	1364	401	0,13	35	DB	0-50
46	R011	57	50	3	21	24	124	340	192	0	20	DB	0-50
47	R021	32	31	3	9	25	33	161	102	0,17	11	DB	0-50
48	R031	46	126	17	70	130	939	1497	429	0,2	35	DB	0-50
49	R041	40	36	2	10	16	27	159	116	0	13	DB	0-50
50	R051	16	17	2	5	19	39	114	56	0,17	6	DB	0-50
51	R061	11	15	1	8	23	42	112	47	0	4	DB	0-50
52	R071	27	35	4	16	39	82	231	110	0,15	13	DB	0-50
53	R081	25	53	3	15	27	477	656	152	0,09	13	DB	0-50
54	R091	30	46	3	25	66	289	514	160	0,12	15	DB	0-50
55	R101	11	12	0	4	10	14	58	34	0	5	DB	0-50
56	R111	14	18	0	6	21	45	115	49	0	6	DB	0-50
57	R121	17	17	3	5	21	49	129	60	0,23	6	DB	0-50
58	R131	26	32	4	8	34	53	182	94	0,18	10	DB	0-50
59	R141	29	24	0	3	31	23	123	69	0	10	DB	0-50
60	R151	51	49	8	17	15	32	218	171	0,29	18	DB	0-50
61	R012	37	33	6	10	25	40	187	122	0,2	11	DB	50-100
62	R022	63	59	8	18	38	66	308	204	0,18	19	DB	50-100
63	R032	77	89	10	27	140	222	644	282	0,13	32	DB	50-100
64	R042	46	60	7	20	53	64	294	177	0	21	DB	50-100
65	R052	116	101	10	17	28	89	453	336	0,15	35	DB	50-100
66	R062	47	49	8	19	43	74	288	171	0,2	17	DB	50-100
67	R072	124	97	15	23	23	87	466	355	0,17	35	DB	50-100
68	R082	89	97	15	35	54	112	495	329	0,18	32	DB	50-100
69	R092	26	27	2	9	21	52	160	87	0	9	DB	50-100
70	R102	85	70	9	15	28	77	349	244	0,18	25	DB	50-100
71	F013	91	52	8	4	9	44	264	210	0,18	20	DB	100-150
72	F033	115	83	3	13	23	61	375	291	0	28	DB	100-150

	Estação ^(a)	C14N ^(b)	C14P ^(c)	C13D ^(d)	C14C ^(e)	Per ^(f)	Pyro ^(g)	TPAH ^(h)	Petro ⁽ⁱ⁾	D2/P2 ^(j)	C2P ^(k)	Baía	Profundidade (m)
73	R013	171	170	25	65	72	166	815	577	0,18	55	DB	100-150
74	R023	152	156	20	52	100	177	800	524	0,18	55	DB	100-150
75	R033	69	66	11	18	29	56	304	219	0,18	22	DB	100-150
76	R043	160	134	16	24	62	134	647	451	0,15	43	DB	100-150
77	R053	164	147	24	28	92	148	736	496	0,18	52	DB	100-150
78	R063	116	73	4	8	18	67	357	272	0	28	DB	100-150
79	R073	112	102	13	30	36	119	516	361	0,19	35	DB	100-150
80	R083	143	132	19	32	73	124	645	448	0,19	44	DB	100-150
81	R093	34	30	3	9	10	20	136	106	0,17	12	DB	100-150
82	R103	96	93	14	31	74	94	482	314	0,19	32	DB	100-150

(a) no nome dos pontos de amostragem, F significa *pontos fixos* e R significa *pontos aleatórios*; dados extraídos do trabalho de Boehm *et al.*¹⁵; (b) C14N = soma dos isômeros do C1-C4 naftaleno; (c) C14P = soma dos isômeros do C1-C4 fenantreno; (d) C13D = soma dos isômeros do C1-C3 dibenzotiofeno; (e) C14C = soma dos isômeros do C1-C4 criseno; (f) Per = teor de perileno; (g) Pyro (pirogênicos) = soma dos HPAs de origem pirogênica contendo de 3 a 5 anéis; (h) TPAH = total de HPAs; (i) Petro (petrogênicos) = teor de HPAs de origem petrogênica menos o total de HPAs e os teores de perileno e pirogênicos (Petro = Petro - (TPAH + Per + Pyro)); (j) D2/P2 = razão entre C2 dibenzotiofenos/C2 fenantrenos; (k) C2P = soma dos isômeros do C2 fenantreno; (l) a amostra 13 foi retirada da análise por apresentar valor faltante para a variável 9.

Tabela 2

Peso de cada variável nas três primeiras componentes principais para o tratamento 1

Variável	PC1	PC2	PC3
C14N	0,355	-0,112	-0,333
C14P	0,384	-0,037	-0,135
C13D	0,319	0,409	0,061
C14C	0,338	0,270	-0,012
Per	0,217	-0,089	0,665
Pyro	0,177	-0,460	0,495
TPAH	0,372	-0,1667	0,115
Petro	0,384	0,005	-0,167
D2/P2	0,0187	0,702	0,335
C2P	0,380	-0,055	-0,164

Tabela 3

Peso de cada variável nas componentes principais para os tratamentos 2A e 2B

Variável	Tratamento 2A (Bay of Isles)		Tratamento 2B (Drier Bay)		
	CP1	CP2	CP1	CP2	CP3
C14N	0,348	-0,191	0,356	-0,222	-0,235
C14P	0,362	0,003	0,383	-0,061	-0,120
C13D	0,297	0,516	0,367	-0,198	0,115
C14C	0,337	0,218	0,347	0,107	0,037
Pyro	0,348	-0,004	0,172	0,834	0,219
TPAH	0,352	0,051	0,364	0,313	0,034
Petro	0,362	-0,010	0,382	-0,091	-0,124
D2/P2	-0,201	0,804	0,142	-0,288	0,910
C2P	0,360	-0,034	0,379	-0,111	-0,152