

Capítulo 4

Fundamentação Teórica

Neste capítulo será feito um pequeno resumo sobre as informações que podem ser obtidas a partir da determinação de hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos aromáticos e de biomarcadores (hopanos e esteranos).

4.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

O petróleo, além de outras classes de compostos, é formado basicamente por dois tipos de hidrocarbonetos: os alifáticos e os aromáticos.

Além da origem petrogênica, os hidrocarbonetos alifáticos podem ser sintetizados por organismos marinhos e terrestres, sendo as principais fontes biogênicas representadas pelas plantas terrestres, o fitoplâncton e as bactérias.

Os aportes continentais naturais de hidrocarbonetos alifáticos são constituídos basicamente de ceras cuticulares de plantas vasculares, caracterizados por cadeias carbônicas longas e com número ímpar, com claro predomínio dos compostos $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ ou $n\text{-C}_{31}$ (Eglinton *et al.*, 1962; Eglinton & Hamilton, 1967).

Os n -alcanos de cadeias carbônicas ímpares também são sintetizados prioritariamente pela biota marinha, porém, neste caso, são cadeias mais curtas ($n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{21}$). Alguns compostos de cadeias mais longas, independente de número ímpar ou par de átomos de carbono, são sintetizados por diversos organismos marinhos, porém em menores quantidades que a fonte fitoplanctônica (Blumer *et al.*, 1971; Volkman *et al.*, 1980).

Os n -alcanos de origem fóssil podem ser derivados do petróleo bruto ou de seus derivados. Na composição destes produtos podem existir n -alcanos com 1 a 40 átomos de carbono (considerando-se a faixa de peso molecular em geral analisada por cromatografia gasosa), mas não ocorre o predomínio de cadeias com número par ou ímpar de átomos de carbono (Simoneit, 1993).

Uma vez no ambiente, o intemperismo provoca a perda de compostos leves (principalmente aqueles menores que o n-C₁₄) através da evaporação e de compostos intermediários e pesados principalmente pela biodegradação (UNEP, 1992).

Podemos calcular o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às pares através do Índice de Preferência de Carbono (IPC- Clark e Blumer, 1967).

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right)$$

Onde : a e b são compostos de cadeia carbônica par.

A partir desta fórmula a origem da maior parte dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental pode ser avaliada da seguinte forma:

Se IPC = 4 a 7 – há predomínio de n-alcanos de origem biogênica

Se IPC = 1 – ocorre predomínio de n-alcanos de origem petrogênica

Incluídos na análise de hidrocarbonetos alifáticos podemos encontrar os isoprenóides pristano e fitano, que têm como origem a degradação do fitol, cadeia carbônica presente na molécula de clorofila. Segundo Blumer & Sass (1972) em uma dada amostra ambiental, as relações entre n-C₁₇/Pristano e n-C₁₈/Fitano com elevados valores (> 1) mostram a presença de óleo recente, enquanto que valores baixos são decorrentes de óleo degradado (< 1).

Alguns autores também utilizam a relação entre os isoprenóides para obter informações a respeito do ambiente deposicional da matéria orgânica geradora do petróleo. Valores menores que 1 da razão Pristano/Fitano indicariam que as condições do ambiente seriam redutoras, enquanto que maiores que 1, seriam oxidantes. Porém a variedade das fontes num ambiente limita o uso desses compostos como biomarcadores (Powell, 1988).

Outra importante feição na fração dos hidrocarbonetos alifáticos é a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR). Ela representa uma mistura de centenas de compostos que não pode ser resolvida pelas colunas capilares, e

é composta por isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (Bouloubassi & Saliot, 1993).

A MCNR pode ser unimodal ou bimodal. A primeira em geral localiza-se entre $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{35}$ e está relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos (Farrington & Tripp, 1977; Bouloubassi, 1990). Já a bimodal pode ocorrer uma segunda ondulação entre $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{22}$ que pode ser atribuída à degradação bacteriana da matéria orgânica (Venkatesan & Kaplan, 1982).

Alguns autores utilizam a relação da MCNR com os resolvidos, que são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar, para avaliar a origem da contaminação. Valores de MCNR/Resolvidos maiores que 4 são indicativos de contaminação petrogênica (Simoneit & Mazurek, 1982; Simoneit, 1984).

4.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) formam uma classe de poluentes químicos que, como os hidrocarbonetos alifáticos, podem ter diversas origens entre as quais destacam-se: (i) pirolítica, HPAs gerados pela combustão incompleta em altas temperaturas de matéria orgânica recente e fóssil; (ii) petrogênica, maturação lenta da matéria orgânica; (iii) diagênese recente da matéria orgânica, isto é, degradação diagenética de precursores biogênicos. Além destas origens, podem ser biosintetizados por organismos como bactérias, fungos e algas (Laflamme & Hites, 1978; Lake *et al.*, 1979). Geralmente a maior parte da introdução de HPAs no ambiente se dá através de atividades antropogênicas. Em cada uma das fontes citadas existem HPAs característicos e, através da presença e das relações entre certos compostos, é possível, em parte, diferenciá-las.

Em ecossistemas aquáticos os HPAs podem ser degradados pelo processo de fotooxidação química na camada de água superficial da coluna d'água (zona eufótica) e pela atividade microbiológica no sedimento e no material particulado.

A assinatura dos HPAs de origem pirolítica ou petrogênica pode ser acessada através do uso de índices baseados nas razões das concentrações de HPAs selecionados (Douglas *et al.*, 1996; Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999; Tam *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002). Também alguns processos que ocorrem com os HPAs no ambiente podem ser inferidos através da relação entre certos HPAs. Entre os índices existentes na literatura foram selecionados alguns para a aplicação no presente estudo:

- Razão entre as concentrações de fluoranteno e pireno (Ft/Pi) – onde há o predomínio de fonte pirolítica de HPAs quando a relação é maior que 1 e de fontes petrogênicas, se for menor do que 1.
- Razão entre as concentrações de C1-fenantrenos e fenantreno não substituído (C1Fen/Fen) - predomínio de aportes petrogênicos quando a razão apresenta valores maiores que 2 e, de fontes pirolíticas quando o valor resultante for menor que 2. O petróleo, em função das baixas temperaturas relativas de formação possui uma muito maior quantidade de compostos alquilados em relação ao processo de queima de matéria orgânica (natural ou não).
- Razão entre o somatório (acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno) e o somatório das séries dos 5 HPAs alquilados (nafatleno, fenantreno, fluoreno, pireno, criseno, dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados); $= \sum 3-6 \text{ aneis} / \sum 5 \text{ alq}$ - para fonte petrogênica esta razão assume valores inferiores a 0,05 e para a pirolítica é maior que 0,80.
- Razão entre as concentrações de benzo(a)antraceno e criseno (BaA/Cri). - valores superiores a 0,9 significam predomínio de fonte pirolítica e inferiores ou iguais a 0,4, fontes petrogênicas.
- Razões de C2dibenzotifeno com C2fenantreno (C2DBT/C2Fen) e de C3dibenzotifeno com C3fenantreno (C3DBT/C3Fen) – por possuírem cinéticas diferentes de degradação, estão associadas às características estruturais. A identidade de um óleo derramado é alterada com o tempo e as mudanças entre essas relações se devem às taxas de degradação. Já o

dibenzotiofeno e o fenantreno, apresentam taxas de degradação semelhantes sendo utilizados como indicadores da identidade do óleo.

- Razão entre C2dibenzotiofeno e C2criseno - a razão C2DBT/C2Cri é uma boa indicadora de degradação, já que o criseno é mais resistente a este processo que o dibenzotiofeno e, com o passar do tempo, há uma tendência de diminuição da relação pela degradação em maior velocidade do C2Cri.

Em uma amostra de sedimento há dificuldade de identificação da origem dos HPAs devido, em geral, à presença de várias fontes de contaminantes e de diversos processos de transformação dos compostos no sedimento e, antes disto, no próprio transporte ao longo da coluna da água.

A assembléia de HPAs preservada em sedimentos recentes é fortemente dependente de processos bióticos e abióticos. Em ambientes costeiros onde as águas são em geral oxigenadas, a atividade da fauna benthica, com a sua conhecida capacidade de bioturbação, influencia a decomposição da matéria orgânica. Por exemplo, o estudo de Gilbert *et al.* (1996) observou que os processos de bioturbação podem ter um papel fundamental na taxa de degradação dos hidrocarbonetos. Porém, poucos trabalhos têm se dedicado a compreender o impacto da bioturbação na dinâmica dos HPAs no sedimento.

Especificamente, o estudo da ocorrência de HPAs de origem antrópica nos manguezais é dificultada pela presença em grande quantidade de HPAs de origem diagenética. Esses são oriundos principalmente dos triterpenóides pentacíclicos de vegetais superiores que, através de transformações diagenéticas, via desfuncionalização e aromatização, formam os HPAs naturais (Trendel, 1979; Wolff, 1987; Simoneit, 2005).

De acordo com Herbes & Schwall (1978) a susceptibilidade dos compostos aromáticos está relacionada ao número de anéis de suas estruturas, isto é, quanto menor os números de anéis benzênicos, mais rapidamente são degradados. O grau de alquilação também desfavorece a degradação, isto é, quanto maior o grau de alquilação, menor é a taxa de degradação. Portanto, HPAs de baixo peso molecular, como naftaleno e fenantreno, são degradados mais rapidamente que aqueles mais pesados, como benzo(a)antraceno, criseno ou benzo(a)pireno, que são, portanto, mais resistentes.

Outro fator que interfere na velocidade de degradação dos HPAs é a própria contaminação do ambiente. Em geral a taxa de biodegradação dos HPAs é maior em sedimentos contaminados do que em sedimentos de áreas prístinas (Bauer & Capone, 1985).

Entre os HPAs, os 16 compostos listados pela USEPA, e os seus homólogos alquilados, possibilitam diagnosticar com maior facilidade a origem da contaminação por hidrocarbonetos que pode ser pirogênica (oriunda da combustão incompleta de combustíveis e biomassa) ou petrogênica (Sauer *et al.* 1993; Burns, 1993; Bohem *et al.*, 1997). Os compostos alquilados estão presentes em concentrações elevadas no petróleo e seus derivados, e relativamente pequena ou, até mesmo ausentes, nas emissões derivadas da combustão (queimadas, caldeiras, termoeletricas, veículos automotores, etc.).

Além da origem dos compostos, um fator importante na avaliação da contaminação por HPAs no sedimento de manguezal é o efeito que esta contaminação pode causar à biota local. Geralmente os compostos de dois ou três anéis benzênicos (do naftaleno ao antraceno) possuem uma toxicidade aguda, já os HPAs de maior peso molecular, com 4 a 6 anéis (do fluoranteno ao indeno(1,2,3-*cd*)pireno) possuem um alto potencial carcinogênico (Tam *et al.*, 2001). A partir destas características toxicológicas foram criados limites de toxicidade para diversos HPAs e estes vêm sendo utilizados na avaliação dos possíveis danos à biota (Page *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1999; Tam *et al.*, 2001).

4.3. Biomarcadores Moleculares

Biomarcadores são compostos orgânicos, oriundos de moléculas presentes em organismos vivos e que durante a maturação sofreram modificações que a princípio acarretaram na perda da funcionalidade e, em seguida, sofreram transformações relacionadas às características do ambiente de formação (Barrich & Hedges, 1981).

Podemos tomar como exemplo de biomarcadores moleculares os triterpanos pentacíclicos que são originados a partir de precursores biológicos presentes em organismos vivos que perderam a funcionalidade durante a diagênese, gerando uma estrutura hidrocarbônica. Com a continuação do

estágio de maturação, sofrem dois processos de isomerização química, que acarretam na formação de espécies termodinamicamente mais estáveis, como é o caso dos hopanos (Ourisson *et al.*, 1979)

Já os esteranos, outros biomarcadores muito utilizados, são oriundos dos esteróis, presentes na maioria dos organismos vivos. Também sua estrutura sofre modificações devido à perda da funcionalidade durante o estágio de maturação e, portanto, sua distribuição final está associada ao processo de maturação.

Os terpanos tricíclicos possuem uma estrutura semelhante ao pentacíclicos, com nível de complexidade menor. Uma característica importante é sua não suscetibilidade ao ataque por microorganismos, por isso tem um importante papel nas avaliações quando os esteranos e hopanos já estão em um estado de biodegradação avançado, o que não possibilitaria a correlação entre amostras (Philp, 1985).

Nos últimos anos, tem sido intensificado o interesse em estudos de biomarcadores moleculares com aplicação ambiental. A principal função da utilização dos hopanos e esteranos é, sem dúvida, a identificação de fontes de derramamentos de óleo (Wang *et al.*, 2002; Faksness *et al.*, 2002). Entre outras aplicações, destacam-se a utilização do 17 α , 21 β -C30 hopano como padrão interno, para avaliar, ao longo do tempo, a fração de hidrocarbonetos que foi degradada (Prince *et al.*, 1994; Douglas *et al.*, 1994; Bragg *et al.*, 1994; Grossi *et al.*, 2002; Colombo *et al.*, 2005).

As conseqüências de um derrame de óleo num ambiente vão depender de uma série de processos físico-químicos e biológicos como evaporação, fotooxidação, biodegradação. Todo o conjunto de processos pode mascarar a concentração de hidrocarbonetos no sedimento, dificultando a identificação do óleo derramado.

Cada tipo de óleo possui uma assinatura única, apresentando vários tipos de biomarcadores, como hopanos, terpanos e esteranos. Para tal, têm-se utilizado esses compostos, por serem resistentes à degradação, como ferramenta para avaliar a origem, as condições de formação do óleo e, a sua

degradação no ambiente (Prince *et al.*, 1994; Munoz *et al.*, 1997; Hauser *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002).

A aplicação desses compostos biomarcadores como padrão interno para monitorar o intemperismo ou degradação do óleo é dependente das seguintes suposições:

- 1) a origem da contaminação do óleo tem que ser identificada e partir de uma fonte única;
- 2) o indicador químico não é formado durante o intemperismo ou biodegradação;
- 3) o indicador não é degradado durante o processo de intemperismo;
- 4) a eficiência de extração do marcador na amostra é a mesma que no óleo.

4.4. Referências Bibliográficas

- Barrich, R.C.; Hedges, J.I. 1981. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region – II. Sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 1349-1362.
- Bauer, J.E.; Capone, D.G. 1985. Degradation and mineralization of the polycyclic aromatic hydrocarbons anthracene and naphthalene in intertidal marine sediments. *Applied Environment Microbial*, **50**: 80-90.
- Blumer, M.; Guillard, R.R.L.; Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**: 183-189.
- Blumer, M.L.; Sass, J. 1972. Oil pollution persistence and degradation of spilled fuel oil. *Science*, **176**: 1120-1222.
- Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Burns, W.A.; Mankiewicz, P.J.; Page, D.A.; Bence, A.E. 1997. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, **34**: 599-616.
- Bouloubassi, I. 1990. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du

milieu côtier: cas du delta du Rhône. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, France. 344 p.

- Bouloubassi, I.; Saliot, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, **16**(2): 145-161.
- Bragg, J.R.; Prince, R.C.; Harner, E.J.; Atlas, R.M. 1994. Effectiveness of bioremediation for the Exxon Valdez oil spill. *Nature*, **368**: 413-418.
- Burns, K.A. 1993. Analytical methods used in oil spill studies. *Marine Pollution Bulletin*, **26**: 68-72.
- Clark Jr, R.C.; Blumer, M. 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, **12**: 79-87.
- Colombo, J.C.; Barreda, A.; Bilos, C.; Cappelletti, N.; Migoya, M.C.; Skorupka, C. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution*, **134**: 267-276.
- Douglas, G.S.; Bence, A.E.; Prince, R.C.; McMillen, S.J.; Butler, E.L. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science & Technology*, **30**: 2335-2339.
- Eglinton, G.; Hamilton, R.J.; Raphael, R.A.; Gonzalez, A.G. 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coating of plant leaves: a taxonomic survey. *Nature*, **193**: 739-742.
- Eglinton, G.; Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**: 1322-1334.
- Faksness, L.G.; Daling, P.S.; Hansen, A.B. 2002. Round Robin study – Oil spill identification. In: Proceedings of the Twenty-fifth Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, Canada, 455-476.
- Farrington, B.W.; Tripp, B.W. 1977. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**: 1627-1641.

- Gilbert, F.; Stora, G.; Bertrand, J.-C. 1996. In situ bioturbation and hydrocarbon fate in an experimental contaminated Mediterranean coastal ecosystem. *Chemosphere*, **33**(8): 1449-1458
- Grossi, V.; Massias, D.; Stora, G.; Bertrand, J.-C. 2002. Burial, exportation and degradation of acyclic petroleum hydrocarbons following a simulated oil spill in bioturbated Mediterranean coastal sediments. *Chemosphere*, **48**: 947-954.
- Hauser, A.; Dashti, H.; Khan, Z.H. 1999. Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils. *Fuel*, **78**: 1483-1488.
- Herbes, S.E.; Schwall, L.R. 1978. Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleum contaminated sediments. *Applied Environment Microbial*, **35**: 306-316.
- Kim, G.B.; Maruya, K.A.; Lee, R. F.; Lee, J.-H.; Koh, C.-H.; Tanabe, S. 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **38**:7-15.
- Laflamme, R.E.; Hites, R.A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**: 289-303.
- Lake, J.; Norwood, C.; Dimock, C.; Bowen, R. 1979. Origins of polycyclic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1847-1854.
- Munoz, D.; Guiliano, M.; Doumenq, P.; Jacquot, F.; Scherrer, P.; Mille, G. 1997. Long Term Evolution of Petroleum Biomarkers in Mangrove soil. *Marine Pollution Bulletin*, **34**(11): 868-874.
- Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M. 1979. The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, **51**: 709-729.
- Page, D.S.; Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Bence, A.E.; Burns, W.A.; Mankiewicz, P.M. 1998. Petroleum sources in the Western Gulf of Alaska / Shelikoff area. *Marine Pollution Bulletin*, **36**:1004-1012.

- Philp, R.P. 1985. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometry Reviews*, **4**: 1-54.
- Powell, T.G. 1988. Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature*, **333**: 604.
- Prince, R.C.; Elmendorf, D.L.; Lute, J.R.; Hsu, C.S.; Halth, C.E.; Senius, J.D., Dechert, G.J.; Douglas, G.S.; Butler, E.L. 1994. 17 α (H), 21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environmental Science Technology*, **28**: 142-145.
- Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.-P.; Catinni, C.; Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **4**: 48-62.
- Sauer, T. C.; Brown, J. S.; Bohem, P. D.; Aurand, D. V.; Michel, J.; Hayes, M. O. 1993. Hydrocarbon source identification and weathering characterization of intertidal and subtidal sediments along Saudi Arabian Coast after the gulf war oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, **27**:117-134.
- Simoneit, B.R.T. 1984. Organic matter of the troposphere III: Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, **18**: 51-67.
- Simoneit, B.R.T. 1993. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel and S. A. Macko, eds), Topics in Geobiology 11, Plenum Press, New York. P. 397-418.
- Simoneit, B.R.T. 2005. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, **24**: 719-765.
- Simoneit, B.R.T. & Mazurik, M.A. 1982. Organic matter in the troposphere II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, **16**: 2139-2159.
- Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*. **114**: 255-263.

- Trendel, J. 1985. D  gradation de triterp  nes dans les sediments. Aspects photochimiques et microbiologiques. *These Docteur   s Sciences*. L'Universit   Louis Pasteur de Strasbourg I.
- UNEP/IOC/IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, 20. United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency. 75 pp.
- Venkatesan, M.I.; Kaplan, I.R. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 2135-2149.
- Volkman, J.K.; Maxwell, J.R. 1980. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam. 1-42.
- Wakeham, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, **53**:187-205.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, **843**: 369-411.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Sigouin, L. 2002. Using multiple criteria for fingerprinting unknown oil samples having very similar chemical composition. In: *Proceedings of the Twenty-fifth Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar*, Canada, 639-659.
- Wolff, G.A. 1987. The origin, identification and geological occurrence of monoaromatic triterpenoids. Laboratoire de Geochimie Organique, Institut de Chimie, 1, Strasbourg, France. 34p.
- Yunker, M.B.; Backus, S.M.; Pannatier, E.G.; Jeffries, D.S.; Macdonald, R.W. 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**: 1-31.