

Diagnóstico da Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos de Mesolitoral da Baía de Todos os Santos, Brasil

Contamination Diagnosis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in mesolittoral sediments of the Bay of All Saints, Brazil

Sonilda Maria Teixeira da Silva

Doutora em Química Analítica Ambiental – UFBA (sonil5@hotmail.com)

Magda Beretta

Doutora em Química Analítica Ambiental – UFBA – Professora do Departamento de Engenharia Ambiental da UFBA (mberetta@ufba.br)

Tania M. Tavares

Doutora em Química Analítica – USP – Professora do Departamento de Química Analítica da UFBA (ttavares@ufba.br)

Resumo

Este trabalho avaliou as concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em sedimentos de mesolitoral, de 23 estações no entorno da Baía de Todos os Santos, no Estado da Bahia, as suas prováveis fontes e o risco ambiental desses compostos na região. A concentração total nos sedimentos variou de 1,3 a 4021 ng g⁻¹ (peso seco). Dentre os 16 HPAs, os de maior frequência foram o naftaleno e o pireno, enquanto o menos frequente foi o acenafeno. A predominância de indicadores moleculares de fontes pirolíticas, juntamente com a presença de indicadores de petróleo cru, sem uma distribuição geográfica definida das suas relações, indicam fontes de diferentes naturezas. Os níveis de HPAs individuais não representam risco de efeitos adversos sobre organismos aquáticos em 43% das estações estudadas, mas são indicativos de ocasionais efeitos adversos em 56% das estações situadas, principalmente, no norte da baía. Seis dos HPAs encontrados são carcinogênicos possíveis ou comprovados para humanos e sua translocação para fauna comestível representa o maior risco de sua presença nos sedimentos do mesolitoral dessa baía.

Palavras-chave: Sedimento, HPAs, Baía de Todos os Santos, Brasil

Abstract

This study evaluated the levels of 16 PAHs of intertidal sediments from 23 sampling stations surrounding the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. The possible sources were identified and the temporal distributions of these compounds in this area were determined. The total PAH concentration ranged from 1.3 to 4021 ng.g⁻¹ (dry weight). Naphthalene and pyrene were the most frequently detected, while the least frequently detected was acenaphthene. A predominance of molecular markers of pyrolytic sources combined with the presence of crude petroleum markers, without a well-defined geographical distribution of their concentration ratio, indicate multiple types of PAH sources. Levels of individual PAHs do not pose a risk of adverse effects on aquatic organisms in 43% of the stations studied, but are indicative of occasional adverse effects on 56% of stations located mainly in the north of the bay. Five of the encountered PAHs are possible or proved carcinogenic to humans and their translocation to edible fauna represents the greatest risk of their presence in the intertidal sediments of this bay.

Keywords: Sediments, PAHs, Todos os Santos Bay, Brazil

1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de mais de cem

substâncias, e muitas delas têm sido descritas como mutagênicas, carcinogênicas e teratogênicas (IARC, 1983; Fernandez *et al.*, 1999), sendo incluídas nas listas de poluentes

prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Sua ocorrência em sedimentos deve-se a fontes naturais, como erupções vulcânicas e queima natural de florestas, e a causas antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis (fontes móveis, estações de energia elétrica) (NRC, 1983, 1985; WANG *et al.*, 2001) e a queima agrícola (MAZZERA *et al.*, 1999). Cada fonte é caracterizada por um padrão molecular específico, o que torna possível a determinação das fontes geradoras desses compostos (BAUMARD *et al.*, 1999). Grande parte dos HPAs que aportam em águas estuarinas e marinhas é proveniente de derramamentos ou deposição de óleo e produtos derivados do petróleo e da pirólise da matéria orgânica, especialmente óleos fósseis que alcançam o ambiente marinho via descargas de efluentes industriais e domésticos, drenagem urbana e transporte atmosférico. Devido ao caráter altamente hidrofóbico, os HPAs são pouco solúveis na fase aquosa, sendo rapidamente adsorvidos no material particulado e depositados nos sedimentos (WITT, 1995; LAW; BISCAYA, 1994; EISLER, 1987). Em áreas costeiras urbanizadas, o aporte de HPAs para os sedimentos é significativamente originado da drenagem urbana do material particulado, da exaustão veicular e da abrasão superficial de autoestradas (ZENG *et al.*, 1995). Sedimentos são, portanto, bons compartimentos ambientais para o registro dos padrões de distribuição de HPAs ao longo do tempo (FERNANDEZ *et al.*, 1999).

A Baía de Todos os Santos (BTS) é um corpo d'água com área de 1100 km², situada a, cerca de, 13° de latitude (S) e 38° de longitude (W), entre o Oceano Atlântico e o continente. O Recôncavo Baiano – denominação do entorno da baía – apresenta os mais elevados índices de densidade demográfica do Estado, com cerca de três milhões de habitantes nas cercanias de um parque industrial fundamentado na indústria química e petroquímica, além da indústria de celulose e de extração e beneficiamento de minerais. Grande parcela dessa população tem como única fonte de sustento econômico e alimentar atividades marinhas, como a pesca artesanal e a mariscagem.

No norte/nordeste da baía existem mais de 300 indústrias, incluindo dois pólos industriais, o Centro Industrial de Aratu (CIA) e o Polo

Petroquímico de Camaçari, e uma refinaria de petróleo (Refinaria Landulpho Alves-RLAM) (TAVARES *et al.*, 1988), além de uma intensa atividade portuária. Apesar de terem sido adotadas muitas medidas preventivas, quando da instalação do Polo Petroquímico ou, posteriormente, de outras indústrias, há uma grande quantidade de fontes de poluição, como vazamentos acidentais e disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais.

O objetivo deste trabalho foi determinar o perfil de distribuição espacial dos HPAs prioritários, indicar suas prováveis fontes geradoras e realizar um diagnóstico da qualidade dos sedimentos superficiais da zona entre marés da BTS, em relação a esses compostos, com ênfase na região norte e nordeste, submetidos à influência das atividades desenvolvidas por uma refinaria de petróleo e por outras indústrias.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Coleta das amostras

Amostras compostas de sedimento de praia, áreas lodosas e mangue foram obtidas a partir de 20 sub-amostras superficiais (0-1 cm), de uma área delimitada de 5m X 5m, no total de 25 metros quadrados, na região entre marés no entorno da Baía de Todos os Santos, em vinte e três estações. O período de amostragem compreendeu os meses de outubro de 2000 a fevereiro de 2001. Na Figura 1 estão representados os pontos amostrados, localizados pelo Sistema de Posicionamento Global (GPS). Os sedimentos foram liofilizados, triturados e armazenados em freezer (-18 °C) até o momento da análise.

2.2. METODOLOGIA

Amostras de sedimento foram extraídas (10 g) em ultrassom três vezes consecutivas com 30 mL de diclorometano (DCM), após a adição de Fluoreno-d₁₀ (5 g.mL⁻¹) usado como padrão *surrogate* para fins de cálculo de recuperação. Os extratos combinados foram concentrados em rota-evaporador, provido de banho-maria, em temperatura inferior a 35 °C. Os extratos concentrados foram purificados, dessulfurados com cobre ativado e divididos em duas frações em coluna cromatográfica de sílica e alumina, hidrocarbonetos alifáticos (fração I) e aromáticos (fração II). Cada fração foi, então, concentrada

em rotavapor, transferida quantitativamente para vial e levada à secar sob corrente de nitrogênio de alta pureza. Os extratos secos foram conservados em freezer a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ até o momento da análise por GC/MS.

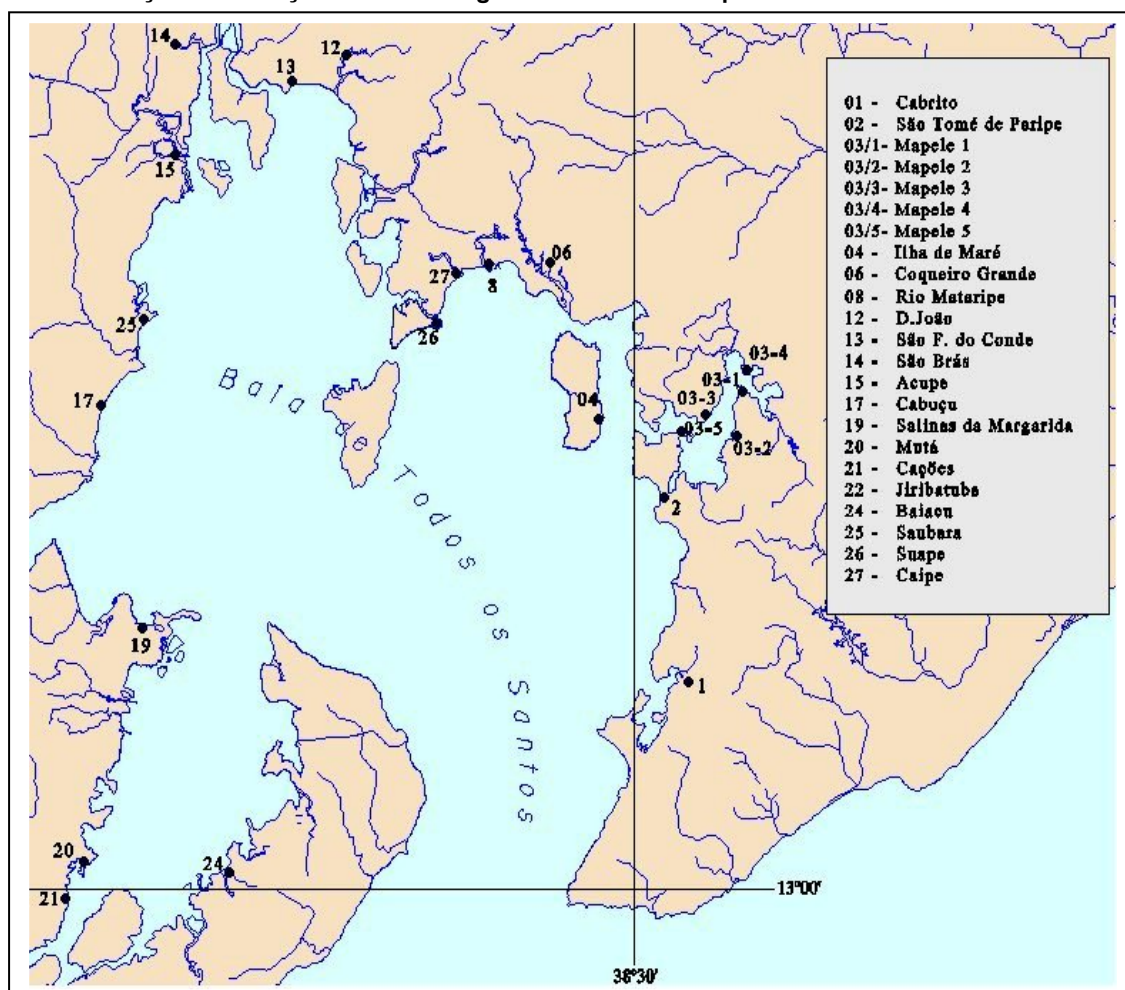
2.4. Análise dos HPAs por GC/MS/MS

A fração aromática foi retomada em isoctano e injetada ($2\text{ }\mu\text{L}$) no modo *splitless* (sem divisor de fluxo), em um cromatógrafo a gás, modelo 3600 da Varian, acoplado a um espectrômetro de massas com detector seletivo de massas (MS/MSD) do tipo *ion-trap* (Saturno 2000), dotado de amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi uma DB-5 ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$) com temperatura programada de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rampa de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sendo mantida nessa temperatura por 4 min. O gás de arraste utilizado foi o hélio com fluxo de $1,1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O injetor e a

interface foram mantidos na temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os dados dos espectros de massas foram adquiridos no modo SIM, sendo monitorados os íons primários e secundários dos 16 HPAs prioritários. A quantificação foi feita através da relação de áreas com um padrão interno, levando-se em conta o fator de resposta calculado para cada hidrocarboneto, a partir da análise de mistura padrão dos 16 aromáticos policíclicos. O procedimento analítico foi conduzido de acordo com um protocolo de garantia de qualidade que incluiu análise regular de brancos e participação em exercício internacional de intercalibração. Os isômeros não resolvidos satisfatoriamente foram calculados através da soma quantitativa dos mesmos (Benzo(b+k)fluoranteno e Indeno(123-c,d)pireno + Dibenzo(ah)antraceno).

Figura 1: Localização das estações de amostragem de sedimento superficial na Baía de Todos os Santos



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Distribuição dos 16 HPAs prioritários

Na Figura 2 pode ser verificado que o perfil da distribuição dos HPAs agrupados por número de anéis é semelhante na maioria das estações, apesar da grande variação na concentração. Entre os 16 HPAs, os compostos que predominaram foram os constituídos por 4-6 anéis, provenientes primordialmente de processos de combustão. Fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b+k)fluoranteno, criseno, benzo(a)pireno, indeno(123-cd)pireno + dibenzo(ah)antraceno e benzo(ghi)perileno foram responsáveis por 58,3 a 98,9 % da concentração total dos HPAs medidos em cada estação, destacando-se o fluoranteno e os benzo(b+k)fluorantenos como aqueles que apresentaram os maiores níveis de concentração. As únicas exceções ocorreram nas estações T03.5 (Mapele 5), T17 (Cabuçu), T20 (Mutá) e T27 (Caípe), onde o perfil de distribuição dos HPAs é dominado por compostos de 2-3 anéis com o fenantreno apresentando as mais altas concentrações na maioria dessas estações.

O predomínio dos HPAs de maior massa molecular (83% das amostras) deve-se, provavelmente, às suas altas persistências, consequência do elevado caráter lipofílico e hidrofóbico dos mesmos. A concentração dos HPAs com 4-6 anéis variou entre 1,4 e 3564 ng.g⁻¹, enquanto aqueles de 2-3 anéis ficaram situados na faixa de concentração de 0,9 a 457 ng.g⁻¹. Estes resultados assemelham-se aos obtidos por Witt (1995) para os sedimentos superficiais do Mar Báltico e àqueles encontrados por Yang (2000) para o Mar do Sul da China, onde HPAs de alta massa molecular predominaram. O padrão similar de distribuição dos HPAs ao longo da BTS sugere uma fonte comum de contaminação na maioria das estações. O predomínio de compostos com 4-6 anéis é comumente encontrado em particulado atmosférico (SICRE *et al.*, 1987; GRIMALTI *et al.*, 1988; BUDZINSKI *et al.*, 1997), e são introduzidos no ambiente aquático pela drenagem do solo ou pela deposição atmosférica seca ou úmida.

A concentração total de HPAs nos sedimentos secos variou de 1,3 a 4021 ng.g⁻¹, para as 23 estações. As menores concentrações

apresentaram valores de \sum HPAs < 250 ng.g⁻¹ (linha tracejada azul na Figura 2) e correspondem à maioria dos sedimentos estudados (13 estações), enquanto as maiores ficaram restritas duas estações, quais sejam, São Brás e Suape, com concentrações de \sum HPAs >2000 ng.g⁻¹ (linha tracejada vermelha na Figura 2). As oito estações restantes apresentaram valores intermediários (250 < \sum HPAs < 2000 ng.g⁻¹). Assim, podem-se distribuir os sedimentos analisados em três classes, com relação ao nível de concentrações – alta, média e baixa –, de forma semelhante à realizada por Benlahcen e colaboradores em 1997.

Observa-se, ainda na Figura 2, que as amostras que foram classificadas como relativamente contaminadas (apenas duas estações) contêm uma elevada proporção de compostos de alta massa molecular (4-6 anéis), do fluoranteno ao benzo(ghi)perileno. De forma semelhante ocorre com as amostras classificadas como de contaminação média que apresentaram perfil de distribuição característica de fontes pirolíticas a altas temperatura, representando oito das 23 estações estudadas. Finalmente, os sedimentos representantes da classe de baixa contaminação, compreendendo 13 das 23 estações, fornecem um perfil de distribuição que difere das anteriores. As únicas exceções ocorreram nas estações T03.5, T17, T20 e T27, onde o perfil de distribuição dos HPAs é dominado por compostos de 2-3 anéis, com o fenantreno apresentando as mais altas concentrações na maioria dessas estações. Tais dados são indicativos de fonte direta de petróleo ou pirólise em baixas temperaturas, uma vez que nos manguezais existe muita produção artesanal de carvão vegetal.

3.2. Indicadores de Origem

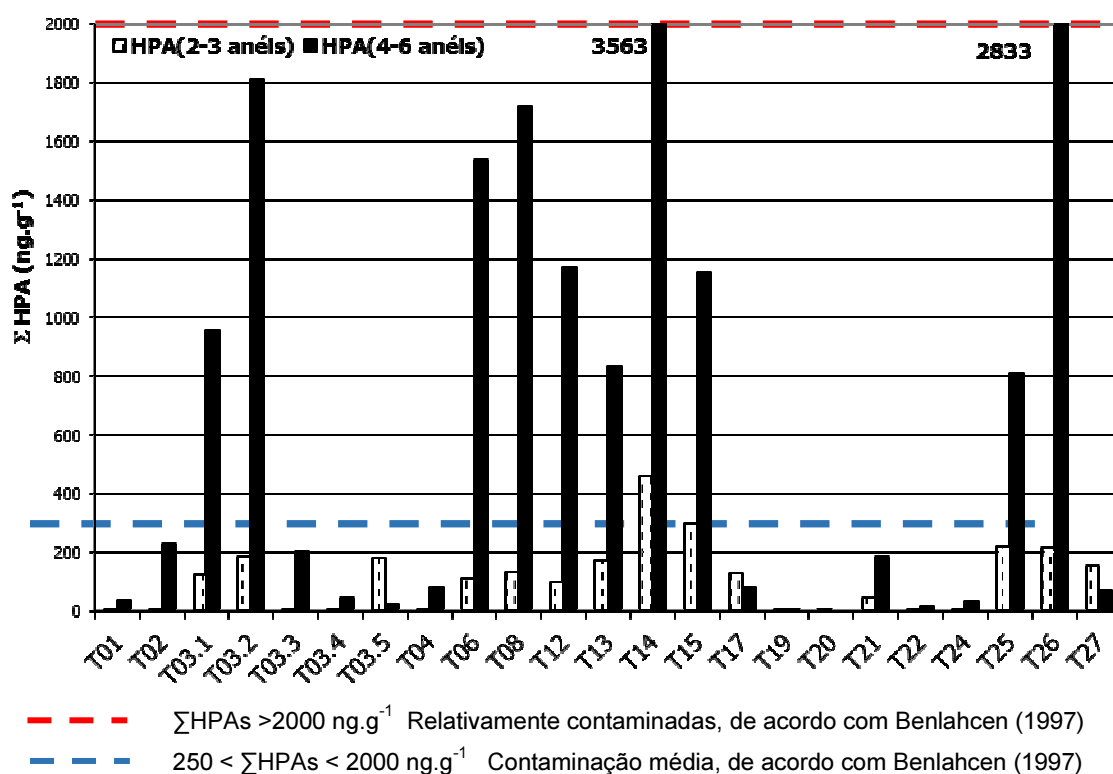
Os HPAs podem ser gerados, principalmente, por três processos: (1) combustão da matéria orgânica, que pode ser tanto de *queima de floresta* quanto de *queima de combustíveis fósseis*; (2) derramamentos de petróleo; ou (3) processos diagenéticos (degradação da matéria orgânica) (NEFF, 1979; BAUMARD *et al.*, 1999). O padrão molecular gerado por cada fonte é como uma impressão digital que possibilita a identificação dos processos geradores de HPAs quando se estuda

a distribuição destes compostos em sedimentos. Hidrocarbonetos aromáticos de origem pirolítica são caracterizados pela ocorrência predominante de HPAs de alta massa molecular, enquanto nos hidrocarbonetos do petróleo prevalecem aqueles de massa molecular mais baixa, estando os penta e hexaromáticos presentes apenas no nível de traços (NEFF, 1979; BAUMARD *et al.*, 1999). A dominância de HPAs de alta massa molecular, neste trabalho, sugere uma origem pirolítica de contaminação para a maioria dos sedimentos analisados.

Fatores como a composição química e a temperatura afetam o rendimento e a distribuição dos HPAs formados durante a combustão incompleta da matéria orgânica ou durante sua maturação térmica. A formação do HPA pode ocorrer numa ampla faixa de temperatura. Em baixas temperaturas, a distribuição dos

compostos é governada pela estabilidade térmica formando, nesta situação, os isômeros mais estáveis. Em temperaturas mais elevadas, são gerados os HPAs de maior entalpia de formação. O perfil dos hidrocarbonetos aromáticos pirolíticos é dominado por HPAs não substituídos com massa molecular elevada. Já os HPAs termodinamicamente formados, como aqueles obtidos durante a lenta maturação do petróleo, são dominados por compostos de baixa massa molecular com predominância de HPAs alquilados (NEFF, 1979; GARRIGUES *et al.*, 1993; BAUMARD *et al.*, 1999). Os HPAs alquilados são formados, predominantemente, em baixas temperaturas (400 - 800 °C), enquanto apenas uma pequena quantidade forma-se em altas temperaturas (2000 °C) (BLUMER, 1976; NOTAR *et al.*, 2001).

Figura 2: Perfil de distribuição de HPAs por grupo de anéis baseado na análise individual dos 16 HPAs prioritários



Um dos vários métodos que podem ser usados para determinar as prováveis fontes dos HPAs é o cálculo de razões. As razões entre os isômeros não substituídos, fenantreno/antraceno

(F/A) e fluoranteno/pireno (F/P), têm sido bastante utilizadas. Outra relação utilizada é entre HPA alquilado e HPA não substituído (BUDZINSK *et al.*, 1997; SOCLO *et al.*, 2000, SPORSTOL *et*

al., 1983). O petróleo, geralmente, contém mais fenantreno do que antraceno, já que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável. Conseqüentemente, a razão F/A é comumente alta em contaminação petrogênica, e baixa em poluição de origem pirolítica (SOCLO *et al.*, 2000; YANG, 2000).

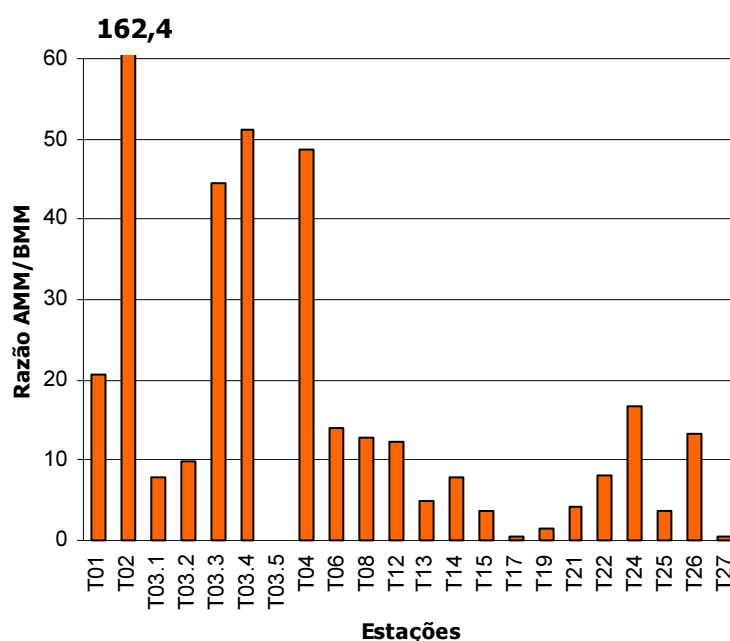
Segundo Budzinski e colaboradores (1997), sedimentos com $F/A > 10$ foram contaminados, principalmente, por aportes petrogênicos, e $F/A < 10$ foram típicos de origem pirolítica. Já o fluoranteno, que é termodinamicamente menos estável que o pireno, quando predomina numa amostra, indica origem pirolítica, enquanto o contrário sugere que os HPAs foram derivados do petróleo (BUDZINSKI *et al.*, 1997). Produtos pirolíticos são, usualmente, caracterizados por valores da razão $F/P > 1$ (BAUMARD *et al.*, 1999). Estas duas razões devem ser estudadas simultaneamente, segundo Raoux (*apud* BUDZINSKI, 1997), para fornecer

uma boa estimativa das fontes originárias dos HPAs.

Para avaliar a origem da poluição nas amostras de sedimento da BTS, o primeiro indicador usado foi a razão entre a soma das concentrações dos HPAs de alta massa molecular (AMM, definidos como $m/z \geq 202$) e a soma das concentrações dos HPAs de baixa massa molecular (BMM, definidos como $m/z < 202$).

A Figura 3 mostra o perfil de distribuição desta razão em cada estação. A utilização primária desse indicador fundamenta-se no fato de que a contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de HPAs de baixa massa molecular (2-3 anéis) (NEFF, 1979; WISE *et al.*, 1995; BERNER *et al.*, 1990; SOCLO *et al.*, 2000), enquanto os HPAs de massa molecular mais altas (4-6 anéis) predominam na contaminação pirolítica (MUEL; SAGUEM, 1985 *apud* SOCLO *et al.*, 2000).

Figura 3: Perfil de distribuição da razão AMM/BMM



Observa-se no gráfico da Figura 3 que os valores encontrados para as razões entre os HPAs de alta e baixa massa molecular (AMM/BMM) variaram de 0,4 a 162. A maioria das estações da BTS apresenta sedimentos com valores da razão AMM/BMM maiores que 1, sugerindo uma origem pirolítica para a

contaminação por HPAs. Este padrão de composição de HPAs (predomínio de compostos com $MM > 202$) é característico de misturas formadas durante combustão em alta temperatura (pirólise) de combustíveis fósseis (LAFLAMME; HITES, 1978; SPORSTOL *et al.*, 1983). Todavia, algumas estações (T03.5, T17, T20 e T27)

demonstraram uma origem distinta, já que as razões obtidas são menores que 1, sendo que na T20 o naftaleno foi o único HPA detectado. É importante salientar que o tipo de sedimento coletado nestas estações é predominantemente arenoso, e não argiloso como uma grande parte das outras estações, não propiciando a adsorção de compostos orgânicos nos mesmos.

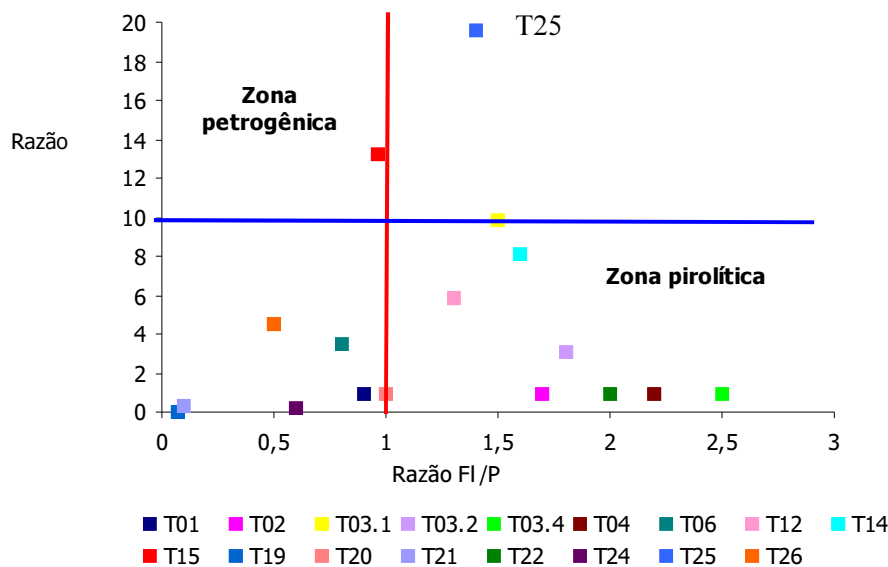
O padrão de distribuição em que predominam HPAs com 2-3 anéis sugere combustão incompleta de hidrocarbonetos fósseis e descargas de refinaria de petróleo como prováveis fontes (BAYONA *et al.*, 1993). Neste ambiente, é comum que os HPAs mais voláteis (2 a 3 anéis) sejam perdidos por evaporação e fotodecomposição. A origem desses compostos é, principalmente, petrogênica, envolvendo descargas diretas de óleo cru ou descargas municipais (NEFF, 1979; BOTELHO *et al.*, 1998). Tais compostos sofrem degradação mais severa do que aqueles de alta massa molecular, comumente pirolíticos, através de processos físico-químicos ou microbiológicos (SIMO *et al.*, 1997). Consequentemente, observa-se um predomínio de HPAs pirolíticos (esgotos

sanitários e águas pluviais) no ambiente, a menos que tenha ocorrido uma introdução de derivados de petróleo. Neste estudo, optou-se por avaliar as fontes geradoras de HPAs, a partir da interpretação das razões F/A e F/I/P, que devem ser menores que 10 e maiores que 1, respectivamente, para sugerir uma fonte de combustão.

Por outro lado, a predominância de HPAs alquilados e com 2 a 3 anéis indica fonte de poluição petrogênica. Naftaleno constitui uma fração significativa dos óleos crus e frações mais leves dos derivados do petróleo, podendo ser usado como indicador de contaminação petrogênica (SPORSTOL *et al.*, 1983). HPAs alquilados originários de fontes petrogênicas podem ter contribuído significativamente para a carga total de hidrocarbonetos nos sedimentos de algumas estações, porém, não foram determinados neste estudo.

Para uma melhor visualização e interpretação das fontes de origem dos HPAs, foi construído um gráfico a partir das razões F/A e F/I/P de algumas estações, representadas na Figura 4.

Figura 4: Gráfico da razão F/A vs razão F/I/P



Observa-se no referido gráfico que duas zonas foram definidas: uma é característica da

origem petrogênica e a outra pirolítica. Como pode ser visto, das 17 estações em que foi

possível calcular as razões, a maior parte caiu na zona de influência pirolítica, isto é, apresentaram valores da razão F/A abaixo de 10 e valores da razão F/P acima de 1, o que é característico de processos de combustão em alta temperatura. As demais estações apresentaram resultados conflitantes, sugerindo um leve impacto petrogênico sobre uma predominante origem pirogênica. Entretanto, não se pode concluir que os HPAs de alta massa molecular tenham uma origem diferenciada daqueles de baixa massa molecular, pois fatores como as taxas de degradação podem influenciar as concentrações.

3.3. Diagnóstico da Qualidade dos Sedimentos da BTS

Neste trabalho, foram utilizados os critérios de qualidade de sedimentos estabelecidos pela agência ambiental canadense Environment Canada (1998), devido à inexistência de critérios brasileiros. Esta agência estabelece padrões de qualidade temporários (PQT) e níveis de efeitos prováveis (NEP) para sedimentos marinhos e de água doce. PQT e NEP são ferramentas de interpretação importantes para a avaliação da significância toxicológica ambiental dos dados químicos do

sedimento e, também, para priorização de ações e decisões governamentais.

Concentrações de HPAs em sedimentos abaixo do PQT, normalmente, não provocam efeitos adversos sobre organismos aquáticos, enquanto que concentrações acima do NEP são, de maneira frequente, associadas a efeitos biológicos adversos. Concentrações de HPAs entre estes dois limites caracterizam ambientes onde efeitos adversos são ocasionalmente observados. A utilização de tais valores fornece um meio prático de identificar locais com significância toxicológica mínima ou potencial de interesse para futuras investigações.

Dentre os 16 HPAs prioritários analisados, os de maior frequência nas amostras de sedimento foram o naftaleno e o pireno. Embora o acenafteno tenha sido o menos frequente, presente em 52% das amostras, foi o único com concentrações acima do NEP, ou seja, em níveis cujos efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, provavelmente, ocorrerão. Os dados de frequência de HPAs individuais nas amostras de sedimento encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Frequência de HPAs individuais detectados em 23 amostras de sedimento superficial distribuídos na zona entre marés da BTS

HPAs	Frequência (%)		
	Detectado	> PQT*	> NEP*
Naftaleno	100	-	-
Pireno	96	22	-
Fluoranteno (C)	91	39	-
B(b+K)fluoranteno (C)	87	ND	ND
B(a)pireno (C)	87	35	-
Acenaftileno	78	35	-
B(ghi)perileno	78	ND	ND
Criseno (C)	74	35	-
Ind+D(ah)antraceno (C)	74	ND	ND
Fenantreno	69	22	-
Fluoreno	65	22	-
B(a)antraceno (C)	61	26	-
Antraceno	52	4	-
Acenafteno	52	30	4 (1 estação)

C= carcinogênico (IARC, 1983 *apud* WILD; JONES, 1995)

ND= valores de PQT e NEP não disponíveis

*Critérios estabelecidos na legislação ambiental canadense

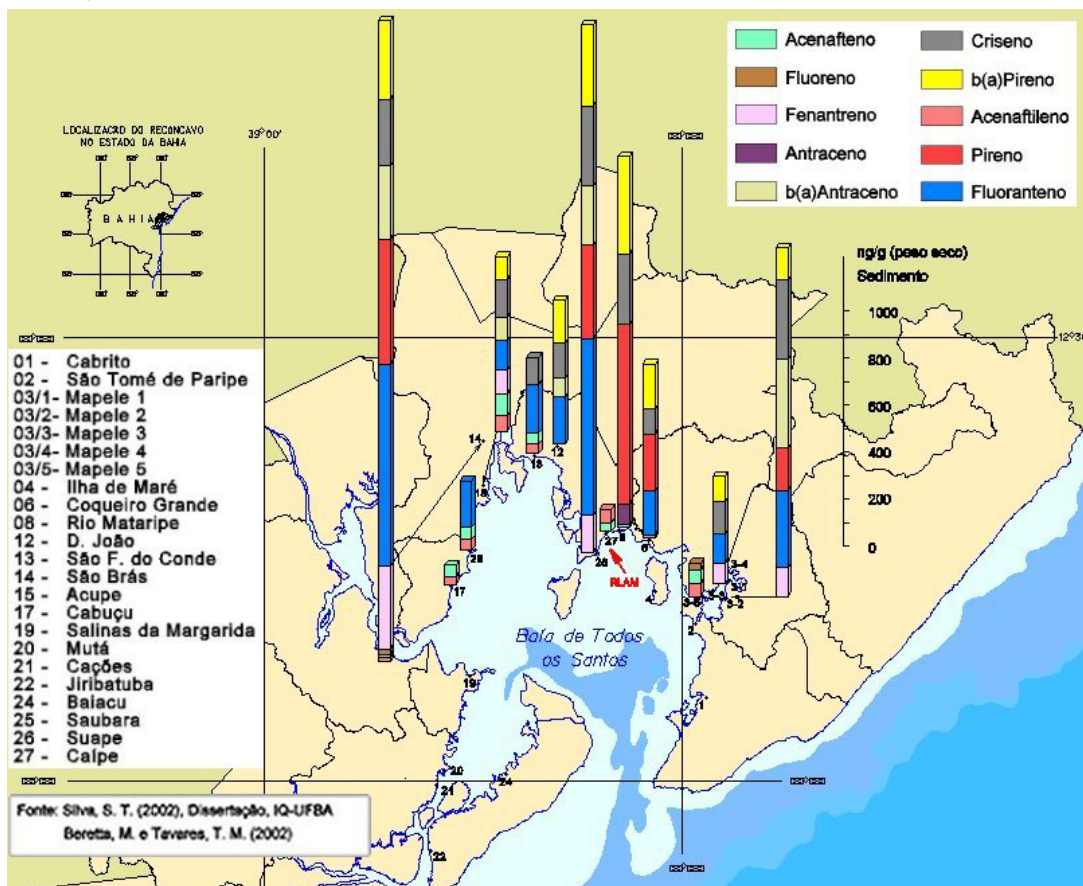
PQT= padrão de qualidade temporário (nível limiar de efeitos adversos à comunidade biológica, abaixo do qual não são esperados ocorrer)

NEP= nível de efeito provável adverso à comunidade biológica

Pode ser visto na referida tabela que diferentes HPAs considerados carcinogênicos estão presentes em 61 a 91 % das amostras. A estação T14 (São Brás) apresentou o maior número de compostos (9) com concentrações situadas entre os valores estabelecidos para o PQT e o NEP. Portanto, à luz dos critérios canadenses, os sedimentos desta estação oferecem um risco de incidência de efeitos adversos aos organismos aquáticos que varia de 14 a 29 %, em função do HPA específico. A estação T15 (Acupe) foi a única onde se registrou concentração acima do nível de efeito provável (NEP) devido ao acenafteno. Portanto, existem 57 % de probabilidade de que ocorram efeitos adversos severos aos organismos aquáticos associados a tais sedimentos provocados por esse HPA. Além desta, a biota de sete outras

estações (Mapele 5, Rio Mataripe, S. F. do Conde, São Brás, Cabuçu, Saubara e Caipe) poderá vir a sofrer algum efeito adverso devido ao acenafteno. Comparando-se os valores individuais dos HPAs, em Acupe, com os de PQT e NEP, verifica-se que os valores de seis outros HPAs se encontram entre esses valores. É importante salientar que algumas destas estações estão localizadas nas proximidades da refinaria Landulpho Alves (RLAM), onde a mariscagem é intensa. Segundo depoimentos informais de marisqueiras, durante coletas de amostras de moluscos, em diversos estudos procedidos pela equipe do Laboratório de Química Analítica da UFBA – LAQUAM, a produção de moluscos vem caindo nos últimos anos, após décadas de sustentação da população ribeirinha.

Figura 5: Mapa de risco de HPAs individuais com concentrações entre PQT e NEP



Uma análise global dos resultados obtidos para as 23 estações investigadas mostra

que: nas estações T01, T02, T03.3, T03.4, T04, T19, T20, T21, T22 e T24 todos os HPAs

detectados apresentaram concentrações abaixo do PQT, isto é, abaixo do limite em que efeitos adversos à biota marinha não devem ocorrer. Nas estações T03.1, T03.2, T03.5, T06, T08, T12, T13, T14, T15, T17, T25, T26 e T27, de 2 a 9 HPAs foram detectados com concentrações situadas entre o PQT e o NEP, portanto, em níveis cujos efeitos adversos, ocasionalmente, ocorrerão por conta da ação individual de diferentes HPAs (Figura 5). É oportuno lembrar que os valores de PQT e NEP referem-se a HPAs individuais, e que os efeitos sinérgicos positivos da mistura de dois ou mais deles poderão ocorrer. O nível de contaminação por HPAs

individuais, na maioria das estações na BTS, sugere que ocasionais efeitos biológicos adversos podem ser observados e que, em muitas delas, mais de um HPA está presente acima do PQT. Esses resultados são indicativos de que medidas de prevenção e remediação se fazem necessárias acompanhadas de um monitoramento periódico de tais áreas. A Tabela 2, a seguir, apresenta as concentrações individuais dos HPAs considerados carcinogênicos, segundo avaliação da International Agency for Research on Cancer – IARC (1983).

Tabela 2: Concentrações médias (ng.g⁻¹, peso seco) de HPAs individuais com potencial carcinogênico em sedimentos da BTS

Estações	Fluoranteno	B(a)antraceno	Criseno	B(b+k)fluoranteno	B(a)pireno	Ind+D(ah)antraceno
T01	5,5	<0,009	3,5	6,5	5,5	2,5
T02	25,9	<0,009	19,4	20,9	28,8	12
T03.1	121	73,7	137	223	111	131
T03.2	328	380	338	211	137	45,3
T03.3	46,9	15,5	14,5	52,4	25	10,5
T03.4	12,5	0,5	6	15	4,5	<0,029
T03.5	3,5	<0,009	<0,018	1,5	<0,017	<0,029
T04	15,5	<0,009	7	23,5	17	8
T06	187	106,2	<0,018	348	192	238
T08	64,4	<0,009	299	50,4	418	42,5
T12	201	80,9	149,4	182	183	111
T13	208	64,1	115	142	72,1	72,6
T14	861	311	284,1	685	334	337
T15	128	99,4	160	292	97,5	148
T17	9	<0,009	<0,018	<0,027	<0,017	<0,029
T19	<0,015	0,5	0,6	<0,027	0,1	<0,029
T20	<0,015	<0,009	<0,018	<0,027	<0,017	<0,029
T21	0,6	65,7	71,3	1,3	12,9	4,2
T22	5	<0,009	<0,018	3,5	3	<0,029
T24	0,7	5,9	6,3	1,3	9,8	1,3
T25	196	66,8	95,2	144	51,9	72,8
T26	751	254	340	415	348	202
T27	21	<0,009	<0,018	12	7	12,5

3. CONCLUSÕES

A distribuição geográfica dos HPAs com concentrações significativas ao norte da BTS, em

torno das atividades de extração, refino e distribuição de petróleo, indica ser esta a maior fonte de tais compostos nessa região. A predominância de indicadores moleculares de

fontes pirolíticas, juntamente com a presença de indicadores de petróleo cru, sem uma distribuição geográfica definida das suas relações, indicam fontes múltiplas de diferentes naturezas.

O critério utilizado pelo Canadá para avaliação da qualidade dos sedimentos foi aplicado nas amostras deste estudo, e a estação São Brás aparece como a de maior contaminação, apresentando o maior número de compostos (9) com concentrações situadas entre os valores estabelecidos de PQT e NEP. A estação T15 (Acupe), a mais próxima de São Brás, foi a única onde se registrou concentração acima do nível de efeito provável (NEP), devido ao acenafteno. Em treze das 23 estações estudadas, foram detectados HPAs com concentrações situadas entre o PQT e o NEP, portanto, locais onde efeitos adversos, ocasionalmente, ocorrerão por conta da ação individual de diferentes HPAs.

Os resultados apresentados indicam a necessidade de um monitoramento contínuo na região estudada, visando à aplicação de ações que reduzam os níveis de tais compostos, uma vez que não se conhece a taxa de depuração de HPAs nos sedimentos dessa baía tropical. A Baía de Todos os Santos é um local em que diversas atividades são desenvolvidas, como o turismo, lazer, pesca e a mariscagem. Em relação a essa última, a preocupação deve-se ao fato de ser esta atividade, para muitas populações carentes, a única fonte de ingestão diária de proteínas. O consumo de mariscos coletados em regiões cujos níveis desses compostos são altos pode estar colocando em risco a saúde de sua população.

4. REFERÊNCIAS

- BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*, n. 47, p. 17-47, 1999.
- BAYONA, J.M.; FERNANDEZ, P.; ALBAIGÉS, J. Oxy-substituted PAHs in urban atmospheric particulates and coastal marine sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds*, n. 3, p. 371-378, 1993.
- BERNER, B.A.JR.; BRYNER, N.P.; WISE, S.A.; MULHOLLAND G. H., LAO, R.C.
- AND FINGAS, M. F. Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from combustion of crude oil in water. *Environmental Science and Technology*, n. 24, p. 1418-1427, 1990.
- BLUMER, M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific American*, n. 234, p. 34-35, 1976.
- BOTELLO, A. V.; VILLANUEVA, S. F.; DIAZ, G. G.; BRIONES, E. E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz Harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, n. 36, p. 554-558, 1998.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, n. 58, p. 85-97, 1997.
- EISLER, R. *Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review*. U. S. Fish and Wildlife Service. Biological Report 85 (1.11), 1987. 81 p.
- ENVIRONMENT CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. 1998. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rceq/sediment.htm>. Acesso em: 28 jan. 2002.
- FERNÁNDEZ, P.; VILANOVA, R. M.; GRIMALTI, J. O. Sediment fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science Technology*, n. 33, p. 3716-3722, 1999.
- GARRIGUES, P.; NARBONNE, J. F.; LAFABRIE, M.; RIBERA, D.; LEMAIRE, P.; RAOUX, C.; MICHEL, X.; SALAUN, J. P.; MONOD, J. L.; ROMEO, M. Banking of environmental samples for short-term biochemical monitoring of organic contamination in coastal marine environments: the GICBEM experience (1986-1990). *Science of the Total Environment*, ns.139/140, p. 225-236, 1993.
- GRIMALTI, J.; ALBAIGÉS, J.; SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A. Aerosol Transport of polynuclear aromatic hydrocarbons over the Mediterranean Sea. *Naturwissenschaften*, n. 75, p. 39-42, 1988.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*, 1983. V. 32, Part 1, Lyon, France, 32.
- LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, n. 42, p. 289-303, 1978.
- LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, n. 29, p. 235-241, 1994.
- MAZZERA, D.; HAYES, T.; LOWENTHAL, D.; ZIELINSKA, B. Quantification of polycyclic aromatic

hydrocarbons in soil at McMurdo station, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, n. 229, p. 65-71, 1999.

NEFF, J. M. In: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*. Sources, fates and biological effects. London: Applied Science Publishers, 1979. p. 1-262.

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. Composition, distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments of the gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, n. 42, p. 36-44, 2001.

NRC (National Research Council, USA). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and effects*. Washington, DC: National Academy Press, 1983.

_____. *Oil in the Sea: Inputs, Fates and Effects*. Washington, DC: National Academy Press, 1985.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALTI, J.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, n. 21, p. 2247-2259, 1987.

SIMO, R.; GRIMALTI, J. O.; ALBAIGÉS, J. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 2697-2700, 1997.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, PH.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, n. 40, p. 387-396, 2000.

SPORSTOL, S.; GJOS, N.; LICHTENTHALER, R. G.; GUSTAVSEN, K. O.; URDAL, K.; ORELD, F.; SKEI, J. Source Identification of Aromatic Hydrocarbons in Sediments Using GC/MS. *Environmental Science and Technology*, n. 17, p. 282-286, 1983.

TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C.; PORTE, C.; BARCELÓ, D.; ALBAIGÉS, J. Application of the Mussel Watch concept in studies of hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay Todos os Santos (Bahia). *Marine Pollution Bulletin*, n. 19, p. 575-578, 1988.

WANG, X-C.; ZHANG, Y-X.; CHEN, R. F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, n. 42, p. 1139-1149, 2001.

WISE, S.A.; SCHANTZ, M.M.; BENNER JR, B.A.; HAYS, M.J.; SCHILLER, S.B. **Certification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Marine Sediment Standard Reference Material**. Analytical Chemistry, n. 67, p. 1171-1178, 1995.

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, n. 31, p. 237-248, 1995.

YANG, G-P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution*, n. 108, p. 163-171, 2000.

ZENG, E. Y.; YU, C. C.; VISTA, C. L. In: PAHs and Related Compounds. *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 3 (Part I). Anthropogenic Compounds (A. H. Neilson, ed.), cap. 4, Springer, Verlag, Alemanha, 1995.