



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DOUTORADO Nº 132

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS
AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)**

Tese apresentada por:

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Coorientador: Profa. Dra. Flaviana Cardoso Damasceno (UFS)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Rodrigues, Camila Carneiro dos Santos, 1990-

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais de sistemas aquáticos amazônicos (do Estado do Pará e Amapá) / Camila Carneiro dos Santos Rodrigues. – 2018.

xx, 127 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa;

Coorientadora: Flaviana Cardoso Damasceno

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Sedimentos (Geologia) - Amazônia. 2. Sedimentos contaminados - aspectos ambientais - Amazônia. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Avaliação de riscos ecológicos. 5. Água - Poluição - Amazônia. I. Título.

CDD 22. ed. 551.35409811

Elaborada por
Maria do Socorro Barbosa Albuquerque
CRB-2/ 871



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)

TESE APRESENTADA POR

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

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

Data de Aprovação: 13 / 04 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Profa. Dra. Morgana Frena
Membro – UFSC

Profa. Dra. Sílvia Keiko Kawakami
Membro – UPFA

Profa. Dra. Lilian Lund Amado
Membro – UFPA

Prof. Dr. Marcelo Oliveira Lima
Membro - IEC

À minha amada família, que foi meu Norte
nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, minha fortaleza em todos os momentos da minha vida, por toda a coragem, luz, determinação e força na escolha da direção correta a tomar.

Para chegar até a conclusão deste trabalho tive a ajuda fundamental de várias pessoas e eu não poderia deixar de registrar os meus sinceros agradecimentos:

À minha família, ao meu pai Galeze, que sempre acreditou em mim e me incentivou. À minha mãe, Maria Amelia, pelo seu apoio incondicional e sendo minha fonte de força e fé. À minha querida irmã Natália, mesmo que distante, pelo amor e amizade. Ao meu esposo e amigo Glauber pela paciência e ajuda nos trabalhos pesados.

Ao professor José Augusto Martins Corrêa, por aceitar me orientar e pela confiança em mim depositada. Agradeço as sugestões, críticas e orientações;

À professora Flaviana Cardoso Damasceno, do Instituto de Química da Universidade Federal de Sergipe, pela orientação e por sua colaboração, disposição e amizade;

À amiga Susy Eli Marques Gouveia, pelo incentivo que me deu para eu iniciar o doutorado;

Aos meus amigos e parceiros na vida acadêmica, Bruno e Erika, pela disponibilidade em ajudar durante a coleta e/ou análise das amostras;

Aos colegas da UFS Ewerton, Lukas e Brunalisa, que mesmo não nos conhecendo pessoalmente, estiveram prontamente dispostos a ajudar durante diversas etapas deste trabalho exercendo grande importância à realização desta tese;

Ao Laboratório de Compostos Orgânicos Poluentes (UFS) onde foram realizadas as análises das amostras referentes a este trabalho;

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica;

A todos os professores do PPGG e dos demais programas de pós-graduação onde cursei disciplinas, pela contribuição em minha formação;

À equipe técnica dos Laboratórios do Instituto de Geociências (UFPA), que me auxiliou no processamento das amostras referentes a este trabalho;

À Cleida Freitas, pelo apoio sempre amável nos assuntos relacionados à secretaria do PPGG;

Ao CNPq pela bolsa de estudo;

E, por fim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. O meu muito obrigada!

*“Eu poderia viver recluso em uma casca de noz e
me considerar o rei do espaço infinito”*

William Shakespeare

RESUMO

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são contaminantes orgânicos ubíquos gerados por processos naturais (digenéticos ou biogênicos) e antropogênicos (pirogênicos ou petrogênicos). Eles são formados principalmente durante a decomposição da matéria orgânica induzida por altas temperaturas. Dezesesseis desses HPA são considerados prioritários em estudos ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) devido às suas propriedades tóxicas e carcinogênicas. A maioria dos poluentes, assim como os HPA, persiste nos sedimentos até sua degradação, portanto, os estudos de poluição sedimentar são considerados efetivos em pesquisas sobre contaminação. Os corpos aquáticos que constituem a bacia do Rio Amazonas são *habitats* de grande diversidade biológica, numerosas espécies de peixes e de moluscos são importantes fontes de alimento para a população ribeirinha e recursos para a indústria alimentar. A poluição desses sistemas aquáticos por HPA pode prejudicar a biota e conseqüentemente a população e a economia local. Mesmo assim, pouca informação está disponível sobre a poluição por HPA em sistemas aquáticos amazônicos. O objetivo deste estudo foi avaliar os níveis de contaminação por HPA dos sedimentos superficiais da Zona Costeira Amazônica (Belém-PA, Macapá-AP e Santana-AP) através da identificação e quantificação dos HPA, comparação dos níveis de HPA encontrados com áreas próximas e outras partes do mundo, identificação de fontes potenciais de HPA na área estudada, avaliação da qualidade dos sedimentos em relação a esses poluentes e discussão inicial sobre *baselines* para HPA em sedimentos de sistemas aquáticos amazônicos. Quatorze amostras de sedimentos superficiais foram coletadas ao longo da área urbanizada da Baía de Guajará e do Rio Guamá (Belém-PA); onze amostras ao longo dos canais sinuosos das ilhas do Combú e das Onças, localizadas ainda nos acima referidos corpos aquáticos; dez amostras dentro do rio Aurá que flui para o Rio Guamá; e dezesesseis amostras ao longo do Estuário do Rio Amazonas (Macapá e Santana-AP) abrangendo a margem urbanizada e a Ilha de Santana. A concentração total de HPA (Σ HPA) variou de 18,1 a 9905,7 ng g⁻¹ na Baía de Guajará e no Rio Guamá, 3824,2 a 15693,9 ng g⁻¹ no Rio Aurá e 22,2 a 158 ng g⁻¹ no Estuário do Rio Amazonas. De maneira geral, a área estudada pode ser classificada como moderada a altamente contaminada. No entanto, os níveis de HPA obtidos na zona insular estudada são relativamente baixos e podem ser considerados como *baselines* para esses poluentes em

sedimentos de sistemas aquáticos amazônicos. A discriminação das fontes de HPA e seu potencial de toxicidade é necessário para avaliar seus efeitos no meio ambiente. Os HPA são sempre emitidos como uma mistura, e as proporções de concentração molecular relativa são consideradas características de uma dada fonte de emissão. As razões diagnósticas selecionadas e as análises estatísticas mostraram que a combustão de biomassa e de combustíveis fósseis são a principal origem dos HPA. Embora a origem pirogênica seja a principal fonte, não podemos ignorar que existe uma mistura de HPA de diferentes fontes, as atividades portuárias e petroquímicas são fontes menores desses contaminantes para a área de estudo. Os dados indicaram a existência de fontes pontuais e um transporte relativamente restrito dos HPA. As diretrizes de qualidade de sedimento (SQGs) baseadas em limiares de toxicidade foram utilizadas para classificar a toxicidade das amostras de sedimentos e, conseqüentemente, os potenciais efeitos biológicos adversos. A avaliação do risco ecológico indicou que os HPA nos sedimentos devem: na margem urbanizada da Baía de Guajará e do Rio Guamá, assim como no Rio Aurá, ocasionalmente causar efeitos à biota, como danos agudos; nas ilhas do Combú e da Onças, não oferecer estresse biológico ou danos potenciais; e no Estuário do Rio Amazonas, não ocasionar nenhum efeito adverso sobre os organismos, mas a presença de dibenzo[a,h]antraceno e benzo[a]pireno, considerados poderosos agentes cancerígenos, neste sistema aquático merece atenção.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Sedimentos Superficiais. Distribuição. Fontes. Risco Ecológico. Zona Costeira Amazônica.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous organic contaminants generated by natural (diagenetic or biogenic) and anthropogenic (pyrogenic or petrogenic) processes. They are primarily formed during heat-induced decomposition of organic matter. There are sixteen PAH considered as priority in environmental studies by the Environmental Protection Agency of the United States (USEPA) due to their toxic and carcinogenic properties. Most pollutants, as PAH, persist in sediments until their degradation, therefore sedimentary pollution studies can be effective approaches to contamination research. The aquatic bodies that constitute the basin of the Amazon River are habitats of great biological diversity, numerous species of fish and mollusks are an important food source for the riverine population and resources for the alimentary industry. PAH pollution of these aquatic systems can damage the biota and consequently the local people and economy. Even so very little information is available on extend of PAH pollution in amazonic aquatic systems. The aim of this study was to evaluate PAH contamination levels of the superficial sediments of the Amazon Coastal Zone (Belém-PA, Macapá-AP and Santana-AP) through PAH identification and quantification, comparison of PAH levels found in nearby areas and around the world, identification of potential PAH sources to the studied area, evaluation of sediment quality in respect to these pollutants and an initial discussion about baselines for PAH in sediments from amazonian aquatic systems. Fourteen surficial sediment samples were collected along Guajará Bay and Guamá River (Belém-PA) urbanized area; eleven samples along the sinuous channels from the Combú and Onças islands, located yet in the mentioned above aquatic bodies; ten samples inside Aurá River that flows into the Guamá River; and sixteen samples along Amazon River Estuary (Macapá and Santana-AM) covering the urbanized margin and Santana island. Total PAH concentration (\sum PAH) ranged from 18.1 to 9905.7 ng g⁻¹ dw at Guajará Bay and Guamá River, 3824.2 to 15693.9 ng g⁻¹ dw at Aurá River and 22.2 to 158 ng g⁻¹ dw at Amazon River Estuary. In general, the studied area can be classified as moderate to highly contaminated. However, obtained PAH levels at the studied islands zone are relatively low and may be considered as baselines for these pollutants in sediments from amazonic aquatic systems. The discrimination of PAH sources and their toxicity potential is necessary to evaluate their effects in the environment. PAH are always emitted as a mixture, and the relative molecular

concentration ratios are considered to be characteristic of a given emission source. The selected PAH ratios and statistical analysis for showed that biomass and fossil fuel combustion are the dominant PAH origin. Although the pyrogenic origin is the main source, we can not ignore that there is a mixture of PAH from different sources, the port and petrochemical activities are minor sources of these contaminants for the studied area. Data indicated the existence of punctual sources and a relatively restricted PAH transport. Sediment quality guidelines (SQGs) based on toxicity thresholds were be used to rank the toxicity of sediment samples and, consequently, the potential adverse biological effects. The ecological risk assessment indicated that PAH in the sediments should: at Guajará Bay and Guamá River urbanized margin, as well as at Aurá River, occasionally cause biological effects, as acute damage; at Combú and Onças islands, do not offer biological stress or damage potential; and at Amazon River Estuary, do not cause any adverse effect on organisms, but the presence of dibenzo[a,h]anthracene and benzo[a]pyrene, considered powerful carcinogenic agents, in this aquatic system deserves more concerns.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Surface Sediments. Distribution. Sources. Ecological Risk. Amazon Coastal Zone.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Classificação genérica dos hidrocarbonetos	8
Figura 3.2	Esquema geral do transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre as esferas terrestres	14
Figura 3.3	Esquema dos processos de biotransformação e de eliminação de HPA em animais	18
Figura 3.4	Classificação dos métodos cromatográficos segundo o modo de separação, com destaque para o método que será utilizado neste trabalho	22
Figura 3.5	Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso; a) entrada do gás de arraste, b) injetor, c) coluna, d) detector e e) registrador e cromatograma	23
Figura 4.1	Área de trabalho no Pará e localização dos pontos de amostragem	31
Figura 4.2	Área de trabalho no Amapá e localização dos pontos de amostragem .	32
Figura 4.3	(A) Coleta e (B) armazenamento das amostras de sedimento superficial	33
Figura 4.4	Coluna otimizada para os processos de <i>clean up</i> e fracionamento	35
Figura 4.5	Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa triploquadrupolo modelo GCMS-Tq8040 (Shimadzu) com ionizador de elétrons	37
Figura 4.6	Fluxograma do processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) considerados como prioritários em estudos ambientais de acordo com a USEPA	9
Tabela 3.2	Principais características físico-químicas dos 16 HPA estudados	12
Tabela 3.3	Valores de referência para solos segundo a norma Holandesa,.....	19
Tabela 4.1	Relação entre as razões diagnósticas e a origem dos HPA	40
Tabela 4.2	Valores-guia de qualidade de sedimentos (em ng g^{-1}) para os 16-HPA-USEPA	43

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

Ace	Acenafteno
Ace-d₁₀	Acenafteno-d ₁₀
Acy	Acenaftileno
Ant	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia Gasosa
Chr	Criseno
Chr-d₁₂	Criseno-d ₁₂
CO	Carbono orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCM	Diclorometano
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno
ERL	Faixa de efeitos baixos (do inglês <i>effects range low</i>)
ERM	Faixa de efeitos medianos (do inglês <i>effects range median</i>)
Flt	Fluoranteno
Flo	Fluoreno

GC	Cromatografia Gasosa (do inglês <i>gas chromatography</i>)
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas (do inglês <i>Gas chromatography–mass spectrometry</i>)
HC	Hidrocarboneto
HMW	HPA de alto peso molecular (do inglês <i>high molecular weight</i>)
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês <i>high performance liquid chromatography</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (do inglês <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
K_{oc}	Coefficiente de partição com carbono
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
LC	Cromatografia líquida (do inglês <i>liquid chromatography</i>)
LD	Limite de Detecção
LMW	HPA de baixo peso molecular (do inglês <i>low molecular weight</i>)
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
NA	Não analisado
Nap	Naftaleno
Nap-d₈	Naftaleno-d ₁₀
ND	Não detectado

OC	Carbono orgânico (do inglês <i>organic carbon</i>)
OM	Matéria orgânica (do inglês <i>organic matter</i>)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAH	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (do inglês <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
PEL	Níveis de Efeito Provável (do inglês <i>probable effect level</i>)
Phe	Fenantreno
Phe-d₁₀	Fenantreno-d ₁₀
PI	Padrão interno
p-Terp-d₁₄	<i>p</i> -terfenil-d ₁₄
Pyr	Pireno
RMB	Região Metropolitana de Belém
SUDAM	Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia
TEL	Nível de Efeito Limiar (do inglês <i>threshold effect level</i>)
TEMIR	Terminal Petroquímico de Miramar
UNEP	Programa Ambiental das Nações Unidas (do inglês <i>United Nations Environment Programme</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (em inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)
VGQS	Valores Guias de Qualidade de Sedimento
ZCA	Zona Costeira Amazônica

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	V
EPÍGRAFE	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL.....	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	7
3.1.1 Propriedades Físico-químicas	10
3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Estuários	13
3.1.3 Fontes de HPA.....	14
3.1.3.1 Fontes naturais (biogênicas e geogênicas)	14
3.1.3.2 Fontes petrogênicas (HPA leves ou de menor massa molecular)	16

3.1.3.3 Fontes pirogênicas (HPA pesados ou de maior massa molecular).....	16
3.1.4 Biotransformação dos HPA	17
3.1.5 Legislação	18
3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE DE HPA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS	20
3.2.1 Extração	20
3.2.2 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas	21
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	23
3.3.1 Belém - Pará	24
3.3.1.1 Geologia da área.....	25
3.3.1.2 Clima	26
3.3.1.3 Vegetação	26
3.3.1.4 Hidrodinâmica	27
3.3.2 Macapá e Santana - Amapá	27
3.3.2.1 Geologia da área.....	28
3.3.2.2 Clima	28
3.3.2.3 Vegetação	29
3.3.2.4 Hidrodinâmica	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 ESTRATÉGIA AMOSTRAL	31
4.2 AMOSTRAGEM.....	32

4.3 ANÁLISES DE LABORATÓRIO.....	33
4.3.1 Cuidados Analíticos.....	33
4.3.2 Preparação do Sedimento.....	33
4.3.3 Extração.....	34
4.3.4 <i>Clean Up</i> , Fracionamento e Padrão Interno.....	34
4.3.4.1 Montagem da coluna para o <i>clean up</i> e fracionamento.....	34
4.3.4.2 <i>Clean Up</i> e Fracionamento.....	36
4.3.4.3 Adição do Padrão Interno (PI).....	36
4.3.5 Determinação dos HPA por GC/MS.....	36
4.3.6 Controle de Qualidade das Análises.....	38
4.3.7 Análises Granulométricas.....	38
4.3.8 Análises de Carbono Orgânico (%CO) e Matéria Orgânica (%MO).....	38
4.4 INTERPRETAÇÃO DA ORIGEM DOS HPA.....	39
4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	41
4.6 VALORES-GUIAS DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS).....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 ARTIGO 1: OCCURRENCE AND SOURCES OF PRIORITY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENT SAMPLES ALONG THE AURÁ RIVER (NORTHERN BRAZIL).....	46

5.2 ARTIGO 2: PRELIMINARY ASSESSMENT OF MIRAMAR PETROCHEMICAL HARBOR AS PAH SOURCE TO GUAJARÁ BAY (BELÉM-PA-BRAZIL) SURFACE SEDIMENTS.....	53
5.3 ARTIGO 3: PRESENCE, DISTRIBUTION AND SOURCES OF PAH IN SUPERFICIAL SEDIMENTS FROM AMAZONIC ESTUARINE SYSTEMS, NORTHERN BRAZIL.....	59
5.4 ARTIGO 4: PAH BASELINES FOR AMAZONIC SURFICIAL SEDIMENTS: A CASE OF STUDY IN GUAJARÁ BAY AND GUAMÁ RIVER (NORTHERN BRAZIL).....	75
5.5 ARTIGO 5: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN SURFACE SEDIMENTS FROM THE AMAZON RIVER ESTUARY (AMAPÁ, NORTHERN BRAZIL): DISTRIBUTION, SOURCES AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT	84
6 CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS	100
ANEXOS	113
ANEXO A – PREPARO DO MATERIAL PARA O CLEAN UP	114
ANEXO B – OS TEMPOS MÉDIOS DE RETENÇÃO (T_R), AS TRANSIÇÕES DE MONITORAMENTO POR REAÇÃO MÚLTIPLA (MRM) E A ENERGIA DE COLISÃO (CE) PARA CADA TRANSIÇÃO	115
ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DA REGIÃO DAS ILHAS EM BELÉM (PA)	116
ANEXO D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MACAPÁ E SANTANA (AP).....	119

ANEXO E – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA REGIÃO DAS ILHAS EM BELÉM (PA) SOB A FORMA DE GRÁFICO DE BARRAS	122
ANEXO F – CONCENTRAÇÃO DOS HPA (EM NG G⁻¹) E CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DA REGIÃO DAS ILHAS DA BAÍA DE GUAJARÁ E RIO GUAMÁ.....	124
ANEXO G – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DE MACAPÁ E SANTANA (AP) SOB A FORMA DE GRÁFICO DE BARRAS	125
ANEXO H - CONCENTRAÇÃO DOS HPA (EM NG G⁻¹) E CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DE MACAPÁ E SANTANA (AP)	127

1 INTRODUÇÃO

A urbanização massiva e o desenvolvimento industrial proporcionam para a civilização um avanço em diferentes áreas do conhecimento, mas deixa como consequência um passivo ambiental que afeta os ecossistemas naturais e o próprio homem. O aumento da população implica em maior consumo dos recursos naturais, o que eleva a carga poluidora gerada devido a essa expansão descontrolada em centros urbanos e industriais. O impacto sobre o meio ambiente afeta os ecossistemas, cujo estado de comprometimento pode ser medido pela proximidade às áreas urbanizadas (UNEP 2002). O aporte de poluentes de origem antropogênica se constitui em grande parte por substâncias orgânicas que estão amplamente distribuídas no ambiente e constituem misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Ockenden *et al.* 2003). Os poluentes de origem orgânica podem chegar ao ambiente de forma pontual ou difusa e geralmente permanecem por um longo período no ambiente, por isso são denominadas poluentes orgânicos persistentes (POPs) pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os HPA encontram-se entre os contaminantes de maior interesse no estudo da contaminação ambiental em função do seu reconhecido potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, além de sua relativa persistência no meio e a possibilidade de bioacumulação (Chen C.W. & Chen C.F 2011, Deng *et al.* 2013, Guo *et al.* 2012, Culotta *et al.* 2006, Guzzella *et al.* 2005, Soliman *et al.* 2014). Esses contaminantes são amplamente disseminados em ambientes aquáticos, resultado de processos tanto naturais (biossíntese por algas, bactérias e algumas espécies vegetais de pequeno porte) quanto antrópicos (petrogênicos e pirolíticos). Entretanto, a maior quantidade de HPA é libertada para o ambiente através da atividade antropogênica (Li *et al.* 2016, Wilke 2000).

O petróleo ainda é o recurso natural de maior importância sendo a principal fonte de energia para o desenvolvimento de diversas atividades. É uma mistura complexa de diferentes substâncias orgânicas quimicamente convertidas sob diferentes condições e processos biológicos e geológicos por longos períodos de tempo. Em média o petróleo contém cerca de 80% de alifáticos (alcanos isoprenóides ou isoalcanos), 15% de compostos aromáticos (mono aromáticos e policíclicos aromáticos) e 5% de derivados de N, S e O (NCR 1985, UNEP 2002, Wang *et al.* 1999).

A utilização desse combustível fóssil e de seus derivados ocasiona a liberação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que, devido sua estabilidade química, baixa solubilidade em água e forte tendência de sorção às partículas minerais e orgânicas, apresentam um comportamento ambiental que resulta na sua resistência ao ataque microbiano e no conseqüente acúmulo nos ecossistemas (Clayden *et al.* 2012, Jacques *et al.* 2007, Lindgren *et al.* 2014, Naes *et al.* 1995). A capacidade de adsorção dos HPA no material particulado e na matéria orgânica faz dos sedimentos e do solo importantes matrizes, sendo as primeiras a apresentar sinais de contaminação e dos efeitos desses poluentes (Macdonald *et al.* 1996). Os sedimentos são reconhecidos como sumidouro de contaminantes orgânicos, tais como os HPA devido à natureza hidrofóbica dos hidrocarbonetos (Lewis & Galloway 2008).

Os HPA não são apenas poluentes ambientais, mas também marcadores geoquímicos úteis na avaliação de impactos relacionados à atividade humana por serem estáveis quimicamente, resistentes a processos de degradação e estarem atrelados à ação antrópica. As tendências temporais da concentração de HPA nos sedimentos e os fluxos de deposição destas substâncias estão relacionados com o histórico de consumo de energético da humanidade (Liu *et al.* 2012).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) considera como prioritários em estudos ambientais 16 HPA, sendo esses o naftaleno (*Nap*), o acenaftileno (*Acy*), o acenafteno (*Ace*), o fluoreno (*Flo*), o fenantreno (*Phe*), o antraceno (*Ant*), o fluoranteno (*Flt*), o pireno (*Pyr*), o benzo[*a*]antraceno (*BaA*), o criseno (*Chr*), o benzo[*b*]fluoranteno (*BbF*), o benzo[*k*]fluoranteno (*BkF*), o benzo[*a*]pireno (*BaP*), o indeno[1,2,3-*cd*]pireno (*IcdP*), o dibenzo[*a,h*]antraceno (*DahA*) e o benzo[*g,h,i*]perileno (*BghiP*) (ATSDR 1995 Duodu *et al.* 2017).

No Brasil, a resolução do CONAMA nº 357/2005, estabelece a concentração de 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$, para apenas 5 HPA (*BaA*, *BaP*, *BbF*, *BkF* e *DahA*), como valor limite para o padrão de qualidade de água. A portaria nº 344/04 do CONAMA, que estabelece as diretrizes gerais para procedimentos de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras, reporta concentrações limites para a presença de 13 HPA (5,8 – 2355,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em ambiente dulcícola e 6,2 – 5100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ambientes aquáticos salobros ou salinos) e para a concentração total de HPA (1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em ambiente dulcícola e 3000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ambientes aquáticos salobros ou salinos) nos sedimentos. Órgãos ambientais, como o Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), utilizam índices como o TEL (*Threshold Effect Level*) e o PEL (*Probable Effect*

Levels), que representam a concentração do contaminante que oferece risco de toxicidade a um número elevado de organismos testados para regular a presença desses orgânicos no ambiente (CCME 2002, Long *et al.* 1995, MacDonald *et al.* 1996).

A costa brasileira possui uma das maiores áreas contínuas de manguezal do mundo, com cerca de 1 milhão de hectares e cuja vegetação apresenta sua maior exuberância nas latitudes próximas à linha do Equador, área denominada Zona Costeira Amazônica (ZCA) (Fernandes 2003). Ela está inserida no contexto das regiões tropicais úmidas situadas entre 4°N e 4°S, posição equatorial e subequatorial, e estende-se por 1.850 km, incluindo reentrâncias, abrangendo três estados brasileiros: Amapá, Pará e Maranhão (Ab'Saber 2005). As planícies de inundação e rios da região amazônica são muito sensíveis à poluição ambiental, especialmente as bacias próximas à zona costeira, onde a presença de canais sinuosos associados a uma grande carga de material sedimentar transportada pelo pulso de inundação contribui para o processo de acumulação residual de poluentes na área (Matos *et al.* 2011).

Na ZCA estão localizados diversos terminais portuários: os do Pará (Porto de Belém, Terminal Petroquímico de Miramar e Porto de Vila do Conde) e Amapá (Porto de Santana e Porto do Açaí), além do Maranhão (Terminal de Itaqui). Como na ZCA não existe produção e extração de petróleo, os impactos desta indústria estão relacionados principalmente ao transporte e consumo de produtos do petróleo (Lima 2009). Entre os anos 2011 e 2015 ocorreram expressivos acidentes com embarcações, divulgados pela mídia, que implicaram no aporte de combustíveis para os corpos hídricos da ZCA.

Em abril de 2011 houve um derramamento de óleo combustível procedente da Usina Termoelétrica Parintins, no lago do Macurany, a 369 km de Manaus (AM), causando a morte de aves e peixes (Derramamento... 2011). Três barcos explodiram, em outubro de 2013, no rio Matapi, afluente do rio Amazonas, na área rural de Santana (a 17 km de Macapá, capital do estado do Amapá), as embarcações armazenavam de forma irregular grande quantidade de combustível (Transporte... 2014). Entre janeiro e abril de 2014, ocorreram três acidentes com explosões em barcos que armazenavam e transportavam combustíveis ilegalmente no Amapá (Ribeiro 2014). Em 2015, um navio cargueiro que transportava 5 mil cabeças de gado naufragou no Porto de Vila do Conde (Barcarena-PA) e 750 toneladas de óleo combustível vazaram no Rio Pará (Embarcação... 2015).

Acidentes envolvendo naufrágios de embarcações de pequeno e médio porte são comuns nos rios da região amazônica. Em 2017, seis naufrágios foram registrados em pouco mais de um mês apenas nos rios do Pará (Taveira 2017). Vale ressaltar que pequenos derrames e descartes de combustíveis na água podem servir como fontes pontuais de HPA comprometendo a biota existente na área devido à indução de efeitos genotóxicos e mutagênicos sobre organismos (MacDonald *et al.* 1996).

Além das atividades de transporte e transbordo de combustíveis na área, o lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais sem tratamento prévio assim como a queima de material orgânico (lixo e madeira) vêm se intensificando com o crescimento e desenvolvimento das principais cidades situadas na ZCA. As queimadas são um problema intrínseco da Amazônia brasileira e afetam milhares de quilômetros quadrados de floresta todos os anos (Cochrane 2000). Há dez anos, o Brasil ocupou o 5º lugar no ranking dos países que mais influenciam nos processos de aquecimento global e essa infeliz condição se deve às emissões de dióxido de carbono derivadas do desmatamento da floresta amazônica (IPCC 2007). Entre substâncias emitidas em grande quantidade pela queima de biomassa estão os HPA.

A queima de lixo doméstico também é uma realidade no cotidiano amazônico e permanece acobertada por motivos político-econômicos, mas em agosto de 2015 essa problemática veio ao conhecimento público quando um incêndio subterrâneo nos resíduos sólidos do Lixão do Aurá (próximo ao Rio Aurá na Região Metropolitana de Belém-PA), provocado por catadores de uma empresa de seleção de lixo, liberou uma enorme quantidade de fumaça que encobriu o céu de algumas áreas da cidade de Belém durante vários dias (Fogo... 2015). A queima de resíduos sólidos ainda é o principal meio de destinação do lixo produzido nas ilhas próximas aos grandes centros urbanos da ZCA, visto que a coleta de lixo por empresas especializadas não abrange essas áreas.

O monitoramento das condições ambientais e das atividades urbanas, portuárias e industriais é fundamental para diagnosticar e avaliar danos aos ecossistemas e às comunidades aquáticas. Portanto, a caracterização de fontes e a avaliação dos níveis de HPA são de suma importância. Trabalhos publicados envolvendo HPA em sedimentos da região Amazônica ainda são incipientes e, em sua grande maioria, estão disponíveis somente sob a forma de

teses e dissertações, tendo como foco de estudo as proximidades de fontes pontuais de contaminação.

Wilcke et al. (2000) encontraram concentrações de HPA entre 13 e 58 ng g⁻¹ em planícies de inundação da região amazônica. Lima (2009) traçou um histórico deposicional de HPA em testemunhos sedimentares nas Cidades de Belém (PA), Barcarena (PA) e Santana (AP). Evangelista (2013) estudou HPA em testemunhos do igarapé Tucunduba, nas proximidades do rio Guamá (Belém-PA). Sodr  (2014) otimizou uma metodologia visando   determinac o de HPA em sedimentos da baia de Guajar  (Bel m-PA), utilizando a cromatografia l quida de alta efici ncia com detector UV-Vis-DAD. Santos (2014) avaliou a rela o entre HPA presentes nos sedimentos e em organismos bent nicos do Terminal de Miramar (TEMIR) na Baia de Guajar  mostrando uma forte liga o entre a presen a de HPA e a redu o na densidade populacional dos organismos.

O desenvolvimento deste trabalho veio a partir da necessidade de expans o da  rea de estudo dentro da ZCA e de amplia o da malha amostral para al m dos focos de contamina o, coletando informa es de HPA em locais onde a influ ncia antr pica  , em teoria, m nima. Este trabalho diferencia-se dos demais desenvolvidos anteriormente na  rea por iniciar uma discuss o sobre *baselines* para estes contaminantes org nicos na regi o amaz nica, o que permite analisar riscos potenciais de contamina o e identificar concentra es naturais na  rea, possibilitando uma completa avalia o da polui o por HPA nos sedimentos superficiais de sistemas aqu ticos da ZCA (estados do Par  e do Amap ).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como principal avaliar o grau de contaminação dos sedimentos superficiais da Zona Costeira Amazônica (Belém-PA, Macapá-AP e Santana-AP) pelos dezesseis HPA considerados como prioritários em estudos ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e quantificar HPA em sedimentos superficiais na ZCA por métodos cromatográficos;
- Determinar a distribuição de HPA em áreas portuárias amazônicas com elevada hidrodinâmica;
- Identificar as principais fontes de HPA através do uso conjunto de razões diagnósticas e ferramentas estatísticas;
- Avaliar a qualidade dos sedimentos da ZCA com relação aos riscos ecológicos segundo Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS);
- Iniciar uma discussão sobre *baselines* para os HPA na ZCA;
- Comparar o grau de contaminação por HPA entre as áreas estudadas na ZCA;
- Ampliar o banco de dados sobre HPA na ZCA, através do tratamento e publicação de dados pré-existentes e coleta de amostras em áreas ainda não estudadas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPA são poluentes orgânicos voláteis amplamente presentes no meio ambiente, são compostos aromáticos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, organizados sob forma linear, angular ou agrupada (Bouloubassi *et al.* 2012, Bragato *et al.* 2012, Callén *et al.* 2013, Carver *et al.* 1986, Lea-Langton *et al.* 2013, Netto *et al.* 2000, Readman *et al.* 2002). Há mais de 100 HPA reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das diversas posições em que estes anéis podem se ligar entre si.

HPA são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais, sendo alguns desses contaminantes descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (WHO 1983). A formação desses contaminantes tem sua origem principalmente na combustão incompleta da matéria orgânica, origem essa influenciada primariamente por fatores como temperatura e pressão que direcionam o perfil constituinte dos mesmos (Page *et al.* 1999). Deste modo, incêndios florestais e de campos, assim como a queima de combustíveis fósseis, seriam fontes primárias de HPA para o meio ambiente.

Entretanto, as maiores emissões de HPA provêm de processos industriais ligados à produção de aço e alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito e por resíduos sólidos industriais. Atividades petroquímicas como o processo de refino na indústria do petróleo, assim como, acidentes que envolvem o derramamento direto de óleo e seus derivados em corpos aquáticos também elevam consideravelmente os níveis ambientais de HPA (Page *et al.* 1999, Sisino *et al.* 2003, Yunker *et al.* 2002).

A Figura 3.1 ilustra a classificação dos hidrocarbonetos (HC) de maneira geral e demonstra que os HPA podem ter sua origem atrelada ou não à atividade antrópica. Os HPA antropogênicos subdividem-se ainda em uma origem relacionada ao petróleo e seus derivados (petrogênicos) ou à queima incompleta de compostos orgânicos (pirolíticos). Outra fonte potencial de HPA, não descrita na Figura 3.1, é síntese biogênica. A síntese de HPA por algas (Borneff *et al.* 1968), bactérias (Brisou 1969, De Lima-Zanghi 1968, Knorr & Schenk 1968, Mallet & Tissier 1969, Niaussat *et al.* 1970) e plantas (Graef & Diehl 1966, Hancock *et al.*

1970) pode ser uma fonte considerável em áreas remotas ou isoladas dos grandes centros urbanos (Krauss *et al.* 2005).

Embora existam poucos dados de HPA em regiões temperadas, esses sugerem que há uma diferença na composição das misturas desses compostos quando comparadas com a composição apresentada nas regiões tropicais. (Wilcke & Amelung 2000). Jürgens *et al.* (2000) e Wilcke *et al.* (2003) sugerem um predomínio de naftaleno nos solos do estado do Amazonas relacionado à queima de biomassa e biogênese pela vegetação de médio e grande porte pertencente à família Annonaceae, principalmente pelas espécies *Rollinia insignis* e *Xylopia benthamii*. Chen *et al.* (1998a,b), Wilcke *et al.* (2002) e Wilcke *et al.* (2003) consideram as comunidades de cupins como fontes de naftaleno, fenantreno e perileno para os solos da Amazônia Central.

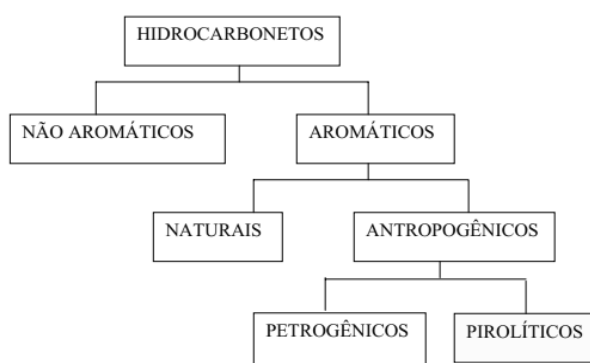

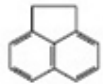
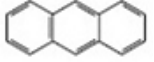
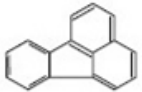
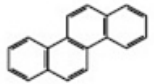
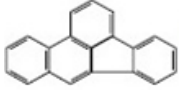


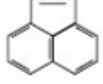
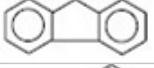
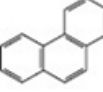

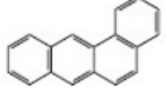
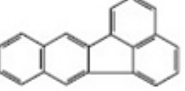
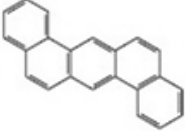



Figura 3.1 - Classificação genérica dos hidrocarbonetos.
Fonte: Vollhardt & Schore (2004).

De acordo com a USEPA, dezesseis HPA são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários (Tabela 3.1). Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos, com massa molecular variando entre 128 e 278 g mol⁻¹. Suas características físico-químicas, como solubilidade e pressão de vapor, são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico. A solubilidade em água dos HPA varia entre os altamente insolúveis a pouco solúveis em água, enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis e compostos relativamente pouco voláteis (Brito *et al.* 2005, Netto *et al.* 2000).

Tabela 3.1 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) considerados como prioritários em estudos ambientais de acordo com a USEPA.

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		Tóxico
Acenafteno		Mutagênico
Antraceno		Mutagênico
Fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Criseno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo[b]fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]pireno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo[g,h,i]perileno		Carcinogênico
Acenaftilieno		Mutagênico
Fluoreno		Mutagênico
Fenantreno		Tóxico e mutagênico
Pireno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo[k]fluoranto		Carcinogênico e mutagênico
Dibenzo[a,h]antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Indeno[1,2,3-cd]pireno		Carcinogênico

A massa molecular está inversamente relacionado com a solubilidade dos HPA, que diminui com o aumento do número de anéis. Os HPA apresentam características lipofílicas, onde seus constituintes são classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis. O mesmo pode ser relacionado com a volatilidade dessa classe de substâncias, onde compostos com menor massa molecular apresentam elevada pressão de vapor e conseqüentemente ampla dispersão ambiental (Brito *et al.* 2005, Netto *et al.* 2000).

A degradação ambiental dos HPA pode ocorrer por processos físico-químicos, como no caso da degradação por foto-oxidação, ou pela ação biológica de microorganismos (Hwang & Cutright, 2002). Muitos estudos vêm demonstrando a capacidade hidrocarbonoclástica de diferentes espécies de bactérias, fungos e leveduras (Chaillan *et al.* 2004, Hedlund *et al.* 2001).

Os HPA também podem ser biotransformados pela ação de enzimas específicas presentes em grandes vertebrados (Warshawsky 1999). O processo de biotransformação dos HPA é crucial na ativação e formação de possíveis agentes carcinogênicos (Hajslová & Zrostlikova 2003). As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de alguns HPA conferem a esses contaminantes a razão para a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países no mundo. Uma vez absorvidos pelas células, os HPA são metabolicamente ativados e, desta maneira, tornam-se reativos a grupos nucleofílicos presentes em macromoléculas celulares. A formação de adutos de DNA é considerada essencial na carcinogenicidade química desses xenobiontes (Klaassen *et al.* 1996).

3.1.1 Propriedades Físico-químicas

Os HPA são sólidos à temperatura ambiente, tem altos pontos de ebulição e fusão e suas propriedades físico-químicas são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (Bragato *et al.* 2012, Callén *et al.* 2013, Costa 2001, Lea-Langton *et al.* 2013). O caráter hidrofóbico desses compostos é fortemente influenciado por suas propriedades físicas e químicas, sendo estas, o fator preponderante na acumulação dos HPA em sedimentos. Os HPA têm baixa solubilidade em água e sua solubilidade diminui com o aumento do tamanho da molécula, sendo o naftaleno o único HPA relativamente solúvel (32 mg L⁻¹). Os HPA com

estruturas de arranjo linear dos anéis aromáticos fusionados são normalmente menos solúveis que os compostos que possuem estruturas angulares ou condensadas (Redman *et al.* 2002).

As espécies com anéis aromáticos com substituições alquiladas possuem menor solubilidade em água, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação. Com o aumento da solubilidade dos HPA em água sua biodisponibilidade cresce em proporção direta enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta sua massa molecular (Netto *et al.* 2000).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é uma propriedade físico química que pode ser usada para verificar a afinidade desses compostos com a matéria orgânica em matrizes ambientais. Quanto maior o valor do logaritmo desse coeficiente, mais hidrofóbica é a substância. Assim, os HPA que apresentam valores de $\text{Log } K_{ow} > 1$, no ambiente marinho, tendem a associar-se ao material orgânico particulado em suspensão e ao sedimento. Segundo Schwarzenbach *et al.* (2016), o K_{ow} é extremamente útil quando se avalia a disponibilidade e bioacumulação de compostos orgânicos na biota e fração aquosa. Quanto maior o K_{ow} , mais lipossolúveis serão os HPA, ou seja, mais hidrofóbico, sendo este fator o governante na disponibilidade para os organismos vivos.

Outra propriedade importante dos HPA é a constante de partição com carbono (K_{oc}), que consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos. HPA com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de K_{oc} variando de 103 a 104, indicando um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos (Fernández *et al.* 1999). Os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos têm valores de K_{oc} entre 104 a 106, indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente. Deste modo, diferentes ecossistemas podem adsorver HPA em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico.

A pressão de vapor e a constante de Henry (relação entre solubilidade de um gás e a pressão) dos compostos aromáticos também diminuem com o aumento da massa molecular. Como reflexo destes fatores, HPA de 2 ou 3 anéis tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, HPA com 4 anéis distribuem-se entre as fases do ar e HPA com 5 ou mais anéis concentram-se principalmente no material particulado atmosférico. A pressão de vapor e constante de Henry são as propriedades governantes no transporte e distribuição dos HPA via atmosfera sendo considerados os responsáveis pelo fato desses contaminantes serem

encontrados em níveis consideráveis em regiões remotas e distantes de centros urbanos e industriais (Macdonald *et al.* 2005).

HPA são compostos relativamente inertes e suas reações mais comuns são as reações de substituição ou de adição eletrolítica. Como as reações de adição destroem a aromaticidade do sistema conjugado diminuindo a estabilidade da molécula, elas são, muitas vezes, seguidas por reações de eliminação, que regeneram o sistema aromático e dão origem a um produto final de substituição. Por esse motivo os valores de algumas constantes físico-químicas são relevantes para a compreensão do comportamento ambiental e toxicológico destes compostos no que se refere ao transporte, distribuição, disponibilidade, bioacumulação e toxicidade dos HPA nos compartimentos ambientais e consequentemente na biota (Netto *et al.* 2000). A Tabela 3.2 apresenta as principais características físico-químicas dos 16-HPA-USEPA.

Tabela 3.2 - Principais características físico-químicas dos 16-HPA-USEPA.

HPA	PM	PF (°C)	PE (°C)	PV (°C)	K _{wo}	Solubilidade (mol L ⁻¹)	Constante de Henry 25°C (kPa)
Nap	128	81	217	10,4	3,4	3,17.10 ⁴	4,89.10 ⁻²
Acy	152	92-93	-	8,9.10 ⁻¹	4,07	-	1,14.10 ⁻³
Ace	154	95	279	2,9.10 ⁻¹	3,98	3,93.10 ³	1,48.10 ⁻²
Flo	166	115-116	295	8,0.10 ⁻²	4,18	1,98.10 ³	1,01.10 ⁻²
Fhe	178	216	342	8,0.10 ⁻³	4,5	73	7,3.10 ⁻²
Ant	178	100	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³	3,98.10 ⁻³
Flt	202	108	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260	6,5.10 ⁻⁴
Pyr	202	150	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135	1,1.10 ⁻³
Chr	228	160	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14	-
BaA	228	253	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2,00	-
BbF	252	168	4821	6,7.10 ⁻⁵	6,84	1,20	5,1.10 ⁻⁵
BkF	252	215	480	1,3.10 ⁻⁷	6,12	0,76	4,4.10 ⁻⁵
BaP	252	178	496	7,3.10 ⁻⁷	6,5	3,80	3,4.10 ⁻⁵ (20°C)
DahA	276	278	545	1,4.10 ⁻⁸	7,1	0,26	2,7.10 ⁻⁵ (20°C)
IcdP	276	162	536	1,3.10 ⁻⁸	6,58	62	2,9.10 ⁻⁵ (20°C)
BghiP	276	266	524	1,3.10 ⁻⁸	6,5	0,50 (27°C)	7.10 ⁻⁵

PM = peso molecular em unidade de massa atômica (u.m.a.); PF = ponto de fusão; PE = ponto de ebulição; PV = pressão de vapor (25°C); K_{wo} = coeficiente de partição octanol-água.

3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Estuários

Os estuários caracterizam uma região natural de transição ecológica extremamente delicada, os ecótonos. Eles desempenham uma importante função de ligação e de trocas entre os ecossistemas terrestres e marinhos. Estes locais apresentam grande importância biológica, pois agrupam uma intensa variedade de espécies, sendo também considerados como “berçários” para vários organismos devido ao seu caráter semifechado que gera uma região protegida e acúmulo de nutrientes (Thurman & Trujillo 1999).

Os estuários são regiões que apresentam um delicado ecossistema e, muitas vezes, são afetados pela presença de organoclorados, metais pesados e HPA. São particularmente vulneráveis à contaminação por petróleo, seus derivados e produtos de sua oxidação por frequentemente abrigarem instalações portuárias e apresentar circulação restrita (Gundlach & Hayes 1978, Kennish 1996).

A grande quantidade de material em suspensão, muitas vezes presente nos estuários, funciona como sítio ativo para contaminantes (Volkman *et al.* 1992). Os sedimentos finos desses *habitats* adsorvem os HPA, podendo disponibilizar estes compostos por muitos anos e até mesmo interromper o desenvolvimento das comunidades bentônicas (Kennish 1997).

Enquanto a presença física da poluição por HC nos *habitats* mais sensíveis cria condições inóspitas para o sucesso do assentamento de muitas populações bentônicas, o decréscimo do pH e de níveis de oxigênio resultantes da decomposição microbiana e outros processos oxidativos aumentam a mortalidade e diminuem a quantidade de alimento disponível para os sobreviventes, amplificando os efeitos físicos de deterioração ambiental (Kennish 1997).

A comunidade bentônica, nos sistemas estuarinos, geralmente sofre dizimação total ou parcial imediatamente após grandes cargas de poluição por HPA, apesar de começar a se recuperar algumas semanas após um evento de poluição ela geralmente não atinge os níveis de antes do evento em um período de até três anos (Laws 1993).

O transporte dos HPA (Figura 3.2) nos ambientes de maneira geral se dá principalmente por via atmosférica associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos. Uma vez emitidos para a atmosfera, os HPA podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma

dissolvida ou particulada) sobre sistemas aquáticos e terrestres (Garban *et al.* 2002, Rose & Rippey 2002).

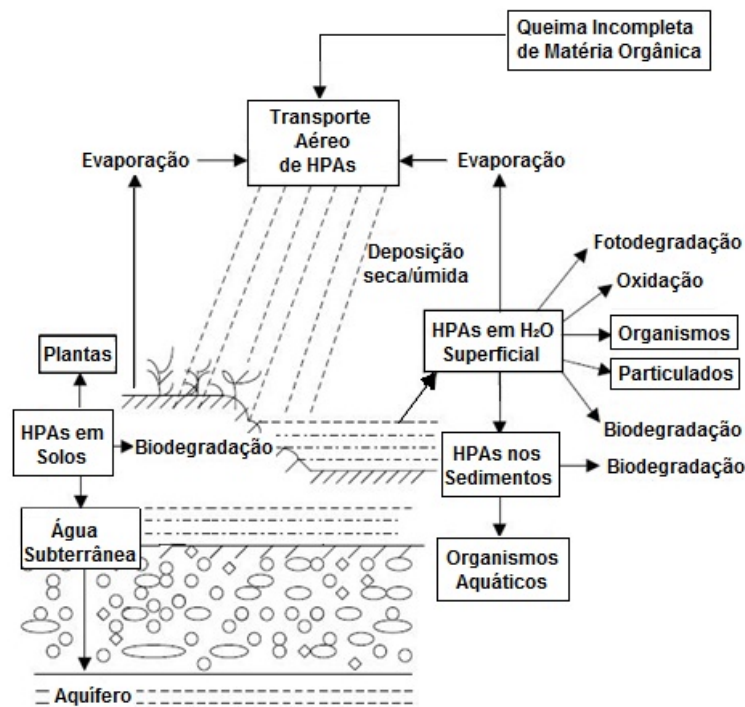


Figura 3.2 - Esquema geral do transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre as esferas terrestres.

Fonte: Modificado de Ming-Ho & Tsunoda (2005).

O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são características importantes na distribuição de HPA no ambiente estuarino. Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água, o que permite prever possíveis processos cumulativos em compartimentos como sedimentos ricos em matéria orgânica, assim como na bioacumulação em sistemas biológicos. A interação dos HPA com outras moléculas orgânicas pode amplificar a persistência desses compostos no ambiente, característica esta que aumenta a periculosidade destes compostos em estuários (Neff 1979).

3.1.3 Fontes de HPA

3.1.3.1 Fontes naturais (biogênicas e geogênicas)

Alguns HPA são originados a partir de precursores naturais, derivados de processos diagenéticos de marcadores específicos (biosíntese). Em regiões preservadas, as concentrações de HPA biogênicos são mais pronunciadas e sua presença pode caracterizar processos de evolução de ecossistemas e/ou indicar ação antrópica. Além da formação diagenética, os incêndios florestais e as exsudações submarinas, ou seja fontes geogênicas também contribuem com a presença de HPA no meio.

Alguns autores afirmam que os HPA são sintetizados a partir de algas ou bactérias (Knorr & Schenk 1968), embora outros mostrem que as bactérias concentram HPA, mas não os sintetizam (Hase & Hites 1976). De uma forma ou de outra, eles podem controlar certas etapas da diagênese da matéria orgânica na formação de compostos biogênicos, como a aromatização de precursores de terpenóides ou pigmentos (Wakeham *et al.* 1980). O perileno é um HPA de 5 anéis aromáticos, não apresentando alquilação em sua estrutura. Pode ser derivado de transformação diagenética de precursores *in situ* e pela combustão de matéria orgânica, além de poder ser encontrado no petróleo.

As elevadas concentrações de perileno em regiões preservadas refletem sua natureza biogênica, sugerindo precursores terrígenos para o composto (Gschwend *et al.* 1983). Trabalhos realizados por Aizenshtat (1973), encontraram níveis de perileno em sedimentos marinhos ricos em produtos derivados de plantas superiores, sugerindo aporte terrestre. Por outro lado, Wakeham *et al.* (1979) encontraram quantidades elevadas de perileno em sedimentos onde a influência terrestre era muito pequena sugerindo precursores aquáticos. Os pigmentos do tipo perihidroxiperilenoquinona podem ser precursores para a formação de perileno ligada a organismos aquáticos (Orr & Grady 1967).

Em regiões urbanizadas e/ou industrializadas, suas concentrações são bem mais baixas devido à influência de compostos característicos de processos de queima de combustíveis fósseis ou de lançamento de efluentes, mas as correlações entre o perileno e os HPA derivados de combustão não são representativas (Pereira *et al.* 1999). Como observado, as fontes de perileno ainda não foram muito bem esclarecidas e estudar regiões preservadas e com características diferentes entre si pode elucidar os caminhos de formação e as fontes deste composto no ambiente.

Além do perileno, outros compostos como fenantreno, metilfenantreno, metilantraceno em sedimentos de lagos tem uma origem biológica devido à degradação de material vegetal (Simoneit 2002). O naftaleno tem sido encontrado em regiões onde há presença de flores de

plantas do gênero *Magnolia*, vegetação lenhosa e ninhos de cupins como parte de seus sistemas de defesa contra parasitas e invasores (Wilcke 2000).

3.1.3.2 Fontes petrogênicas (HPA leves ou de menor massa molecular)

Os HPA petrogênicos são caracterizados por apresentarem certo grau de alquilação em sua estrutura. Geralmente, a abundância de HPA no petróleo diminui com o aumento da massa molecular, ou seja, com o aumento do número de anéis aromáticos. Os HPA petrogênicos tendem a ser mais tóxicos para os organismos e estão mais biodisponíveis para a biota (Wang *et al.* 1999).

A polaridade da molécula resulta em comportamento que difere dos compostos não polarizados sob algumas condições. O naftaleno e o fenantreno são os HPA mais abundantes em amostras contaminadas por petróleo (UNEP 2002). Os HPA petrogênicos podem ser introduzidos em derrames acidentais de combustíveis fósseis, através de exploração, produção transporte, tubulações, descarte de efluentes (industriais e urbanos) e escoamento da água superficial (Yunker *et al.* 2000, Yunker *et al.* 2002). Para este trabalho, os HPA petrogênicos serão aqueles representados por estruturas contendo de dois a três anéis aromáticos.

3.1.3.3 Fontes pirogênicas (HPA pesados ou de maior massa molecular)

Os HPA pirogênicos resultam da combustão incompleta da matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. São formados pela quebra ou rompimento do material orgânico em moléculas menores durante a pirólise e consecutivamente rearranjados em HPA não alquilados (Neff 1979). A principal fonte de HPA pirolíticos é a queima de combustíveis fósseis e óleo bruto, envolvendo motores veiculares, caldeiras industriais e navios, por exemplo, além da queima de biomassa (Neff 1979).

Os HPA mais abundantes em processos de combustão são: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluoranteno, benzopireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno (Bouloubassi & Saliot 1993). Os HPA pirogênicos são emitidos para a atmosfera na fase gasosa ou particulada e sua deposição é fortemente dependente das partições entre os compartimentos (Lima 2004). Alguns desses fatores que podem influenciar

a partição incluem: 1) pressão do HPA na fase vapor; 2) quantidade de partícula fina na atmosfera; 3) temperatura ambiente; 4) níveis de HPA (Baek *et al.* 1991). Para este trabalho, os HPA pirogênicos serão aqueles representados por compostos com estruturas apresentando acima de três anéis aromáticos.

3.1.4 Biotransformação dos HPA

Devido à baixa solubilidade aquosa dos HPA e seu carácter hidrofóbico, os mesmos são facilmente adsorvidos a partículas de matéria orgânica e, posteriormente, acumulam-se nos sedimentos. Animais consumidores não seletivos de depósitos sedimentares ingerem grandes quantidades de sedimentos expondo seu sistema gastrointestinal e superfície corpórea aos HPA sorvidos na matéria orgânica e/ou desorvidos na água intersticial (Ferguson & Chandler 1998).

Alguns organismos, como por exemplo os poliquetas, chegam a ingerir por dia uma quantidade de sedimento equivalente a vinte vezes sua massa corpórea (Cadée 1976, Jumars *et al.* 1990, Reish & Gerlinger 1997). Para estes organismos, a ingestão de sedimentos é a principal via de absorção de contaminantes associados a partículas (Forbes *et al.* 1998, Penry & Weston 1998; Weston 1990, Weston & Mayer 1998).

A biotransformação dos HPA em alguns organismos que constituem a fauna bentônica é, em princípio, semelhante ao processo de duas etapas observadas em vertebrados. Na fase I, as enzimas do Citocromo P450 (CYP) catalisam a introdução de um grupo funcional na estrutura do HPA, aumentando a solubilidade do mesmo em água. Subsequentemente, as enzimas de fase II catalisam uma ligação covalente entre o HPA e um grupo polar, o que aumenta ainda mais a solubilidade em água (Giessing *et al.* 2003a,b, Giessing & Lund 2002, James 1987, Jörgensen *et al.* 2005, Li & James 1993, Van Den Hurk & James 2000) possibilitando assim a eliminação total ou parcial dos HPA (Burchell & Coughtrie 1989, Livingstone 1998).

A Figura 3.3 ilustra os processos pelos quais os HPA serão biotransformados inicialmente pelas enzimas da fase I presentes no organismo e, também, pelo aumento da expressão de genes do CYP devido à ligação dos HPA a um receptor. As enzimas CYP são as enzimas mais importantes da fase I e a indução das mesmas irá resultar em uma maior eficiência da fase I de biotransformação. A fase I da biotransformação dos HPA é considerada

determinante no processo de eliminação total. Os metabolitos formados na fase I são então biotransformados em outros metabolitos por enzimas durante a fase II que podem ser mais facilmente eliminados do organismo, ou podem ainda ser de-conjugados a metabolitos de fase I novamente por enzimas entero-hepáticas (Jørgensen *et al.* 2008).

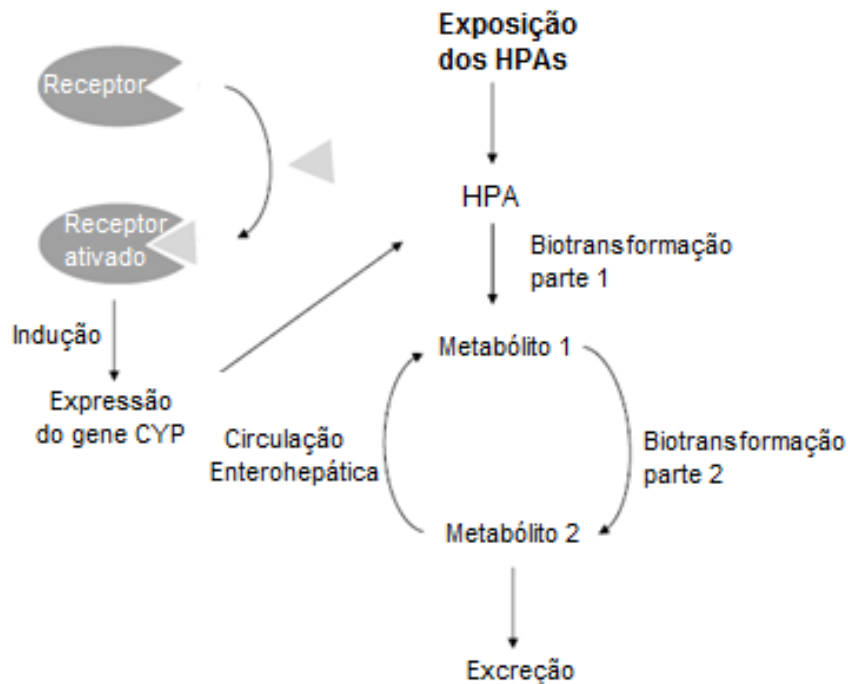


Figura 3.3 - Esquema dos processos de biotransformação e de eliminação de HPA em animais.
Fonte: Modificado de Jørgensen *et al.* (2005).

O CYP, entretanto, não é bem representado em invertebrados de maneira geral, já que organismos de baixos níveis tróficos não possuem um sistema de metabolização eficiente. Portanto, esses animais tendem a bioacumular mais intensamente os HPA (Albers, 1994).

3.1.5 Legislação

O Brasil ainda não possui uma política ou legislação a nível federal para proteção ou remediação de sedimentos, solos e águas subterrâneas. Algumas iniciativas, em termos de legislação, estão sendo tomadas em níveis locais, como é o caso do estado de São Paulo. Dos 16 HPA, somente o naftaleno é citado na lista da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), com valores guias entre 15 e 90 ppm para solo

e 100 ppb para água subterrânea. Na Holanda já existe uma norma que especifica valores de referência para HPA em solos (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Valores de referência para solos segundo a norma Holandesa.
Fonte: Modificado de CETESB (2001).

Tipo de Solo	Concentração em peso seco (mg kg^{-1})		
	Referência	Alerta	Intervenção
Concentração de HPA em solo com 0% de teor de argila e 0% do teor de matéria orgânica	0,2	4,1	8,0
Concentração de HPA em solo com 25% de teor de argila orgânica e 10% do teor de matéria orgânica	1,0	20,5	40,0

O sedimento tem uma grande capacidade de integrar os processos biogeoquímicos que controlam o acúmulo e a redistribuição da matéria orgânica e inorgânica para a coluna d'água, como: reações físico-químicas, fluxo de energia e transformações biológicas. Em virtude disso, o sedimento é reconhecido como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um sistema aquático e pode ser usado para identificar a presença de contaminantes químicos que não solubilizam ou possuem pouca solubilidade, quando difundidos em águas superficiais (Martins 2005).

No Brasil, a Resolução 344/04, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o único documento legal que se refere à contaminação de sedimentos, estabelecendo padrões para HPA. Na realidade, esta resolução foi elaborada para estabelecer diretrizes gerais e procedimentos para a avaliação do material a ser dragado (sedimento) visando o gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras. Porém, nas considerações introdutórias dessa resolução, menciona-se a necessidade de medidas eficazes para impedir a contaminação marinha, bem como a atuação de órgãos ambientais no que diz respeito ao processo de licenciamento ambiental de dragagens.

Os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução 344/04 são apropriados na ausência de um instrumento legal específico que estabelece a qualidade aceitável dos sedimentos. Dessa forma, podem-se utilizar valores orientadores descritos em publicações internacionais referentes à qualidade dos sedimentos para adequação desses padrões. Os critérios de qualidade para sedimentos, descritos na Resolução CONAMA 344/04 para 13

HPA variam entre 6,71 a 53 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (limiar abaixo do qual se prevê uma pequena probabilidade de efeitos adversos à biota) e, entre 88,9 a 2.355 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota), ambos para água doce.

3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE DE HPA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

3.2.1 Extração

A análise de compostos orgânicos em sedimentos geralmente inclui as etapas de extração com diferentes solventes orgânicos, *clean-up*, fracionamento, detecção e quantificação por técnicas cromatográficas (Lebo *et al.* 2004). Existem vários métodos que podem ser aplicados para cada uma das etapas, apresentando vantagens e limitações. A escolha do método mais adequado depende não somente do tempo e da eficiência de extração, mas também da facilidade em realizá-lo e da disponibilidade do material necessário. A maioria dos métodos de extração é baseado na liberação dos compostos devido à interação com o solvente selecionado (Lebo *et al.* 2004). Três fatores determinam o rendimento de um processo de extração: (1) A solubilidade dos compostos no solvente orgânico; (2) Acessibilidade do solvente à superfície do sedimento e à matriz orgânica; e (3) Tempo de extração.

Um solvente mais apolar, como o hexano, pode apresentar alta solubilidade para compostos orgânicos hidrofóbicos, mas não tem fácil acesso à parte mais interna da matéria orgânica do sedimento, pois esse material contém muitos grupos polares como aminas, fenóis e ácidos carboxílicos, que impedem o hexano de interagir mais fortemente com o material (Lebo *et al.* 2004). Portanto, para interagir adequadamente com a matéria orgânica é necessária a adição de um solvente polar (como a acetona) ao hexano, ou utilizar um único solvente de média polaridade como o diclorometano (Lebo *et al.* 2004).

Existe uma variedade de técnicas comumente usadas para extração de hidrocarbonetos (HC) em sedimentos, dentre elas as mais comuns são a extração Soxhlet e a extração utilizando um sistema de ultrassom. A extração com Soxhlet é um processo lento, requer grandes quantidades de solvente e pode degradar termicamente os compostos mais lábeis, enquanto que a extração ultrassônica apresenta uma alta eficiência de extração, baixo custo operacional e temperaturas menores (Banjoo & Nelson 2005).

Apesar de apresentarem um custo mais elevado, técnicas como extração por fluido supercrítico, extração por solvente pressurizado e extração por micro-ondas são igualmente aplicadas, nesse tipo de determinação (Brito *et al.* 2005). De forma geral, cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, sendo a escolha determinada principalmente em função do custo, simplicidade de operação, economia de material e de tempo (Banjoo & Nelson 2005).

Na extração além dos HC, diversos compostos (triglicerídios, ácidos graxos, esteróis, etc) são coextraídos, por isso há a necessidade de uma limpeza do extrato, através de colunas cromatográficas de bancada (*clean up*). O *clean up* utilizando adsorção em fase sólida é o método mais utilizado na “limpeza” da amostra e fracionamento dos constituintes, neste processo são utilizadas sílica, alumina e solventes apolares na eluição dos analitos (USEPA 2007,1996).

A principal dificuldade associada com a determinação de HPA em amostras ambientais é a extrema complexidade das matrizes. Mesmo após a purificação, a fração que contém os HC ainda pode conter centenas de outros compostos. Por isso, é fundamental que o método escolhido ofereça boa eficiência de extração e *clean up*. Dentre os métodos analíticos utilizados em estudos de HPA, a cromatografia ocupa um lugar de destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação desses compostos (Lanças 2004).

3.2.2 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

A cromatografia é um método físico-químico de separação fundamentado na migração diferencial dos componentes de uma mistura complexa, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (Degani *et al.* 1998).

A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, e para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (Degani *et al.*, 1998). As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas considerando-se diversos critérios como, por exemplo, o modo de separação (Skoog *et al.* 2009) (Figura 3.4).

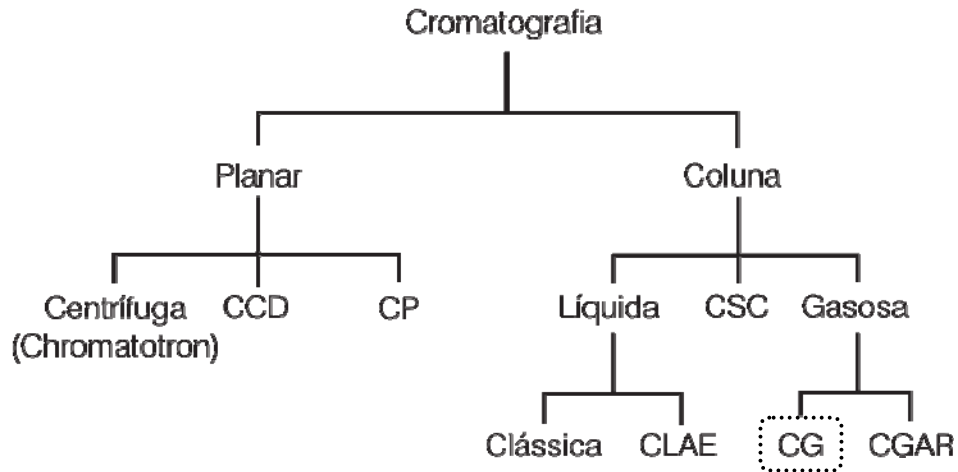


Figura 3.4 - Classificação dos métodos cromatográficos segundo o modo de separação, com destaque para o método que será utilizado neste trabalho.

Fonte: Skoog et al. (2009).

As técnicas de análise cromatográfica mais utilizadas na identificação dos HPA são: a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida (LC), ambas associadas a diversos tipos de detectores. Os analitos voláteis, semi-voláteis e termicamente estáveis são analisados por GC, já os compostos com massa molecular um pouco mais elevada ou que apresentem sensibilidade a altas temperaturas devem ser analisados por LC (Luz 2010).

A GC é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis ou semi-voláteis, onde a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). A Figura 3.5 mostra os componentes básicos de um GC.

Nesses equipamentos é necessário o controle da temperatura do injetor, da coluna e do detector, as quais são mantidas por termostatos. Como a temperatura é um fator extremamente importante, grande parte das análises por GC é feita com programação de temperatura, obtendo-se melhor separação com picos mais simétricos em menor tempo de análise (Degani *et al.* 1998).

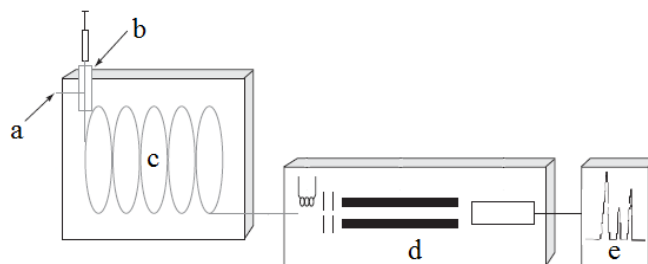


Figura 3.5 - Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso; a) entrada do gás de arraste, b) injetor, c) coluna, d) detector e e) registrador e cromatograma.

Fonte: Modificado de Skoog *et al.* (2009).

A GC é uma técnica analítica muito utilizada por possuir um alto poder de resolução, com limites de detecção variando de nano a picogramas (10^{-9} - 10^{-12} g). A escolha da fase móvel (gás de arraste) depende do tipo de detector que está sendo usado e do tipo de coluna, sendo que este gás deve apresentar elevado grau de pureza e ser inerte quimicamente em relação à fase estacionária. Hidrogênio, nitrogênio e hélio são os mais empregados (Degani *et al.* 1998, Skoog *et al.* 2009).

Os detectores de maior aplicação são o detector por ionização em chama e o detector de condutividade térmica. Atualmente, espectrômetros de massa têm sido acoplados a equipamentos de GC possibilitando a identificação imediata das substâncias presentes na amostra (Skoog *et al.* 2009).

A GC separa os componentes de uma mistura e a espectrometria de massa fornece informações estruturais de cada analito. Combinando essas duas técnicas é possível ter tanto uma análise qualitativa como quantitativa e avaliar uma solução contendo uma série de compostos químicos.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A costa brasileira possui uma das maiores áreas contínuas de manguezal do mundo, com cerca de 1 milhão de hectares e cuja vegetação apresenta sua maior exuberância nas latitudes próximas à linha do Equador, área denominada Zona Costeira Amazônica (ZCA) (Fernandes 2003). Ela está inserida no contexto das regiões tropicais úmidas situadas entre 5° N e 4° S e os meridianos 43° W e 51° W, posição equatorial e subequatorial, e estende-se por 2.250 km abrangendo três estados brasileiros: Amapá, Pará e Maranhão (Ab'Saber 2005).

As cidades de Belém-PA, Macapá-AP e Santana-AP constituem a área de estudo deste trabalho. Nessas regiões se desenvolve a maior extensão contínua de manguezais do planeta, os estuários estendem-se por mais de 80 km continente adentro em uma fisiografia com baixo relevo (0 a 80 m), ampla planície costeira (com até 70 km de largura), alta densidade de drenagem e processos ativos de erosão e sedimentação (Souza Filho *et al.* 2005).

A área de estudo é caracterizada pelo comércio, transporte, armazenagem e transbordo de combustíveis; pelas atividades pesqueiras e de extrativismo vegetal; e pelas indústrias variadas (curtição de couro, produção de alumínio, celulose e papel) (Lima 2009).

3.3.1 Belém - Pará

Na região paraense, o trabalho englobou a Baía do Guajará, o Rio Guamá e o Rio Aurá, área compreendida entre as coordenadas: 48°30' W e 49°00' W e 2°00' S e 1°30' S. O Rio Aurá e a orla da cidade de Belém, também entram como área de estudo neste trabalho visto que mesmo as amostras tendo sido coletadas em período anterior ao início do doutorado, o tratamento e a interpretação dos dados assim como a publicação de artigos abrangendo o estudo dos HPA nesses dois locais ocorram durante o doutorado.

A cidade de Belém e sua região metropolitana (RMB) apresentam, aproximadamente 1,7 milhão de habitantes (IBGE, 2010a) e situa-se a uma altitude média de 15 m em relação ao nível do mar, na confluência do rio Guamá (ao sul) com a Baía do Guajará, sob influência marinha e fluvial.

A rede de abastecimento chega a 80% das residências, mas somente 8% da descarga domiciliar está conectada à rede coletora de resíduos, o que provoca o descarte inadequado dos dejetos em 14 bacias que abastecem a cidade (IBGE 2012). Os dados mais recentes encontrados na literatura, entretanto estimados há mais de 15 anos, indicam que os corpos d'água próximos à cidade de Belém recebem efluentes de 30 km de drenagens naturais, que cortam a zona urbana da cidade e transportam uma carga total de 60.000 m³ dia⁻¹ de esgoto *in natura* (Corrêa 2002). Além disso, Belém está no ranking de municípios com maior percentual de esgoto a céu aberto entre as cidades brasileiras com mais de 1 milhão de habitantes, entorno de 44,5% domicílios, e também com relação ao lixo acumulado (10,4%) (IBGE 2012).

Em toda a área predominam as atividades portuárias de pequeno e médio porte, há também um intenso tráfego fluvial de embarcações, principalmente no entorno do Terminal de Miramar (TEMIR) e Porto da SOTAVE (Baía do Guajará).

3.3.1.1 Geologia da área

Geologicamente, a região é constituída por uma área insular e outra continental, desenvolvida sobre um terraço de erosão, com altitude de 5 m, bruscamente delimitado por nítidas escarpas voltadas para as águas do estuário Guajará e Furo do Maguari (Pará 1995). Nessa ocorrem os sedimentos Terciários de Formação Barreiras, os sedimentos Quaternários do Pós-Barreiras e sedimentos Holocênicos.

A Formação Barreiras é constituída de sedimentos continentais, argilosos, arenosos, com presença de fósseis vegetais e animais, e ocasionalmente conglomeráticos e ricos em hematita/goethita. O Pós-Barreiras apresenta sedimentos arenosos que variam de creme-amarelados e amarelo-alaranjados até branco, com silte e argila intercalados. As argilas são de coloração cinza escuro a cinza claro e contém restos de vegetais, localmente apresentam-se laminados com intercalações de níveis milimétricos a centímetros de silte e areia fina, são incluídos também arenitos ricos em hematita/goethita sob forma de blocos, sustentados por uma matriz areno argilosa incoesa (Nascimento *et al.* 1998).

Os sedimentos Holocênicos que constituem as formações aluviais recentes que ocorrem nas áreas das baixadas inundáveis da faixa litorânea e nos vales de rios e igarapés da região. Constituem-se de areias e argilas com siltes associados, as areias são de granulometria fina à média de cor marrom, com intercalações de argila e silte. As argilas são cinza, marrom e às vezes preta, portadora de restos vegetais com galhos e folhas, contendo bioturbações e laminações plano-paralelas formadas por intercalações de argilas, siltes e areias finas em níveis milimétricos (Nascimento *et al.* 1998).

A fisiografia da região pode ser simplificada em zonas de Terra Firme, com as cotas maiores que 14 m, e as zonas de várzeas, inferiores a 4 m. Nas zonas com cotas mais elevadas predominam os terrenos sedimentares do Quaternário (Pleistoceno; mas alguns terciários), consistindo em níveis de concreções ferruginosas intercaladas em corpos de areia ou argila. Nas zonas de baixadas ocorrem sedimentos do Quaternário (Holoceno), compostos por

argila/silte inconsolidados. Algumas áreas são terrenos fluviais inundáveis, sobretudo na época chuvosa ou durante a maré de lançante (Pará 1995).

3.3.1.2 Clima

Belém é a capital mais chuvosa do Brasil, seu clima é classificado como tropical úmido sem estação fria, com temperaturas médias anuais que variam entre 29°C e 34°C, baixas amplitudes térmicas diárias, índices de umidade relativa do ar raramente menores que 70% (oscilando em torno de 90%), a menor precipitação mensal é sempre superior a 60 mm e o total pluviométrico superior a 2.500 mm. Esses dados são indicativos de uma região com bastante calor e umidade (Somar Meteorologia 2015).

São comuns precipitações pluviométricas, ditas de convecção, trazidas pelos ventos NE sobre a baía de Guajará e ilhas adjacentes (Bastos *et al.* 2002). A região não apresenta meses secos bem definidos, além de não existir uma repartição muito uniforme das chuvas durante o ano; o que ocorre é uma sensível diminuição mensal das precipitações a partir do mês de junho, geralmente atingindo índices mínimos em torno de outubro e novembro (SUDAM 2013). O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os sistemas hídricos da região (Moraes *et al.* 2005).

3.3.1.3 Vegetação

Na RMB existe um predomínio da floresta densa do tipo Ombrófila Aluvial (açai e buritirama) e outras plantas rosuladas (*Heliconia*), nas áreas quaternárias aluviais. Observa-se, também, ucuúba, samaumeria e açacu, que ocupam as áreas de aluviões mais consolidadas. Em áreas mais próximas ao rio Guamá e baía de Guajará encontram-se espécies como *Rhizophora mangle* (Mangue) e *Avicennia* sp (Siriúba) que recobrem estreitas faixas das planícies, e onde essas são ausentes, ocorre a vegetação de Várzea e Igapó como *Euterpe oleracea* (açai), *Montrilia fluxuosa* (buriti) e *Montrichardia arborescens* (aninga) (Gonçalves *et al.* 2006, Pinheiro 1987).

3.3.1.4 Hidrodinâmica

O estuário Guajará representa um ambiente caracterizado por uma alta energia e como consequência, não apenas a fisiografia, como o próprio relevo da calha estuarina está sujeito às modificações periódicas relativamente rápidas (Pinheiro 1988). A superfície das águas, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza-se como um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação das correntes de marés que com a presença frequente de ondulações irregulares define um regime de fluxo turbulento (Monteiro *et al.* 2015).

Pinheiro (1987) classifica a baía do Guajará como um sistema com padrão de circulação uniforme, que no período entre a preamar e baixa-mar tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície, sendo a dinâmica das águas um sistema de elevada energia hidráulica. A sazonalidade e a entrada da maré salina provocam alterações nas propriedades físico-químicas das águas e na concentração do material em suspensão (Cordeiro 1987, Pinheiro 1988).

Apesar da forte imposição das correntes e das marés, as ondas, de até 1,5 m, geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica deste sistema, o qual propicia a mistura das águas e constante ressuspensão dos sedimentos de fundo nos bancos e margens. Além disso, promovem degradação, principalmente, na margem urbanizada do estuário e, por outro lado, criam situações de agradação em locais específicos (Cordeiro 1987).

3.3.2 Macapá e Santana - Amapá

No Setor Costeiro Estuarino do Estado do Amapá concentra-se a maior parte da população do estado, com 75% dos habitantes amapaenses. Macapá (capital do Amapá) e Santana (município distante 18 km de Macapá) possuem uma população de 590.177 habitantes, equivalente a 63% da população do estado (IBGE 2010b).

Essas duas cidades amapaenses, assim como muitas outras cidades localizadas na costa norte brasileira, não possuem um sistema de tratamento de esgoto adequado, sendo o mesmo lançado diretamente no sistema hídrico do Canal de Santana, localizado entre a orla urbana municipal e a ilha de Santana (Silva *et al.* 2001). A economia local baseia-se no turismo, comércio, indústria, pecuária (bovina e bubalina), agricultura e, principalmente, extração mineral. Os principais produtos comercializados são: madeira, minério (mangans e

crômio) e celulose, além das atividades de transbordo e transporte de petróleo e derivados (Berrêdo *et al.* 2001, Cunha *et al.* 2004).

3.3.2.1 Geologia da área

Os sedimentos terciário-quadernários adjacentes à zona costeira estuarina do Estado do Amapá são representados pelas rochas da Formação Barreiras (arenitos argilizados, argilitos siltosos e conglomerados) em sistemas de leques aluviais e lacustres. A distribuição dos sedimentos ocorre no domínio dos municípios de Macapá, Santana, Itaubal, Cutias e nordeste do Município de Mazagão (Nittrouer *et al.* 1999).

Nittrouer *et al.* (1999) descreveu duas fases de desenvolvimento da planície costeira do Amapá durante o Quaternário: pré-holocênica, com processos de organização natural do relevo da região e holocênica apresentando uma reorganização contínua de sua rede de drenagem na qual processos aluviais contribuíram para o remodelamento da superfície desta planície. Observou ainda a ocorrência de 3 unidades distintas: sedimentos argilo-arenosos, que constituem a base da formação, sedimentos areno-argilosos e sedimentos arenosos e conglomeráticos.

Segundo Silveira & Santos (2006) a linha de costa do Estado do Amapá demonstra uma grande instabilidade morfológica, devido à ação de diversas forçantes na região, tais como o regime de ventos (predominância de alísios de nordeste), alta precipitação, o sistema de circulação geral do oceano Atlântico (Corrente Norte Equatorial e reflexão da Corrente Norte Brasileira) e a descarga do Rio Amazonas.

Fazem parte da fisiografia do Estado do Amapá as bacias hidrográficas dos rios: Matapi, Curiaú, Pedreira, Ipixuna, Macacoari, Gurijuba, Araguari e das Ilhas da Pedreira e Arquipélago do Bailique (IEPA 2004).

3.3.2.2 Clima

O clima amapaense caracteriza-se por ser equatorial quente-úmido caracterizado principalmente por elevadas precipitações anuais com média de $2.550 \text{ mm ano}^{-1}$, a variação de temperatura é pequena, em virtude de sua localização, próxima a linha do Equador, sendo média anual igual a $26,6^\circ\text{C}$ (Neves *et al.* 2011).

O período chuvoso segue de dezembro a agosto, não chegando a 3.000 mm. A estação mais seca vai de setembro a meados de dezembro, quando se registram as temperaturas mais altas (INMET 2015). Os ventos predominantes são os alísios do hemisfério norte, que sopram do nordeste, porém durante o período seco, devido ao recuo da frente intertropical na direção norte, chegam ao litoral amapaense os alísios do hemisfério sul (SUDAM 2013).

3.3.2.3 Vegetação

A vegetação característica do litoral estuarino do Estado do Amapá apresenta um conjunto ímpar, moldado pela dinâmica do Rio Amazonas, onde predominam os campos naturais e as florestas de várzea. Na planície costeira do Estado do Amapá ocorre uma cobertura de floresta denominada Formação Pioneira caracterizada por espécies que se encontram no estágio de sucessão com ecossistemas dependentes de fatores ecológicos estáveis sendo dividida em Campos da Planície do Amapá (IEPA 2004).

As espécies características das florestas de várzea na região estuarina do Amapá são marcadas pelo domínio de palmeiras, destacando-se o açaí (*Euterpe oleracea*), buriti (*Mauritia flexuosa*), ubuçu (*Manicaria saccifera*) e urucuri (*Attalea excelsa*) (IEPA 2004).

Os solos hidromórficos são bordejados por vegetação do tipo macrófitas aquáticas na margem interna dos canais e pequenos rios, e vegetação constituída por espécies do tipo aningas (*Montrichardia arborencens*), *Eichhornia crassipes* e outras associações do tipo palmeiras (Costa Neto *et al.* 2006).

3.3.2.4 Hidrodinâmica

As várzeas do estuário amazônico recebem influências das marés oceânicas através de dois pulsos diários de inundação. As forçantes atmosférica, oceânica e Amazônica são as principais atuantes na zona costeira do Amapá (Silveira & Santos 2006). Este último é considerado o maior em descarga líquida com 209.000 m³ s⁻¹ e 6.108 t dia⁻¹ de aporte de sedimentos ao oceano (Geyer *et al.* 1996). Descarga essa que varia sazonalmente, com máximo em torno de 220.000 m³ s⁻¹ em maio, e mínimo em torno de 100.000 m³ s⁻¹ em novembro, a maior parte do volume de água doce (cerca de 65% da descarga total) é

transportada pelo canal do Norte, influenciando diretamente a zona costeira amapaense (Cunha *et al.* 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIA AMOSTRAL

A malha amostral em áreas urbanas e periurbanas próximas a Belém, Macapá e Santana foi estabelecida com base nos seguintes fatores: riscos ambientais, influência de tributários derivados de corpos de águas poluídos e não poluídos e a presença de material com granulometria fina (predomínio de silte + argila).

A coleta das amostras de sedimentos na Baía do Guajará e Rio Guamá (Belém-PA) foi realizada em 11 pontos nas proximidades de sua porção insular (Figura 4.1), uma vez que o grupo de pesquisa havia coletado e analisado amostras ao longo da margem urbanizada desses dois corpos hídricos, assim como no Rio Aurá. As amostragens referentes aos HPA nas proximidades da área fortemente urbanizada de Belém geraram dois artigos desenvolvidos e publicados durante período do doutorado aparecendo como resultados desta tese.

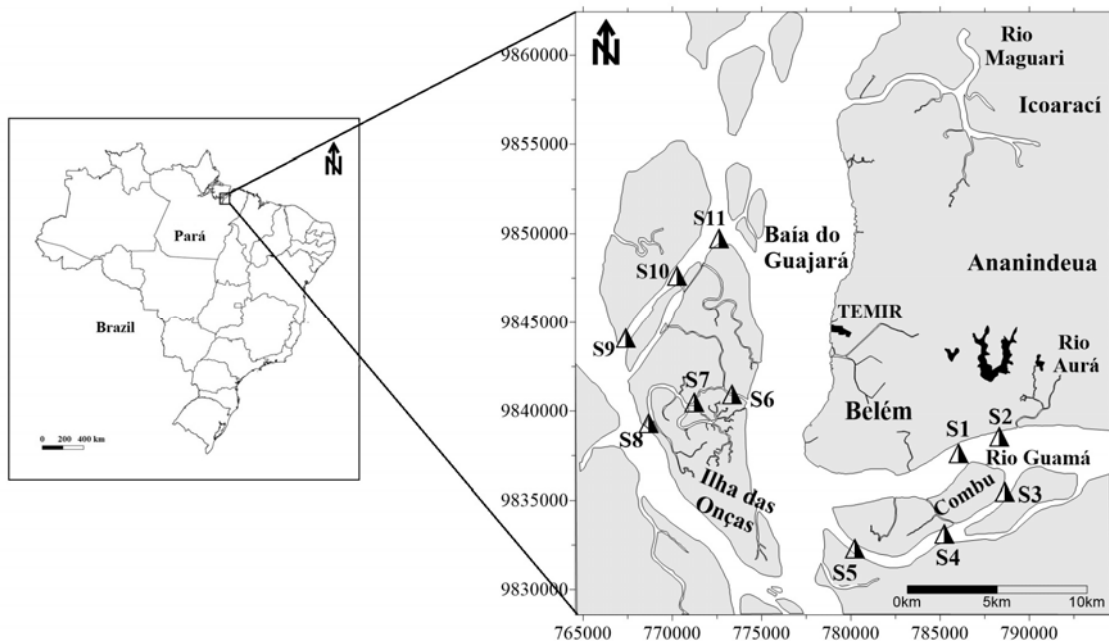


Figura 4.1 – Área de trabalho em Belém-PA e localização dos pontos de amostragem na porção insular da cidade.

No Amapá, 16 coletas de sedimento superficial foram realizadas ao longo do Canal de Santana no Estuário do Rio Amazonas abrangendo as orlas das cidades de Macapá e Santana e a Ilha de Santana (Figura 4.2).

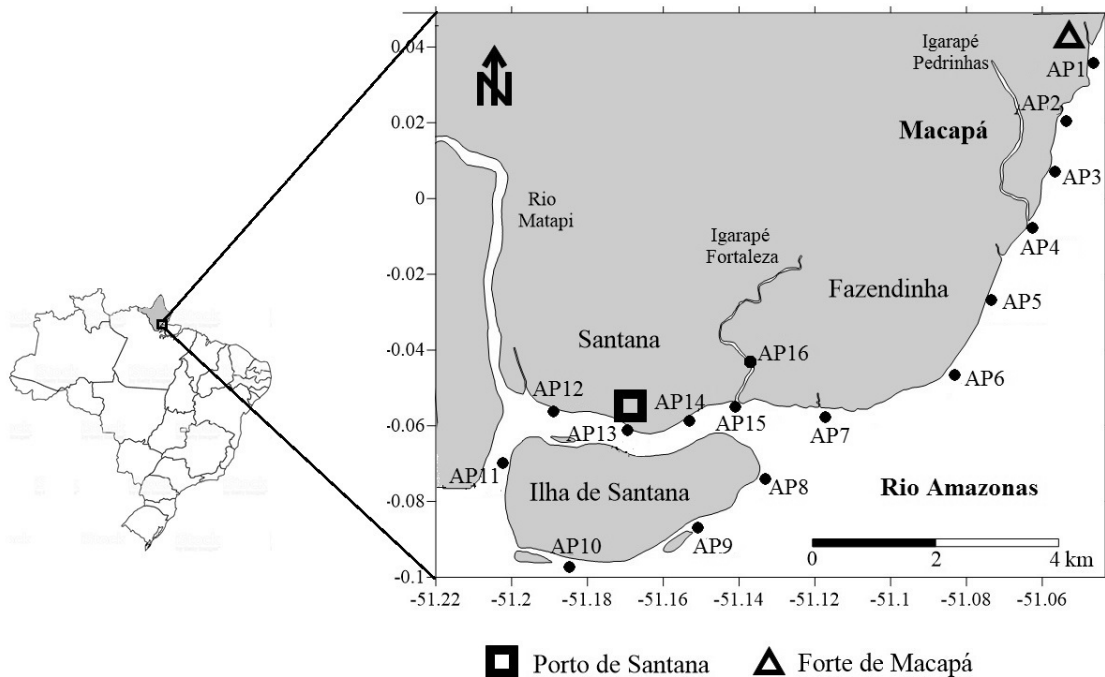


Figura 4.2 – Área de trabalho no Amapá e localização dos pontos de amostragem.

4.2 AMOSTRAGEM

As amostragens foram realizadas com o auxílio de uma draga do tipo Van Veen que coleta material oriundo de no máximo 10 cm de profundidade (Figura 4.3A). Esta estratégia de amostragem tem por objetivo representar cerca de 10 anos de acúmulo de poluentes nos sedimentos, visto que Santos *et al.* (2012) e Neves *et al.* (2013) determinaram uma taxa de sedimentação média de $0,8 \text{ cm ano}^{-1}$ na baía de Guajará (Belém-PA). Valores semelhantes na taxa de sedimentação são estimados na região amapaense segundo o Ministério do Meio Ambiente.

As amostras de sedimento foram transferidas para recipientes metálicos previamente lavados com *n*-hexano (Figura 4.3B) e mantidas sob refrigeração para posterior congelamento em laboratório até o início do tratamento pré-análise.



Figura 4.3 - (A) Coleta e (B) armazenamento das amostras de sedimento superficial em recipientes metálicos.

4.3 ANÁLISES DE LABORATÓRIO

A análise dos HPA consistiu em cinco etapas básicas: extração dos analitos da matriz, remoção dos coextrativos ou *clean up*, separação ou fracionamento dos analitos, identificação e quantificação dos compostos. Métodos cromatográficos foram empregados nas quatro últimas etapas da análise, sendo a GC utilizada somente para identificação e quantificação dos analitos.

Neste trabalho foi utilizado os 16 HPA listados como prioritários pela USEPA, que muitas vezes são considerados como representativos para a medição desta classe de substâncias em amostras ambientais (Otte *et al.* 2013).

4.3.1 Cuidados Analíticos

Para evitar contaminação, toda a vidraria utilizada foi previamente imersa em detergente alcalino Extran a 5% por, aproximadamente, 12 horas. Depois enxaguada em água destilada, seguido de acetona, diclorometano e *n*-hexano, seca naturalmente e coberta com papel alumínio.

4.3.2 Preparação do Sedimento

As amostras congeladas foram secas em estufa a 28°C por 7 dias. Após a secagem, os sedimentos foram macerados com pistilo e gral de ágata para seleção de: 4 g para a extração

dos HPA e análise dos mesmos, 4 g para calcinação e 1 g, aproximadamente, para determinação granulométrica.

4.3.3 Extração

Antes da extração, foi adicionado à amostra 100 µL do padrão subrogado (solução com concentração final de 50 ng g⁻¹ composta por: Naftaleno-d₈, Acenafteno-d₁₀, Fenantreno-d₁₀ e Criseno-d₁₂), 30 min de repouso para incorporação dos padrões na matriz. A extração dos HPA seguiu o método 3550C descrito pela USEPA (2007) com alterações de Medeiros e Bicego (2004) para contaminantes ambientais. A extração ultrassônica teve duração de 30 min e adição de 6 mL de diclorometano (DCM), para cada amostra esse processo foi repetido duas vezes totalizando 18 mL de extrato.

Extrações de compostos orgânicos podem ser eficientes a partir de 10 min a até 1 h utilizando-se este processo (Bendicho *et al.* 2012) e o método de extração de HPA por agitação ultrassônica tem revelado resultados equivalentes aos obtidos pela clássica extração via Soxhlet (Lopez-Avila & Benedicto 1996). O extrato foi concentrado em evaporador rotativo até o volume de 1 mL para a troca de solvente por 8 mL de *n*-hexano grau HPLC e concentrado a 2 mL. Ao término do processo de troca de solventes, foram adicionados fios de cobre metálico aos extratos para eliminar compostos a base de enxofre que prejudicam a análise cromatográfica.

4.3.4 *Clean Up*, Fracionamento e Padrão Interno

Os processos de limpeza (*clean up*) e fracionamento foram realizados segundo o método 3630C descrito pela USEPA (1996), com modificações propostas por Barbosa *et al.* (2016).

4.3.4.1 Montagem da coluna para o *clean up* e fracionamento

Para a realização dos processos de *clean up* e fracionamento foi utilizada uma a coluna com 1 cm de diâmetro. Na base da coluna previamente lavada com DCM adicionou-se lã de vidro que também foi lavado no interior da coluna com DCM, a torneira foi mantida aberta

durante toda essa etapa. Após todo o escoamento do DCM, fechou-se a torneira e uma quantidade de DCM necessária para alcançar a altura de, aproximadamente, 5 cm foi adicionada.

Uma pequena quantidade de sulfato de sódio (Na_2SO_4), cerca de meia espátula pequena, foi adicionada sobre a lã de vidro para nivelar a alumina acrescentada à coluna posteriormente. Após todo o assentamento do sulfato de sódio, adicionou-se lentamente 1 g de alumina neutra (desativada a 2%) e a mesma compactada na coluna com auxílio de um bastão emborrachado. Foram misturados 2 g de sílica (desativada a 5%) com DCM em um béquer para formar um gel que foi adicionado à coluna.

No topo da coluna foi adicionado o sulfato de sódio com DCM até sua perfeita compactação. O excesso de solvente foi escoado até atingir o nível do sulfato de sódio e a torneira fechada novamente. Antes do uso, faz-se necessário a troca de solvente da coluna. A troca de solvente é realizada através da adição 10 mL de *n*-hexano grau HPLC na coluna, o mesmo deve ser escoado lentamente até o nível do sulfato de sódio e a torneira fechada. A Figura 4.4 ilustra a coluna pronta para os processos de limpeza e fracionamento e no anexo A está detalhadamente descrito o preparo do sulfato de sódio, da sílica (desativada a 5%) e da alumina neutra (desativada a 2%).

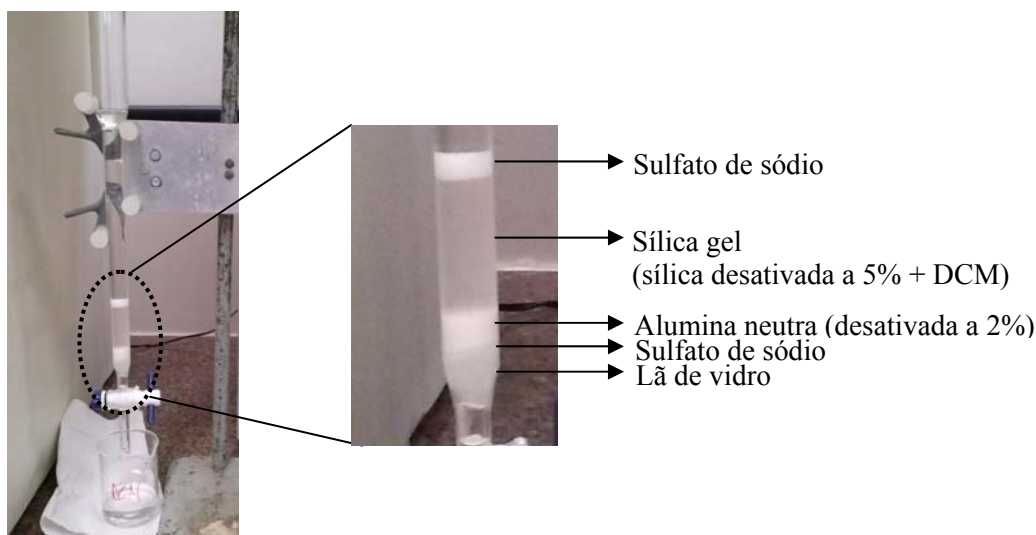


Figura 4.4 - Coluna otimizada para os processos de *clean up* e fracionamento.

4.3.4.2 *Clean Up* e Fracionamento

Durante o processo de limpeza e fracionamento são geradas duas frações: F₁ composta por *n*-alcanos saturados e F₂ por aromáticos (HPA). Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, o extrato (2 mL) foi transferido para a coluna. O balão volumétrico onde estava armazenado o extrato foi lavado duas vezes com aproximadamente 1 mL de *n*-hexano grau HPLC para o aproveitamento total do extrato. O extrato foi eluído lentamente com 6 mL de *n*-hexano grau HPLC e a F₁ coletada em um balão volumétrico. Um novo balão coletor foi utilizado para coletar F₂, obtida através da eluição do extrato com 20 mL de uma solução de DCM/*n*-hexano (1:1, v:v). A fração F₂, fração de interesse neste trabalho, foi concentrada em evaporador rotativo até um volume de 1 mL e transferida para um frasco para posterior injeção no GC/MS.

4.3.4.3 Adição do Padrão Interno (PI)

Ao extrato de HPA (F₂) no frasco de injeção foi adicionado 50 µL do PI de HPA (*p*-terfenil-d₁₄ 1 µg mL⁻¹ em *n*-hexano grau HPLC). Realizou-se ainda antes da injeção no GC/MS, uma homogeneização da solução extrato + PI com agitador do tipo vortex por 30 s.

4.3.5 Determinação dos HPA por GC/MS

A determinação e quantificação dos HPA por GCMS/MS foram realizadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Para a identificação dos HPA foi utilizado a comparação dos tempos de retenção de analitos e padrões e os íons de identificação de cada analito. Para a quantificação foi empregada a área do íon de quantificação específico de cada analito (Anexo B). A recuperação do método foi avaliada através dos percentuais recuperados dos padrões subrogados.

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa triploquadrupolo modelo GCMS-Tq8040 (Shimadzu) com ionizador de elétrons (Figura 4.5) equipado com um injetor automático Comb Pal (AOC 5000 plus) e

uma coluna capilar SH-RTX5SilMS (Crossbond 1,4-bis[dimethylsiloxy]phenylene dimethyl polysiloxane, 30 m, 0,25 mm diâmetro interno, 0,25 μm film thickness, Restek, USA), sob as seguintes condições de operação: temperatura do injetor igual a 300°C em modo splitless; temperatura da interface de 300°C; fonte de ionização a 280°C; e taxa de fluxo de 1,2 mL min^{-1} (Hélio, 99,995% de pureza).

A rampa de temperatura utilizada foi a seguinte: temperatura inicial do forno igual a 40°C durante 1 min, depois aumentada em 20°C min^{-1} até 150°C, em 10°C min^{-1} até 220°C, em 5°C min^{-1} até 245°C, e finalmente aumentada em 10°C min^{-1} até 300°C sendo mantida durante 7 min. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 31 min (Souza et al., 2018). A Figura 4.6 ilustra o processo de tratamento das amostras até a injeção no GCMS.



Figura 4.5 - Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa triploquadrupolo modelo GCMS-Tq8040 (Shimadzu) com ionizador de elétrons.

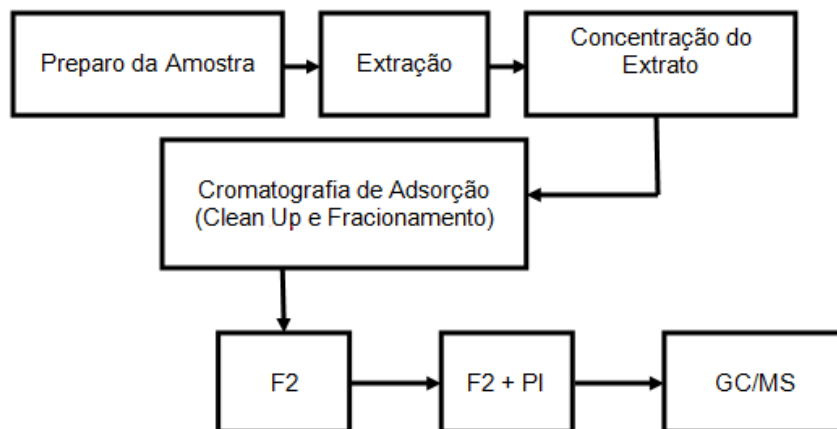


Figura 4.6 - Fluxograma do processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS.

4.3.6 Controle de Qualidade das Análises

A validação dos dados foi realizada de acordo com as diretrizes da USEPA. Os dados foram revisados quanto ao tempo de retenção, desempenho do sistema GC-MS, calibrações iniciais e contínuas, análise em branco do método de laboratório, recuperações e limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) dos HPA. Curvas de calibração construídas na faixa de interesse foram lineares e os coeficientes de correlação linear para a maioria dos compostos foram superiores a 0,99 indicando boa performance do método cromatográfico (Anexos C e D).

4.3.7 Análises Granulométricas

A determinação das propriedades físicas dos sedimentos é de fundamental importância para o entendimento da dinâmica responsável pela formação de depósitos sedimentares, assim como sua afinidade com matéria orgânica e contaminantes. Neste contexto, a propriedade mais importante dos sedimentos é, provavelmente, a dimensão das partículas que os compõem e a quantificação por grandes classes dimensionais. Essa análise permite deduzir indicações preciosas, tais como a proveniência, transporte e ambientes deposicionais (Martins 2007).

O material sedimentar seco, cerca de 1 g, foi lavado com água destilada/deionizada e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção da matéria orgânica. Em seguida, o material foi desagregado através de ultrassom e agitador mecânico. Posteriormente, o tamanho dos grãos foi determinado por meio de um analisador de partículas a laser (Laser Diffraction, SALD 2101-Shimadzu).

4.3.8 Análises de Carbono Orgânico (%CO) e Matéria Orgânica (%MO)

A quantidade de carbono orgânico (CO) foi determinada por oxidação da matéria orgânica, método gravimétrico. Para determinar a quantidade de matéria orgânica (MO), o valor obtido para o CO foi multiplicado por 1,724 e os resultados apresentados em percentagem.

Para determinação do carbono orgânico pelo método gravimétrico, pesou-se aproximadamente 1g de amostra seca em estufa, a 105°C em cadinho de porcelana já

previamente calcinado a 400°C, durante 1 hora. O cadinho foi levado ao forno mufla por 4 horas a uma temperatura de 450°C, esfriou-se em dessecador e realizou-se a pesagem. A diferença na massa da amostra antes e após a calcinação a massa de carbono orgânico presente. O cálculo foi realizado segundo a Equação 1.

$$\begin{aligned} m(g) &= 100\% \\ p1(g) - p2(g) &= \%CO \end{aligned} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$m(g)$ = massa da amostra não calcinada;

$p1(g)$ = peso do cadinho + amostra antes da calcinação;

$p2(g)$ = peso cadinho + amostra não calcinada.

4.4 INTERPRETAÇÃO DA ORIGEM DOS HPA

As razões diagnósticas de origem HPA (Tabela 4.1) são amplamente utilizadas como ferramentas para a interpretação das fontes desses compostos. HPA pirolíticos são caracterizados por quatro ou mais anéis aromáticos, e um alta massa molecular (HMW), enquanto os HPA de origem petrogênica apresentam baixa massa molecular (LMW). Portanto, a razão LMW/HMW tem sido utilizada para distinguir fontes pirogênicas (< 1) e petrogênicas (> 1).

Phe e *Ant* são dois isômeros estruturais e devido às suas propriedades físico-químicas distintas, eles se comportam de forma diferente no ambiente e o que gera valores variáveis para a razão *Phe*/*Ant*, pois o *Phe* é termodinamicamente mais estável do que o *Ant* (Gschweng & Hite 1981). As razões *Phe*/*Ant* > 10 e *Flt*/*Pyr* < 1 indicam que as fontes de HPA são petrogênicas, enquanto o resultado oposto sugere uma proveniência pirolítica aos HPA. A razão *Ant*/(*Ant*+*Phe*) < 0,1 indica uma fonte petrogênica e > 0,1 uma fonte de combustão (Yunker et al., 2002). *Fla*/(*Fla*+*Pyr*) < 0,4 indica uma origem petrogênica, e essa relação entre 0,4 e 0,5 implica uma origem de combustão de combustíveis fósseis, enquanto *Fla*/(*Fla*+*Pyr*) > 0,5 sugere fonte de combustão de carvão, grama e madeira (Tobiszewski & Namieśnik 2012).

Chr e *BaA* são formados a partir de processos de combustão da matéria orgânica sob temperaturas elevadas, logo a relação *BaA*/(*BaA*+*Chr*) permite definir uma origem de HAP

relacionada à combustão de carvão quando a razão está entre 0,20 a 0,35. A emissão de veículos implica em valores superiores a 0,35 para essa proporção e fontes petrogênicas abaixo de 0,2 (Yunker *et al.* 2002). Já a razão $IcdP/(IcdP+BghiP) < 0,2$ sugere uma origem petrogênica, valores entre 0,2 a 0,5 indica combustão de petróleo e valores $> 0,5$ caracterizam combustão de grama, madeira e carvão (Tobiszewski & Namieśnik 2012).

A razão $\Sigma COMB/\Sigma HPA$ é muito útil para se determinar o grau em que a origem dos HPA está relacionada à combustão de compostos orgânicos, valores entre 0,2 e 0,9 indicam altas frações de origem pirolítica (Le & Dong 2011). A concentração total de HPA relacionadas à combustão ($\Sigma COMB$) representa a soma de *Fla*, *Pyr*, *BaA*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaP*, *IcdP*, *DahA* e *BghiP*; enquanto que ΣHPA representa a concentração total de todos os 16 HPA analisados.

A razão entre os HPA com 4 anéis aromáticos e HPA com 5 e 6 anéis aromáticos ($PAH_{(4)}/PAH_{(5+6)}$) é utilizada para verificar a distância da fonte de HPA, por exemplo, $PAH_{(4)}/PAH_{(5+6)} > 0,9$ sugere um transporte por longas distâncias enquanto valores $< 0,9$ sugerem que os HPA se originam a partir de emissões de fontes locais (Liu *et al.* 2007). Todas as razões diagnósticas utilizadas na interpretação da origem dos HPA estão dispostas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Relação entre a razões diagnósticas e a origem dos HPA.

Razão	Origem	
	Pirogênica	Petrogênica
LMW/HMW	< 1	> 1
Phe/Ant	< 10	> 10
Flt/Pyr	> 1	< 1
Ant/(Ant+Phe)	$> 0,1$	$< 0,1$
Flt/(Flt+Pyr)	$\geq 0,4$	$< 0,4$
BaA/(BaA+Chr)	$\geq 0,2$	$< 0,2$
IcdP/(IcdP+BghiP)	$\geq 0,2$	$< 0,2$
$\Sigma COMB/\Sigma PAH$	$\geq 0,2$	$< 0,2$

4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise de componente principal (PCA) foi utilizada para determinar a relação entre as variáveis analisadas e suas distribuições. A PCA é uma técnica multivariada utilizada para simplificar a interpretação de sistemas complexos, sua principal função é a redução da quantidade de variáveis, mantendo as informações originais tanto quanto possível (Ravindra *et al.* 2008). Outra ferramenta estatística empregada neste trabalho foi a análise de correlação que é amplamente utilizada em estudos ambientais porque é um método eficiente de revelar relações entre múltiplas variáveis. O intervalo de confiança superior (*Upper 95% interval*) é uma ferramenta estatística muito usada para avaliação de risco. O limite de confiança superior a 95% na média aritmética é usado para indicar a confiabilidade de uma estimativa, quanto maior distância do valor zero maior será a diferença entre as amostras. A PCA foi determinada com a linguagem de programação R (<http://www.r-project.org/>), e a análise de correlação e o limite de confiança com o Excel.

4.6 VALORES-GUIAS DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

Os valores-guia do Canadá são baseados em um banco de dados químicos e biológicos obtidos na América do Norte e elaborados sob a orientação do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), o qual originou o Protocolo de Derivação dos Princípios Canadenses para a Qualidade dos Sedimentos e para a Proteção da Vida Aquática (Environment Canada 1995). A elaboração desse protocolo teve por objetivo estabelecer critérios para a avaliação da qualidade dos sedimentos e do significado toxicológico das substâncias associadas aos mesmos para os organismos aquáticos.

A experiência canadense também já foi incorporada pela CETESB na avaliação da contaminação das águas paulistas desde 2002, conforme o Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (CETESB 2005).

O Protocolo Canadense estabelece dois valores-guia de várias substâncias químicas individuais com base em valores de concentração específicos, o TEL (*threshold effect level*) e o PEL (*probable effect level*). Esses valores-guia são baseados nas concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeitos deletérios na biota em decorrência da sua exposição a esses níveis de concentração. O menor limite (TEL) representa a concentração abaixo da qual

raramente são esperados efeitos adversos para os organismos aquáticos. O maior limite (PEL) representa a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de tais efeitos.

A aplicação destes valores tem caráter meramente orientativo na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo, com relação à toxicidade para a biota, mas não como critério de corte de qualidade dos sedimentos. Alguns estudos têm indicado que, é comum encontrar valores de referência, ou seja, sem interferência antropogênica, acima dos valores-guia de qualidade dos sedimentos adotados no Canadá. Estes casos indicam que os valores de TEL e PEL podem não ser indicativos da contaminação dos sedimentos devendo, portanto, serem utilizados conjuntamente com outros critérios de avaliação (Chapman & Wang 2001), como a Diretriz de Qualidade de Sedimentos (DQS) da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos EUA (NOAA).

O banco de dados que gerou a DQS do NOAA reúne trabalhos onde são apresentadas as concentrações mais baixas relacionadas a algum efeito adverso e não apresentam trabalhos onde as concentrações não estão relacionadas a efeitos, como as diretrizes canadenses. Desta forma, existe menor chance de ocorrer um erro de previsibilidade do tipo “falso-positivo”, isto é, prever que o sedimento causará efeito tóxico quando os testes ecotoxicológicos mostram que não causa.

Os valores ERL (*effects range low*) e ERM (*effects range median*) da DQS são amplamente utilizados e cientificamente testados quanto a sua habilidade de prever a toxicidade do sedimento; são utilizados no processo de decisão para disposição de material dragado em outros países, como por exemplo na Austrália e na Nova Zelândia. Tanto TEL quanto ERL são valores que preveem menos de 25% de efeito biológico adverso e, tanto PEL quanto ERM são valores que preveem a incidência de 50% de efeito biológico adverso. E ainda, para a maioria dos metais a incidência de efeitos abaixo do ERL é apenas de 10% (Long *et al.* 2000).

A Tabela 4.2 apresenta os limites de TEL, PEL, ERM e estabelecidos para alguns dos HPA a serem estudados.

Tabela 4.2 - Valores-guia de qualidade de sedimentos (em ng g^{-1}) para os 16-HPA-USEPA.

HPA	ERL	ERM	TEL	PEL
<i>Nap</i>	160	2100	35	391
<i>Acy</i>	44	640	7	89
<i>Ace</i>	16	500	6	128
<i>Flo</i>	19	540	21	144
<i>Phe</i>	240	1500	87	544
<i>Ant</i>	853	1100	47	245
<i>Flt</i>	600	5100	113	1494
<i>Pyr</i>	665	2600	153	1398
<i>BaA</i>	261	1600	75	693
<i>Crh</i>	384	2800	108	846
<i>BbF</i>	-	-	-	-
<i>BkF</i>	-	-	-	-
<i>BaP</i>	430	1600	89	763
<i>InP</i>	-	-	-	-
<i>DahA</i>	63	260	6	135
<i>BghiP</i>	-	-	-	-
ΣPAH	4000	45	619	6

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O item Resultados e Discussões está organizado em 5 artigos. O primeiro artigo intitula-se “Occurrence and sources of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples along the Aurá River (Northern Brazil)”, publicado no periódico *Geochimica Brasiliensis*. O segundo intitula-se “Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor as PAH source to Guajará Bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments”, publicado na *Revista Escola de Minas*. O terceiro é intitulado “Presence, distribution and sources of PAH in superficial sediments from amazonic estuarine systems, Northern Brazil” submetido à revista *Brazilian Journal of Oceanography*. O quarto intitula-se “PAH baselines for amazonic surficial sediments: A case of study in Guajará Bay and Guamá River (Northern Brazil)” submetido à revista *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. E o quinto intitula-se “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface sediments from the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): distribution, sources and ecological risk assessment” submetido à revista *Marine Pollution Bulletin*.

Os dois primeiros artigos abordam um estudo inicial com relação aos HPA na Zona Costeira Amazônica (ZCA), foram desenvolvidos sobre tudo com a intenção de estabelecer um padrão e uma rotina de análises no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) com detector UV-Vis-DAD do Laboratório de Cromatografia da UFPA, assim como de adaptar as técnicas de extração de HPA aos equipamentos disponíveis nesse laboratório. Ambos os artigos abrangem áreas de amostragem onde a contaminação por HPA é evidente e em concentrações passíveis de detecção e quantificação pelo CLAE.

O primeiro artigo trata do estudo da distribuição de HPA ao longo do Rio Aurá e da avaliação da origem dos HPA presentes nos sedimentos superficiais deste corpo hídrico. A área de estudo foi escolhida devido à problemática existente com relação ao aterro sanitário irregular, desativado em 2015, com localização próxima ao Rio Aurá e que funcionou desta maneira durante vários anos. O segundo artigo, assim como o primeiro, visa avaliar se uma fonte de HPA é a principal via de poluição por esses contaminantes orgânicos em um corpo aquático. A área de estudo do segundo artigo abrange os sedimentos superficiais da Baía de Guajará nas proximidades do Terminal Petroquímico de Miramar (TEMIR), investigado como principal fonte de HPA para esta baía. Diferentemente do segundo artigo, que comprova uma fonte prioritária de HPA, o artigo “Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor

as PAH source to Guajará Bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments” revela que a área recebe HPA de fontes petrogênicas relacionadas às atividades do TEMIR, mas que também há um *input* significativo de HPA pirogênicos.

Diante dos resultados obtidos no segundo artigo, o terceiro propõe a quantificação e distribuição de HPA ao longo de toda a margem urbanizada da Baía de Guajará, assim como a identificação das fontes desses hidrocarbonetos para os sedimentos superficiais. Os níveis de HPA totais detectados ($> 500 \text{ ng g}^{-1}$) caracterizam um ambiente altamente contaminado segundo Soclo *et al* (2000). O quarto artigo discute baselines para os 16 HPA prioritários em estudos ambientais em sedimentos superficiais de ecossistemas aquáticos amazônicos, com base no estudo de caso do Rio Guamá e da Baía de Guajará. O artigo “PAH baselines for amazonic surficial sediments: A case of study in Guajará Bay and Guamá River (Northern Brazil)” abrange análises em sedimentos da região insular desses dois corpos hídricos, visto que não estão sob a influência direta das fontes de HPA localizadas na região urbanizada da cidade de Belém-PA. Os cromatogramas e a tabela com os valores das concentrações individuais e totais dos HPA referentes ao quarto artigo encontram-se nos anexos E e F, respectivamente.

O quinto artigo traz uma ampliação da área de estudo para além do estado do Pará. A área de estudo do mesmo está inserida no estado do Amapá, por isso pode-se dizer que esta tese abrangeu parte da ZCA. O último artigo abrange os temas discutidos nos artigos 3 e 4 (quantificação e distribuição de HPA, identificação da origem dos HPA, baselines e risco ecológico) tendo como área de estudo o Estuário do Rio Amazonas que compreende as cidades de Macapá e Santana (AP). Os cromatogramas e tabela com os valores das concentrações individuais e totais dos HPA referentes ao quinto artigo encontram-se no anexo G e H, respectivamente.

5.1 ARTIGO 1: OCCURRENCE AND SOURCES OF PRIORITY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENT SAMPLES ALONG THE AURÁ RIVER (NORTHERN BRAZIL)

Artigo publicado no periódico *Geochimica Brasiliensis*, em novembro de 2016.

DOI:10.21715/GB2358-2812.2016301026

Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil)

Camila Carneiro dos Santos^{*}
 Lorena da Silva Soares
 José Augusto Martins Corrêa

Chromatography Laboratory
 Institute of Geosciences
 Federal University of Pará
 Rua Augusto Correa n. 1
 66075-110
 Belém PA Brazil.

*santos.camilac@gmail.com

* Correspondence Author

Resumo

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) são compostos orgânicos gerados pela combustão incompleta de matéria orgânica e há dezesseis PAHs (16 USEPA-HPA) considerados prioritários em estudos ambientais por parte da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Os objetivos deste trabalho foram determinar as principais variações de origem e espaciais do 16-USEPA-PAHs nos sedimentos do rio Aura, Estado do Pará, norte do Brasil. Ao norte do rio Aurá existe um aterro sanitário, atualmente desativado, que funcionou de forma descontrolada e irregular por cerca de 24 anos. PAHs foram identificados e quantificados em sedimentos de 10 locais dentro do rio e em sua foz. As amostras foram analisadas por HPLC/UV-Vis-DAD para avaliar o grau de contaminação. Concentrações totais de PAH (Σ PAHs) variaram de 3 824,21-15 693,91 ng g⁻¹. Em geral, observou-se um gradiente de concentração. As amostras de sedimentos foram classificadas como altamente contaminadas (Σ PAHs > 500 ng g⁻¹). Em comparação com outras áreas, as concentrações de PAH no rio Aurá são relativamente semelhantes aos lugares altamente industrializados e poluídos. As razões de alto peso molecular / baixo peso molecular de PAHs (LMW/ HMW), indicam uma origem pirolítica, que demonstrou-se terem sido gerados principalmente a partir da combustão de resíduos.

Palavras-chave: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, rio Amazonas, cromatografia líquida de alta performance

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds generated by the organic matter incomplete combustion and there are sixteen PAHs (16-USEPA-PAHs) considered as priority in environmental studies by the Environmental Protection Agency of the United States. The aims of this work were to determine the major source and spatial variations of the 16-USEPA-PAHs in the sediments of Aurá river, State of Pará, northern Brazil. North of the Aurá river exists a landfill site, currently disabled, which operated in an uncontrolled and irregular manner for about 24 years. PAHs were identified and quantified in sediment from 10 sites inside the river and in its mouth. The samples were analyzed by HPLC/UV-Vis-DAD to assess the degree of contamination. Total PAH concentrations (Σ PAHs) ranged from 3 824.21 to 15 693.91 ng g⁻¹. In general, a concentration gradient was observed. The sediment samples were classified as highly contaminated (Σ PAHs > 500 ng g⁻¹). Compared to other areas, PAH concentrations in Aurá river are relatively

similar to highly industrialized and polluted places. The ratios of low molecular weight/high molecular weight PAHs (LMW/HMW), indicates a pyrolytic origin, which have shown to be mostly from waste combustion.
Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons. Amazon river. High performance liquid chromatography

1. INTRODUCTION

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) include toxic organic compounds that can be found in wastewaters and sewages released from industrial and/or urban areas. These wastewaters and sewages are sometimes discharged untreated to stream waters and it can be a problem to human health. Though PAHs occur naturally in the environment, generated by forest fires and volcanic eruptions, but the largest amount of PAHs is released into the environment by human activities (King-Heiden *et al.*, 2011). Anthropogenic PAHs result mainly from pyrolytic processes, especially the incomplete combustion of organic materials during industrial activities, domestic waste burning, incineration and vehicle emissions, and as well as from petroleum cracking and refining in petrochemical industries (Porte *et al.*, 2006).

Due to their toxic, carcinogenic, and mutagenic characteristics, sixteen PAHs have been identified as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (16-USEPA-PAHs) (Kayal & Connell, 1995). Two classes of PAHs can be distinguished based on their properties and molecular weight: first, the "low-molecular-weight" PAHs with two or three benzene rings and "high-molecular-weight" PAHs with four to six aromatic rings (Pereira Netto *et al.*, 2000). Sediments are often contaminated with complex mixtures of toxicants and represent sinks and potential sources for lipophilic pollutants (Brack, 2003). Pollutants of concern in sediments include moderately to strongly lipophilic chemicals such as PAHs (Villeneuve *et al.*, 2000, Brack *et al.*, 2005).

The Aurá river is located in the metropolitan area of Belém (capital of the State of Pará, northern Brazil) between the latitudes 01°02'30"S and 01°30'00"S and the longitudes 48°10'00"W and 48°30'00"W. It has, approximately, a total length of 10400 m. The

climate of the area is characterized as "equatorial humid", according to the Köppen classification. The annual rainfall average is 2000 mm and the temperature average is 35°C (Ferreira & Costa, 2006). It is an area characterized by a diversity of environmental problems, including deforestation, erosion, flooding and water contamination (Siqueira & Aprile, 2013). North of the Aurá river exists a landfill site, currently disabled, which operated in an uncontrolled and irregular manner for about 24 years and approximately 1.4 km from the Aurá River there are the lakes Bolonha and Black Water, sources of water supply to the metropolitan region of Belém (Siqueira & Aprile, 2013).

The flood plains and rivers of the Amazon region are very sensitive to environmental pollution, especially the basins near to the coastal zone which sinuous channels associated with a large sedimentary material load carried by the flood pulse contribute to the residual accumulation process in this area (Matos *et al.*, 2011). The Aurá river is an important hydric source to the lakes where the water is collected to supply part of the Belém city.

Near the studied river there are a landfill site, currently disabled. Waste degradation products, as well as substances produced by its burning are potential sources of PAHs and these contaminants have as main final destination the river beds (Lima, 2004), the Aurá river in this case. The regional climate, characterized by constant and intense rains, allows the pollutants migration like a shaped plume moving through runoff toward the local rivers (Bahia *et al.*, 2006).

The present study, to our knowledge, is the first one to assess information about PAHs in the Aurá river. The aim of this work, therefore, was to determine the major source and spatial variations of 16-USEPA-PAHs in the sediments of this watercourse.

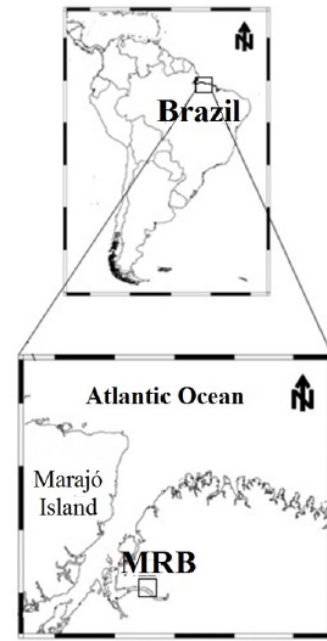
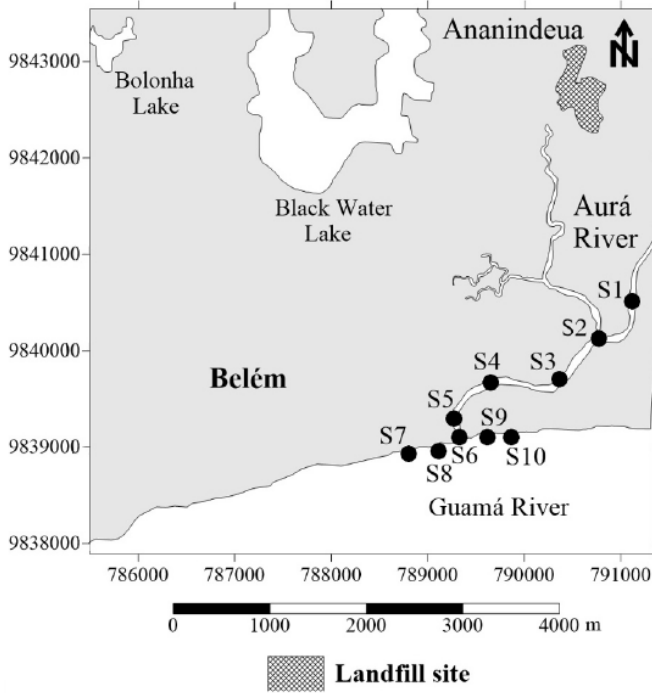
2. MATERIAL AND METHODS

Sediments were collected in 2014 at ten locations along the Aurá river (Fig. 1) and at its mouth inside the Guamá river. At each location,

Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10 and Chrysene-d12 solution in n-hexane HPLC grade). The PAHs were extracted

sediment was collected from the surface (0–10 cm) with a Petersen grab sampler and thoroughly homogenized in inert materials. Sediments were freeze-dried (Liotop, model 1101) and amounts of 4 g of the freeze-dried sediment were doped with 50 μL of an internal standard (500 ng g^{-1}

in ultrasonic bath (Bandelin Electronic, model TK 30 Sonorex) during 30 min and 6 mL of dichloromethane (DCM) HPLC grade was used as solvent. This process is based on the method 3550C described by USEPA (2007).



MRB - Metropolitan Region of Belém City

Figure 1. Aurá river map showing the 10 sampling sites near to the landfill and the lakes Bolonha and Black Water.

Empty extraction thimbles were subjected to the same extraction procedures and served as process controls. The extraction method recovery was calculated through values obtained for the internal standard. Afterwards the ultrasound extraction, the extract was cleaned up into a alumina/silica gel column using n-hexane and n-hexane/DCM solution (50:50; v:v) as mobile phase according to the method 3630C described by USEPA (1996).

The list of the 16 EPA priority PAHs was used, which often is taken as representative for the measurement of this substance class in environmental samples (Otte *et al.*, 2013). They are: naphthalene (Na), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flo), phenanthrene (Phe), anthracene (An), fluoranthene (Fl), pyrene (Py), benzo[*a*]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[*b*]fluoranthene (BbF), benzo[*k*]fluoranthene (BkF), benzo[*a*]pyrene (BaP), dibenzo[*a,h*]anthracene (DahA), benzo[*g,h,i*]perylene (BghiP), indeno[1,2,3-*cd*]pyrene (IcdP).

Analysis of PAHs was carried out by high performance liquid chromatography with a diode array detector. HPLC equipment

Dionex/ThermoFisher Ultimate 3000 was used under the following operating conditions: C16 column (250 mm x 4.5 mm x 5 μ m) from Acclaim; column temperature at 30°C; pump pressure between 2870-2980 psi; automatic injection of 20 μ L; flow rate of 2 mL min⁻¹; elution system starting with 55% acetonitrile (ACN) and 45% Milli-Q water for 5 min, increasing to 85% ACN in 30 min, system stabilization in 85% ACN for 10 min, decreasing to 55% ACN and system stabilization in 55% ACN over 5 min. Readings were taken at wavelengths of 214, 254 and 263 nm.

External standard calibration curves were used for quantification of the extracts. Diagnostic ratios of PAHs origin were used as tools for the interpretation of petrogenic or pyrolytic origin of these compounds (Gschwend & Hites, 1981, Budzinski *et al.*, 1997, Page *et al.*, 1999, Readman *et al.*, 2002, Yunker *et al.*, 2002). It can be calculated by the ratio of the sum of the low molecular weight PAHs total concentration (LMW) and the sum of high molecular weight PAHs total concentration (HMW) (Silva *et al.*, 2007).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Recoveries for each individual PAHs studied in sediment samples were in the range of 99.4-100.3% (Table 1). According to the US Environmental Protection Agency (EPA) methods guidelines, acceptable recovery values should be in the range from 70 up to 130% (Ribani *et al.*, 2004). The calibration curves constructed were

linear over the range of interest and correlation coefficients for the majority of compounds were greater than 0.99, indicating good performance of the chromatographic method. Good results were also observed for detection limits in the range 0.01 to 0.50 μ g ml⁻¹ and quantification limits 0.05 to 1.66 μ g ml⁻¹.

Table 1. Concentration (ng g⁻¹) observed for each of the 16-USEPA-PAHs, Σ PAHs, LMW, HMW and the extraction method recovery percentage (%Rec) in the surface sediments of the 10 sampling sites along the Aurá river. ND = not detected.

16-USEPA-PAHs	SAMPLING SITES									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Na	1 079.96	1 079.10	1 066.42	1 063.34	1 062.98	1 089.86	1 074.11	ND	1 082.82	1 152.86
Acy	1 444.76	1 442.43	ND	ND	ND	1 447.02	ND	ND	ND	ND
Ace	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Flo	999.87	998.68	998.02	ND	996.53	ND	ND	ND	ND	ND
Fhe	973.23	973.14	970.02	968.63	967.54	973.33	974.78	974.69	ND	ND
An	1 061.05	1 074.49	1 069.24	1 066.49	1 064.60	1 079.76	ND	ND	ND	ND
Fl	1 167.08	1 166.87	1 166.85	1 163.55	1 163.39	1 169.81	ND	1 167.49	ND	ND
Py	1 446.49	1 438.03	1 435.44	1 432.27	1 432.05	1 451.16	1 452.29	1 450.91	ND	ND
Chr	1 119.32	1 109.84	1 108.71	1 108.08	1 108.01	ND	1 144.05	1 143.44	ND	ND
BaA	1 092.22	1 089.65	1 089.07	1 089.06	1 088.82	ND	1 089.06	ND	ND	ND
BbF	146.95	148.69	147.41	151.85	153.08	ND	ND	ND	ND	ND
BkF	1 194.97	1 193.32	1 191.86	1 191.89	1 189.41	1 219.32	1 219.07	1 219.37	1 189.82	1 213.93
BaP	ND	ND	1 335.77	1 334.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DahA	1 290.99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IcdP	1 400.59	1 399.99	1 396.71	1 396.24	1 396.10	1 475.42	1 477.05	1 468.22	1 399.34	1 457.41
BghiP	1 276.43	1 276.00	1 275.24	1 274.20	1 273.18	ND	ND	1 305.19	1 275.25	ND
LMW	5 558.86	5 567.85	4 103.70	3 098.46	4 091.64	4 589.98	2 048.88	974.69	1 082.82	1 152.86
HMW	10 135.05	8 822.40	10 147.06	10 141.19	8 804.05	5 315.72	6 381.52	7 754.61	3 864.41	2 671.35
ΣPAHs	15 693.91	14 390.25	14 250.76	13 239.64	12 895.69	9 905.70	8 430.40	8 729.30	4 947.23	3 824.21
%Rec	99.6	99.4	99.8	99.7	100.2	99.9	99.8	100.0	100.2	100.3

The concentration ranges of individual and total PAHs in sediment samples from Aurá river are shown in Table 1. The average total 16 PAHs concentration (Σ PAHs) from the 10 samples ranged from 3824.21 ng g⁻¹ at sampling site 10 (S10) to 15693.91 ng g⁻¹ at S1. In general, a concentration gradient was observed. The highest concentrations were detected in the northern portion of the Aurá river, close to the local landfill and a decreasing in the values of the Σ PAHs was detected toward the mouth of the Aurá river. The typical high rainfall index in the region may have significantly contributed to an increase in the river flow leading to PAHs distribution from the pollution source.

Samples may be classified as “highly contaminated” if total PAH concentrations (Σ PAHs) are higher than 500 ng g⁻¹, “moderately contaminated” at 250 ng g⁻¹ to 500 ng g⁻¹ Σ PAHs, and “slightly contaminated” if Σ PAHs are below 250 ng g⁻¹ (Soclo *et al.*, 2000). Our data demonstrates that all the sediment samples along the Aurá river are classified as highly contaminated. On the other hand, the

concentration of individual PAHs was also lower than the sediment quality criteria proposed by USEPA (1993) for **Flo** (3000 ng g⁻¹), **Ace** (2400 ng g⁻¹) and **Phe** (2400 ng g⁻¹). It is noteworthy that the sampling sites S3 and S4 were the only ones where there was observed the PAH **BaP** (1335.77 ng g⁻¹ and 1334.05 ng g⁻¹), this compound is the most studied among the 16-USEPA-PAHs due to their extremely toxic properties. According to Garcia (2004), **BaP** is mainly found in areas close to runoff and mixed wastewater (domestic and industrial) discharge and close to the oil industry such as refineries and gasoline stations.

BkF and **IcdP** were observed in all studied sites. **Py** was the PAH with greater concentration detected, 1446.49 ng g⁻¹ in S1. Among the PAHs with low molecular weight, the **Ace** was not detected in any of sample sites. While **Na** was observed throughout the sampling area, except in S8. Generally, there was a slight sinking in the individual light PAHs detection from S1 to S10; the total amount ranged from 5558.86 to 974.69 ng g⁻¹. All 10 high molecular weight PAHs were detected in at least one

sampling point. **IcdP** was observed in every studied site, representing an average of 23% of HMW. The average HMW from the 10 samples ranged from 2671.35 at S10 to 10135.05 ng g⁻¹ at S1.

The analysis and comparison of the total sedimentary PAH levels in this study with other Brazilian sediments and worldwide data shows that the Aurá river has PAHs rates similar to highly industrialized and contaminated locations (Table 2).

To find the origin of the pollution in the Aurá river sediment samples, we used the LMW/HMW ratios criteria, as demonstrated in Fig. 2. All samples in this study yielded

LMW/HMW ratios lower than 1, indicating a pyrolytic origin for the PAH contaminants (Silva *et al.*, 2007). Usually, no more than two criteria are used to determine possible sources, because using more criteria can lead to different and ambiguous interpretation of the results. Petrogenic contamination is characterized by the predominance of the low molecular weight while the high molecular weight PAHs dominates the pyrolytic PAH distributions (Socolo *et al.*, 2000, Magi *et al.*, 2002). The probable origin of these contaminants, based on LMW/HML ratios, are emissions from the regular burning of solid waste (intentional or not) in the landfill close to the Aurá river.

Table 2. Concentration of total PAHs in selected Brazilian and worldwide sediments.

Region	Total PAHs (ng g ⁻¹)	Reference
Low Levels		
Chesapeake Bay-USA	1 - 180	Dickhut <i>et al.</i> (2000)
Lowland Region, Manaus-Brazil	13 - 58	Wilcke <i>et al.</i> (2003)
Laja Lake, Bío Bío-Chile	46 - 359	Queiroz <i>et al.</i> (2005)
Santana Harbor, Santana-Brazil	101 - 554	Lima (2009)
Intermediate Levels		
Caspian Sea, Europe	1 - 1 600	Tolosa <i>et al.</i> (2004)
Cocó River, Fortaleza-Brazil	721 - 2 233	Cavalcante <i>et al.</i> (2008)
Guanabara Bay, Rio de Janeiro-Brazil	83 - 2 427	Silva <i>et al.</i> (2007)
Todos os Santos Bay, Bahia-Brazil	8 - 7 221	Rocha <i>et al.</i> (2012)
High Levels		
Aurá River, metropolitan region of Belém city-Brazil	3 824 - 15 694	This work
Santos Estuary, São Paulo-Brazil	23 - 68 130	Bicego <i>et al.</i> (2006)
Lagoa dos Patos Estuary, Rio Grande do Sul-Brazil	38 - 11 780	Medeiros <i>et al.</i> (2005)
Portland Harbor, Portland-USA	860 - 20 644	Stout <i>et al.</i> (2001)
South Paraíba River, Rio de Janeiro-Brazil	182 - 35 082	Nudi (2005)

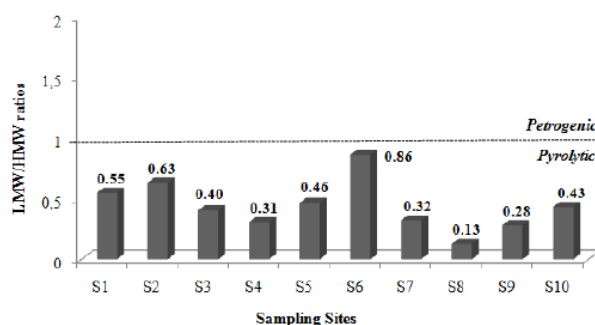


Figure 2. Plot of LMW versus HMW for sediment samples in the 10 sampling sites in Aurá river.

4. CONCLUSION

The present work represents the study of the distribution and origin of 16-USEPA-PAHs in surface sediments of the Aurá river, this is an important source of water supply to the

metropolitan region of Belém city. For the sediment samples collected, ΣPAHs ranged from 3824.21 to 15693.911 ng g⁻¹ and are dominated by higher molecular weight compounds.

Furthermore, based on selected PAH ratios, it was observed that sediments present a dominant pyrolytic inputs. Therefore, the results suggest that PAHs in the Aurá river study area are derived, primarily, from burning of solid waste (intentional or not) in the landfill. The values found in this study suggest an important

environmental impact and possible toxic effects on organisms inhabiting the sediment along the sampling grid, it shall be investigated in further studies. Compared to other urbanized areas worldwide, the measured PAH content of the Aurá river would indicate it to be highly contaminated.

5. REFERENCES

- Bahia V.E., Fenzl N., Morales G.P. 2006. Estudo hidrogeológico e hidrogeoquímico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aurá) e o lago Água Preta. *Geoch. Bras.*, **20**: 295-311.
- Bicego M.C., Taniguchi S., Yogui G.T., Montone R.C., Moreira da Silva D.A., Lourenço R.A., Martins C.C., Sasaki S.T., Pellizari V.H., Weber R. R. 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **52**: 1804-1816.
- Brack W. 2003. Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? *Anal. and Bioanal. Chem.*, **377**: 397-407.
- Brack W., Schirmer K., Erdinger L., Hollert H. 2005. Effect-directed analysis of mutagens and ethoxyresorufin-O-deethylase inducers in aquatic sediments. *Environ. Toxic. and Chem.*, **24**: 2445-2458.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C., Garrigues P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Mar. Chem.*, **58**: 85-97.
- Cavalcante R.M., Lima D.M., Correia L.M., Nascimento R.F., Silveira E.R., Freire G.S.S., Viana R.B. 2008. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Quím.Nova*, **31**: 1371-1377.
- Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson K. E., Liu K., Arzayus K.M., Walker S.E., Edgecombe G., Gaylor M.O., Macdonald E.H. 2000. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environ. Sci. and Tech.*, **34**: 4635-4640.
- Ferreira M., Costa T. 2006. Natural aggregate potential and associated environmental problems in the Aura portion, Belém Metropolitan Region (BMR), State of Pará, Brazil. *The Geo. Soci. of London*, **187**: 1-13.
- Garcia M.R.D. 2004. Contribuição De Efluentes Urbano-Industriais Na Contaminação por HPAs dos Sedimentos Estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS). Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande, 135p.
- Gschwend P.A. & Hites R.A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in The Northern United States. *Geoch. and Cosmoch. Acta*, **45**: 2359-2367.
- Kayal S. & Connell D.W. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biota from the Brisbane River Estuary, Australia. *Estuar., Coastal and Shelf Scien.*, **40**: 475-493.
- King-Heiden T.C., Mehta V., Xiong K.M., Lanha K.A., Antkiewicz D.S. 2011. Reproductive and developmental toxicity of dioxin in fish. *Molec. and Cell. Endocrin.*, **354**: 121-138.
- Lima L.M.Q. (Eds.) 2004. *Lixo: Tratamento e biorremediação*. Hemus Ltda, São Paulo, 265 pp.
- Lima E.A.R. 2009. Fontes e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica: Regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 219p.
- Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ. Pollut.*, **119**: 91-98.
- Matos F.O., Pinheiro L.P.S., Morales G.P., Vasconcelos R.C., Moura Q.L. 2011. Influência da maré na dissolução de poluentes gerados no depósito de resíduos sólidos da região metropolitana de Belém-PA. *Enciclop. Biosfe.*, **7**: 1166-1176.
- Medeiros P.M., Bicego M.C., Castelão R.M., Del Rosso C., Fillmann G., Zamboni A.J. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environ. Internat.*, **31**: 77-87.
- Nudi A.H. 2005. Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 216p.
- Otte J. C., Keiter S., Faßbender C., Higley E.B., Rocha P.S., Brinkmann M. 2013. Contribution of Priority PAHs and POPs to Ah Receptor-Mediated Activities in Sediment Samples from the River Elbe Estuary, Germany. *Public. Libra. of Scien.*, **8**: 1-11.
- Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., Bence A.E., Burns W.A., Mankiewicz P.J. 1999. Pyrogenic

5.2 ARTIGO 2: PRELIMINARY ASSESSMENT OF MIRAMAR PETROCHEMICAL HARBOR AS PAH SOURCE TO GUAJARÁ BAY (BELÉM-PA-BRAZIL) SURFACE SEDIMENTS

Artigo publicado no periódico *Revista Escola de Minas*, em dezembro de 2017.

Geosciences
Geociências

Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor as PAH source to Guajará bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments

<http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672016700082>

Silvana do Socorro Veloso Sodré

Professora
Universidade Federal Rural da Amazônia - UFRA
Departamento de Recursos Hídricos
Belém - Pará - Brasil
silvana.veloso@ufra.edu.br

Camila Carneiro dos Santos Rodrigues

Doutoranda e Professora Substituta
Universidade Federal do Pará - UFPA
Departamento de Geociências
Belém - Pará - Brasil
santos.camila@gmail.com

José Augusto Martins Correa

Professor
Universidade Federal do Pará - UFPA
Departamento de Geociências
Belém - Pará - Brasil
jamc@ufpa.br

Flaviana Cardoso Damasceno

Professora
Universidade Federal de Sergipe - UFS
Departamento de Química
Aracaju - Sergipe - Brasil
flavydamasceno@yahoo.com.br

Rivelino Martins Cavalcante

Professor
Universidade Federal do Ceará - UFC
Departamento de Oceanografia e de Ciências Ambientais
Fortaleza - Ceará - Brasil
ribolix@yahoo.com.br

Abstract

A preliminary study on a petrochemical harbor as a potential source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to surface sediments of Guajará bay, located in Belém City, Pará State, Brazil, over the last 10 years is presented here. The 16 priority USEPA PAH were identified and quantified. Surface sediment samples, collected at 5 sites in the bay, near Miramar Petrochemical Harbor (TEMIR), were extracted and analyzed by high performance liquid chromatography with a diode array detector. Total PAH concentration ranged from 533.0 to 3123.3 ng g⁻¹ dry weight with a mean concentration of 1091.9 ng g⁻¹. The most contaminated places were those where muddy sediments were found with highest concentrations of organic matter. The priority PAH with low molecular weight represented 54.4% of the total abundance and indicate that the main source of contamination of the sediments was petrogenic, indicative of the relevant contribution of the petrochemical harbor activity to the input of PAH to Guajará bay. However, pyrolytic PAH coming from fuel combustion, household waste combustion and untreated sewage discharge are also potential contamination sources to this environment.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; sediment; petrochemical harbor; Amazon estuary.

1. Introduction

Due to their toxic, carcinogenic, and mutagenic characteristics, sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) have been identified as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (KAYAL; CONNELL, 1995). Though PAH occur naturally, generated by forest fires, volcanic eruptions and biosynthesis by organisms, the largest

amount of PAH is released into the environment by human activities (WILCKE *et al.*, 2000). Therefore, PAH are not only environmental pollutants, but also useful geochemical markers of anthropogenic impacts, the temporal trends of PAH concentrations in sediments and its depositional fluxes and are correlated with historical energy consumption (LIU *et al.*,

2012). Sediments are often contaminated with complex mixtures of toxicants and represent sinks and potential sources for moderately to strongly lipophilic chemicals such as PAH (BRACK, 2003; BRACK *et al.*, 2005).

The flood plains and rivers of the Amazon region are very sensitive to environmental pollution, especially in

the basins near the coastal zone whose sinuous channels are associated with a large sedimentary material load carried by the flood pulse and contribute to the residual accumulation process in this area (MATOS *et al.*, 2011). Guajará bay is an integral part of the Amazon Estuary system, and functions as the main receiver of urban and industrial wastes from the city of Belém, capital city of Pará State (Northern Brazil). Miramar Petrochemical Harbor (TEMIR) is located in the

Guajará bay's eastern bank, 5 km from the Belém Port.

TEMIR was built to receive, store and convey liquid and gaseous fuel products. Import of these products by cabotage predominates over waterway export. The annual cargo movement average (import + export) is over 2500 t (SANTOS, 2014). Also in this area, there is a lot of vessel traffic, as well as fuel transportation and sale in floating docks. Small spills and oil discharges in the water can characterize a

punctual polluting source and insert PAHs and trace elements to the environment (JACQUES *et al.*, 2007).

Research focus on PAH in Guajará bay sediments is still incipient and, for the most part, only available in the theses and dissertations of Lima (2009), Sodr (2014) and Santos (2014). The aim of this work was to evaluate, on a preliminary basis, the TEMIR as a relevant source of the priority 16 PAHs for Guajará bay surface sediments over the last 10 years.

2. Material and method

Sediment sampling and characterization

Samples were collected during 2011/2012/2013, using a handheld VanVeengrab, over 5 fixed sampling sites near the Miramar Petrochemical Harbor (TEMIR) located on the eastern bank of the Guajará bay (Belém-PA-Brazil) (Figure 1). The top layer (10 cm) of each grab sample was collected using a stainless steel coop and immediately transferred to n-hexane rinsed

400 mL metal containers. Samples were kept in ice before the freezer storage prior to analysis. Samples were considered as triplicates and the sampling aimed to represent about 10 years of sediment and pollutant accumulation in the Guajará bay bottom, Santos *et al.* (2012) and Neves *et al.* (2013) determined a mean sedimentation rate of 0.8 cm/year in this estuary.

The lyophilized samples were used to determine granulometry by the pipetting dispersion method. The content of organic carbon (OC) was determined by organic matter oxidation such as the method proposed by Walkley-Black (DONAGEMMA *et al.*, 2011). To determine organic matter (OM), OC concentration was multiplied by 1.724. The results are presented in percentage.

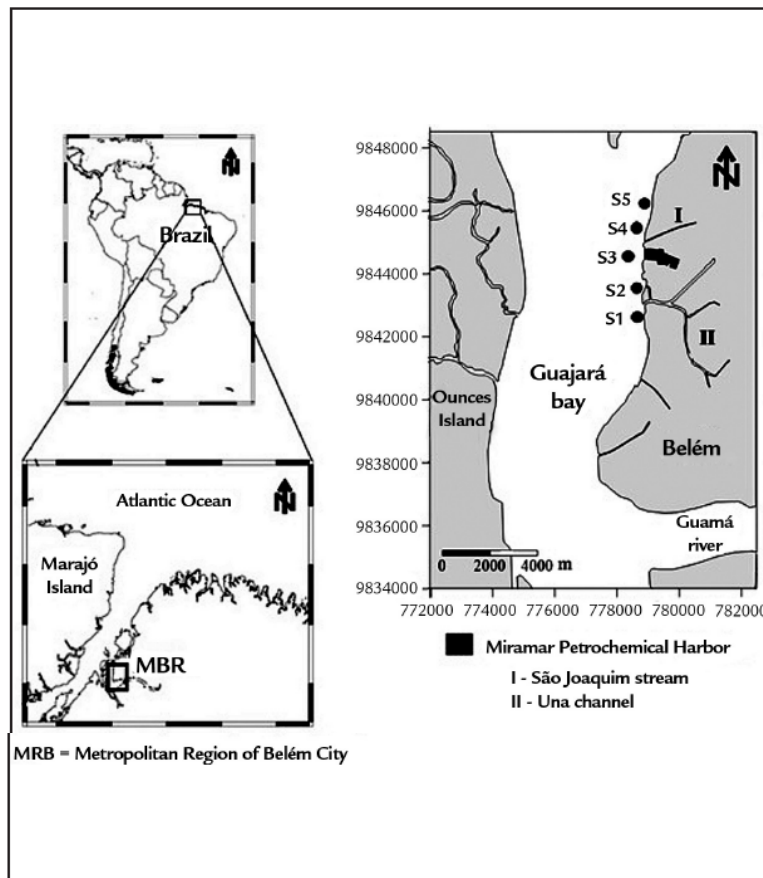


Figure 1
Sediment sampling locations.

PAH analysis

The list of the 16 EPA priority PAH was used, which is often taken as representative for the measurement of this substance class in environmental samples (OTTE *et al.*, 2013). They are: naphthalene (*Na*), acenaphthylene (*Acy*), acenaphthene (*Ace*), fluorene (*Fl*), phenanthrene (*Phe*), anthracene (*An*), fluoranthene (*Flt*), pyrene (*Py*), chrysene (*Chr*), benzo[*a*]anthracene (*BaA*), benzo[*b*]fluoranthene (*BbF*), benzo[*k*]fluoranthene (*BkF*), benzo[*a*]pyrene (*BaP*), dibenzo[*a,h*]anthracene (*DabA*), indene[1,2,3-*cd*]pyrene (*IcdP*) and benzo[*g,h,i*]perylene (*BghiP*).

Amounts of 30 g of lyophilized sediment were spiked with 10 µL of an analytical surrogate consisting of a suite of deuterated PAHs (500 ng g⁻¹ naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂ and perylene-d₁₂ solution in *n*-hexane).

The extraction procedure and the purification and separation methods used were based on the United Nations Environmental

Program with adaptations for studying environmental contaminants (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004). PAH were extracted in ultrasonic bath during 30 min using 6 mL of dichloromethane as solvent. Empty extraction thimbles were subjected to the same extraction procedures and served as process controls. The extraction method recovery was calculated through values obtained for the internal standard.

After extraction, the solvent was concentrated in a rotary evaporator to a volume of 1 mL. The extract was fractionated by adsorption in an alumina column with silica gel when the aliphatic hydrocarbons were separated with 10 mL of *n*-hexane (fraction 1, not used in this work) and the PAH (fraction 2) with 15 mL of dichloromethane/*n*-hexane 3:7 (v/v). Fraction 2 was concentrated to a volume of 1 mL.

The analyses were performed using a HPLC equipment Dionex/ThermoFisher

Ultimate 3000 with a diode array detector under the following operating conditions: C16 column (250 mm x 4.5 mm x 5 µm) from Acclaim; column temperature at 30°C; pump pressure between 2870-2980 psi; automatic injection of 20 µL; flow rate of 2 mL min⁻¹; elution system starting with 55% acetonitrile (ACN) and 45% Milli-Q water for 5 min, increasing to 85% ACN in 30 min, system stabilization in 85% ACN for 10 min, decreasing to 55% ACN and system stabilization in 55% ACN over 5 min. Readings were taken at wavelengths of 214, 254 and 263 nm. External standard calibration curves were used to quantify the extracts. Limit of detection (LoD) and limit of quantification (LoQ) were calculated based on the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definition (LONG, 1983), concentrations in the range 0.05 to 2.00 µg mL⁻¹ were performed.

PAH origin interpretation

In recent studies, the following indices were used by other authors to assess and determine with accuracy the origin of the PAH from various environments (SICRE *et al.*, 1987; BENLAHCEN *et al.*, 1997; BUDZINSKI *et al.*, 1997; BAUMARD *et al.*, 1998). Four significant PAH ratios were calculated for the studied samples: *Phe/An*, *Flt/Py*, *Chry/BaA* and *LMW/HMW* (LMW = *Na+Acy+Ace+Flo+Phe+Na*; HMW = *Fl+Py+BaA+Chr+BbF+BkF+BaP+DabA+BghiP+IcdP*).

The *Phe/An* index reflect was extensively used to infer nature of PAH pollution in sediments (GSCHWEND; HITES, 1981; BUDZINSKI *et al.*, 1997). An supports petrogenesis for PAH in sediments. The Similarly, *Flt* is less thermodynamically stable than *Py* and they are often associated with each other in natural matrices and a predominance of *Flt* over *Py* is characteristic of a pyrolytic process, while in petroleum-derived PAH, *Py*

is more abundant than *Flt*. Generally, a *Phe/An* < 10 and *Flt/Py* > 1 indicates that the contamination by PAH from a pyrolytic origin, whilst the PAH from petrogenic is characterized by *Phe/An* > 10 and *Flt/Py* < 1 (BAUMARD *et al.*, 1998; VAVALANIDIS *et al.*, 2008). The ratio LMW/HMW has been used to distinguish pyrogenic (< 1) and petrogenic (> 1) sources and *Chry/BaA* ratio > 1 indicates petrogenic processes (LIU *et al.*, 2007).

3. Results

The data concerning the sediment characterization of the samples taken from the Guajará bay, the mean concentration of the individual PAH, mean concentration of total PAH (Σ PAH), mean LMW concentration, mean HMW concentration, LoD and LoQ are shown in Table 1. A general result was that the sediment samples were essentially muddy (59.3 to 72.0%). Most of the sampling station showed low levels of OM (3.9 to 4.7%), the highest OM values were observed in sites near tributary channels.

The total concentration of USEPA priority PAH varied between 608.7 (Site 5) and 2812.6 ng g⁻¹ (Site 3) of dry weight. The highest concentrations of Σ PAH were observed in sites closest to the TEMIR. Among the 16 priority PAH as defined by the USEPA, the most abun-

dant were *Phe* (16.2%), *Na* (14.8%), *Ace* (8.3%) and *Acy* (7.8%), typical of petrogenic contributions, since the *Na* and *Phe* are classified as petrogenic (PAGE *et al.*, 1999). Low molecular weight PAH represent 54.4% of the total PAH found in this work. Making use of the ratio LMW/HMW, it was possible to observe that all the studied sites receive a larger contribution of petrogenic contamination. Considering the individual values of the *Phe/An* and *Flt/Py* ratios, most of the sites were characterized by *Phe/An* values > 10 and *Flt/Py* values \leq 1, which is characteristic of a petrogenic + pyrolytic contamination. Petrogenic sources as the most important source of contamination to Guajará bay are confirmed by the *Chry/BaA* ratio values higher than 1. Only samples of Site 1 presented *Phe/An* values < 10 and LMW/

HMW values < 1, and can be called as a mixing or transition zone where it is possible to observe both pyrolytic and petrogenic contribution.

Recoveries for each individual PAH studied in sediment samples were in the range of 70% (naphthalene-d₈) to 82% (perylene-d₁₂). According to the US Environmental Protection Agency (EPA) method guidelines, acceptable recovery values should be in the range from 70 up to 130% (RIBANI *et al.*, 2004). The calibration curves constructed were linear over the range of interest and correlation coefficients for the majority of compounds were greater than 0.99, indicating good performance of the chromatographic method. Great results were also observed for LoD in the range 0.01 (*Na* and *An*) to 0.50 µg mL⁻¹ (*BaA*) and for LoQ 0.05 (*Na*) to 1.67 µg mL⁻¹ (*BaA*).

Table 1

Total PAH (Σ PAH) concentration (ng g^{-1} of dry weight), individual 16 priority PAH concentration (ng g^{-1}), low molecular weight PAH (LMW) concentration (ng g^{-1}) and high molecular weight PAH (HMW) concentration (ng g^{-1}) in superficial sediments of the 5 studied sites in Guajará bay, sediment characterization of the samples and the values ($\mu\text{g mL}^{-1}$) obtained to limits of detection (LoD) and quantification (LoQ).

PAH	Sampling Sites					LoD	LoQ
	S1	S2	S3	S4	S5		
Na	170.9 \pm 48.7	287.0 \pm 17.8	377.1 \pm 70.1	192.1 \pm 56.6	82.2 \pm 36.0	0.01	0.05
Acy	16.9 \pm 9.5	133.7 \pm 89.4	349.7 \pm 270.2	61.6 \pm 41.0	ND	0.06	0.18
Ace	56.1 \pm 31.4	152.5 \pm 77.9	145.0 \pm 56.6	60.3 \pm 40.2	204.9 \pm 7.1	0.03	0.08
Flo	66.7 \pm 49.8	63.7 \pm 36.3	197.2 \pm 30.5	97.3 \pm 68.8	6.5 \pm 0.7	0.03	0.10
Phe	54.6 \pm 31.6	210.0 \pm 101.9	606.0 \pm 128.1	325.1 \pm 216.8	21.1 \pm 1.9	0.03	0.10
An	36.7 \pm 21.2	38.6 \pm 15.8	36.2 \pm 24.1	31.9 \pm 21.3	ND	0.01	0.35
Flt	90.4 \pm 35.4	54.5 \pm 36.3	97.0 \pm 67.1	71.9 \pm 18.6	40.5 \pm 8.6	0.03	0.08
Py	63.5 \pm 22.5	87.5 \pm 45.0	191.6 \pm 96.8	109.0 \pm 44.0	43.4 \pm 1.9	0.05	1.06
BaA	63.7 \pm 47.8	44.3 \pm 29.9	187.1 \pm 72.1	91.1 \pm 67.0	17.7 \pm 2.0	0.50	1.67
Chr	90.0 \pm 60.4	44.1 \pm 29.4	200.7 \pm 79.8	137.7 \pm 66.5	37.8 \pm 6.1	0.05	1.50
BbF	95.2 \pm 19.8	47.5 \pm 28.9	98.9 \pm 22.4	39.5 \pm 26.3	39.1 \pm 6.6	0.05	0.14
BkF	17.7 \pm 10.4	21.4 \pm 15.7	75.8 \pm 30.9	ND	28.4 \pm 5.2	0.04	0.13
BaP	84.5 \pm 54.8	43.8 \pm 29.2	61.0 \pm 0.9	42.2 \pm 28.1	28.5 \pm 2.0	0.06	0.19
IcdP	59.1 \pm 22.9	66.6 \pm 40.7	39.2 \pm 26.1	47.3 \pm 31.5	ND	0.04	0.13
DahA	81.9 \pm 44.4	57.2 \pm 32.2	50.6 \pm 33.7	48.2 \pm 31.1	ND	0.03	0.10
BghiP	97.4 \pm 48.9	112.2 \pm 57.9	99.5 \pm 66.3	112.5 \pm 43.7	58.7 \pm 37.8	0.05	0.14
LMW	401.8 \pm 230.2	885.5 \pm 408.7	1711.3 \pm 579.6	768.3 \pm 440.7	314.7 \pm 45.7		
HMW	743.3 \pm 470.0	579.1 \pm 345.1	1101.3 \pm 496.0	699.4 \pm 357.8	294.1 \pm 101.5		
Σ PAH	1145.1 \pm 700.1	1464.6 \pm 898.6	2812.6 \pm 1075.6	1467.7 \pm 798.6	608.7 \pm 156.3		
Sand %	35.5	29.3	28.0	28.4	40.7		
Mud %	64.5	70.8	72.0	71.6	59.3		
OM %	4.7	4.6	4.3	4.4	3.9		

4. Discussion

Based on a general view of the Σ PAH concentrations and sediment characterization of the study area, it can be observed that the highest PAH concentrations were in the sediment sites composed mainly by mud, showing that granulometry is the most important factor influencing the PAH concentration in environmental samples. Several studies confirmed the hypothesis that the PAH concentration tends to be higher in soil and sediments and with the predominance of mud, presented relatively higher concentrations of PAH (BÍCEGO *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2012). The organic matter amount in the sediment showed no such importance as the grain size and may be associated with the entrance of organic matter (macro- and micronutrients) from several anthropic activities in this urbanized region, such as sewage. Since most of the channels at the Guajará bay, as São Joaquim stream and Una channel located at studied area, do not exhibit

sewage treatment systems. Small spatial variations were observed (mean value and standard deviation = 4.4% \pm 0.3) in the amount of OM in the 5 studied sites due to the proximity of the sampling sites to these channels.

The Σ PAH concentrations found in the sediments of the Guajará bay near the TEMIR, which is under a heavy influence of urban and port activities, can be compared with those reported in other studies performed in fluvial systems by Guo *et al.* (2009), Meire *et al.* (2009), Leite *et al.* (2011) and Kanzari *et al.* (2012). The degree of sediment contamination may be evaluated based on the concentration of the 16 priority PAH, as determined by USEPA. Environments may be classified as "highly contaminated" when their concentration of Σ 16 PAH is above 500 ng g^{-1} , "moderately contaminated" when that concentration is between 250 and 500 ng g^{-1} , and "weakly contaminated" when that observed concentration is

below 250 ng g^{-1} (SOCLO *et al.*, 2000). Among the samples evaluated in this study, only Site 5 showed during the first sampling period a Σ PAH concentration < 500 ng g^{-1} . Considering the mean values of Σ PAH concentration and the 10 years period focused in this study, all the studied sites are classified as highly contaminated, presenting a Σ PAH mean concentration between 608.7 and 2812.6 ng g^{-1} of dry weight.

Among the 16 priority PAH studied, the most abundant were the ones typical of petrogenic contributions. One difficulty in identifying PAH origins, is the possible coexistence of many contamination sources, and the transformation processes that PAH could have undergone before deposition in the analyzed sediments. Indices used to determine the origin of the PAH in the sampling sediments indicate a primary contribution of petrogenic contamination but it also demonstrates a pyrolytic contribution. Only the samples of Site 1 pre-

sented a predominance of rates that lead to a pyrolytic main contamination. Fuel combustion, household waste combustion and untreated sewage discharge are potential pyrolytic sources for the region as suggested by Lima (2009) and Sodré

(2014). Considering this data, it is possible to identify a gradient in petrogenic PAH contribution. In the locations nearest to TEMIR this contribution is higher and tends to decrease with the distance from the harbor increase. It shows a relevant

contribution of the petrochemical harbor activity to the input of HPA to Guajará bay that can even change the existing pyrolytic pattern along of the bay, but further studies are necessary to confirm this final proposition.

5. Conclusions

The presence of PAH in superficial sediments of the Guajará bay can be attributed to sites that showed the influence of mud predominance. The studied area receives PAH input mainly from petro-

genic sources related to the Miramar Petrochemical Harbor activities coming from oil derivative input represented by Phe and Na high concentrations and the predominance of LMW, but pyrolytic

PAH input by fuel combustion, household waste combustion and untreated sewage discharge are also potential contamination sources to be in the rest of Guajará bay extension.

Acknowledgments

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), the LABOMAR from the

Federal University of Ceará and the Laboratory of Organic Pollutants Compounds Analysis from Federal University Sergipe.

References

- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 17, n. 5, p. 765-776, 1998.
- BENLANCHEN, K. T. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 34, n. 5, p. 298-305, 1997.
- BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., YOGUI, G. T., MONTONE, R. C., SILVA, D. A. M. da, LOURENÇO, R. A., MARTINS, C. C., SASAKI, S. T., PELLIZARI, V. H., WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente estuary system, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 12, p.1804-1816, 2006.
- BRACK, W. Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 377, n. 3, p. 397-407, 2003.
- BRACK, W., SCHIRMER, K., ERDINGER, L., HOLLERT, H. Effect-directed analysis of mutagens and ethoxyresorufin-O-deethylase inducers in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 24, n. 10, p. 2445-2458, 2005.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIÉRARD, C., GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, v. 58, n. 1-2, p. 85-97, 1997.
- DONAGEMA, G. K., CAMPOS, D.V.B., CALDERANO, S. B., TEIXEIRA, W. G., VIANA, J. H. M. *Manual de métodos de análise do solo*. (2. ed.). Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p. (in Portuguese).
- GSCHWEND, P.M., R.A. HITES. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northeastern United States. *Geochemical et Cosmo Chemical Acta*, v. 45, p. 2359-2367, 1981.
- JACQUES, R. J. S., BENTO, F. M., CAMARGO, F. A. O. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência e Natura*, v. 29, n. 1, p. 7-24, 2007. (in Portuguese).
- KAYAL, S., CONNELL, D. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biota from the Brisbane river estuary, Australia. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 40, p. 475-493, 1995.
- LIMA, E. A. R. *Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica: regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP)*. Rio de Janeiro: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. 219 p. (Tese de Doutorado - in Portuguese).
- LIU, M., CHENG, S.B., OU, D.N. Characterization, identification of road dust

- PAHs in central Shanghai area, China. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 8785-8795, 2007.
- LIU, L., WANG, J., WEI, G., GUAN, Y., WONG, C. S., ZENG, E. Y. Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Continental Shelf of China: implications for evolving anthropogenic impacts. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 12, p. 6497-6504, 2012.
- LONG, L. G., WINWFORDER, J. D. Limit of detection: a closer at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry*, v. 55, n.7, p. 712-724, 1983.
- LU, Z., ZENG, F., XUE, N., LI, F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site. *Science of The Total Environment*, v. 433, n. 1, p. 50-57, 2012.
- MATOS F. O., PINHEIRO L. P. S., MORALES, G. P., VASCONCELOS, R. C., MOURA, Q. L. Influência da maré na dissolução de poluentes gerados no depósito de resíduos sólidos da região metropolitana de Belém-PA. *Enciclopédia Biosfera*, v. 7, n. 13, p. 1166-1176, 2011. (in Portuguese).
- MEDeiros, P. M., BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers: Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004.
- NEVES, P. A., FERREIRA, P. A. L., BÍCEGO, M. C., FIGUEIRA, R. C. L. Radio-analytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon estuary, N Brazil): a study with unsupported ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 299, n. 1, p. 407-413, 2013.
- OTTE, J. C., KEITER, S., FARBENDER, C., HIGLEY, E. B., ROCHA, P. S., BRINKMANN, M. Contribution of priority PAHs and POPs to ah receptor-mediated activities in sediment samples from the river Elbe estuary, Germany. *Public Library of Science*, v. 8, n. 10, p. 1-11, 2013.
- PAGE, D. S., BOEHM, P. D., DOUGLAS, G. S., BENICE, A. E., BURNS, W. A., MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, n. 4, p. 247-266, 1999.
- RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004. (in Portuguese)
- SANTOS, S. N., LAFON, J. M., CORRÊA, J. A. M., BABINSKI, M., DIAS, F. F., TADDEI, M. H. T. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém - Pará). *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 249-253, 2012. (in Portuguese).
- SANTOS, C. C. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e organismos bentônicos do terminal de Miramar (baía de Guajará - Belém - Pará - Amazônia)*. Belém: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 2014. p. 104. (Dissertação de Mestrado). (In Portuguese).
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, v. 21, n. 10, p.2247-2259, 1987.
- SODRÉ, S. S. V. *Desenvolvimento metodológico e avaliação de contaminação por HPAs em sedimentos da baía de Guajará, Belém-PA*. Belém: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 2014. p. 133. (Tese de Doutorado). (in Portuguese).
- SOCLO, H. H., GARRIGUES, P. H., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) áreas. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, n. 5, p. 387-393, 2000.
- VAVALANIDIS, A., VLACHOGIANNI, T.H., TRIANTAFILLAKI, S., DASSENAKIS, M., ANDROUTSOS, F., SCOULLOS, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Gulf (Greece). *Estuarine, Coastal Shelf Science*, v. 9, n. 4, p. 733-739, 2008.
- WILCKE, W., AMELUNG, W., MARTIUS, C., GARCIA, M. V. B., ZECH, W. J. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 163, n. 1, p. 27-30, 2000.

Received: 06 June 2016 - Accepted: 10 May 2017.

5.3 ARTIGO 3: PRESENCE, DISTRIBUTION AND SOURCES OF PAH IN SUPERFICIAL SEDIMENTS FROM AMAZONIC ESTUARINE SYSTEMS, NORTHERN BRAZIL

Artigo encaminhado para publicação no periódico *Brazilian Journal of Oceanography* em dezembro de 2017.

Artigo Submetido - *Brazilian Journal of Oceanography*

Camila Carneiro dos Santos Rodrigues (santos.camilac@gmail.com)

2 meses atrás



Ilmo(a) Sr.(a)
Prof(a), Dr(a) Camila Carneiro dos Santos Rodrigues

Número do artigo: 128
Seção: Notas

Informamos que recebemos o manuscrito "Presence, distribution and sources of PAH in superficial sediments from amazonic estuarine systems, Northern Brazil". Ele será enviado para apreciação dos revisores com vistas à publicação no(a) *Brazilian Journal of Oceanography*. Por favor, para qualquer comunicação futura sobre o referido manuscrito cite o número do artigo apresentado acima.

O(s) autor(es) declara(m) que o presente trabalho é inédito e o seu conteúdo não foi nem está sendo considerado para publicação em outro periódico brasileiro ou estrangeiro, impresso ou eletrônico.

Obrigado por submeter seu trabalho.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Marcos César de Oliveira Santos
Editor-chefe

Presence, distribution and sources of PAH in superficial sediments from amazonic estuarine systems, Northern Brazil

PAH in sediments from amazonic estuarine system

Camila Carneiro dos Santos Rodrigues^{a*}; Silvana do Socorro Veloso Sodré^b; Ewerton Santos^b;
Flaviana Cardoso Damasceno^c; José Augusto Martins Corrêa^a

^aFederal University of Pará, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, Belém-PA-Brazil, 66075-110.

^bFederal Rural University of Pará, Av. Perimetral, 2501 - Terra Firme, Belém-PA-Brazil, 66077-830.

^cFederal University of Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n - Jd. Rosa Elze, São Cristóvão-SE-Brazil, 49100-000.

*santos.camilac@gmail.com; (+5591) 98088-0626 (*Corresponding author*)

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous organic contaminants generated by natural and anthropogenic processes. PAH are primarily formed during heat-induced decomposition of organic matter such as the incomplete combustion of coal, gas, oil, wood

and organic waste (Çabuk et al., 2014) and discharged into the environment through anthropogenic activities as oil spillage, vessel traffic, wastewater discharge, atmospheric fallouts from vehicle exhaust and industrial stack emissions (Qiu et al., 2009).

Sixteen PAH had been indentified as priority pollutants by US Environmental Protection Agency (USEPA) due to their carcinogenic, mutagenic and toxic effects to marine organisms (Neff, 1979; Tam et al., 2001). They are: naphthalene (*Nap*), acenaphthylene (*Acy*), acenaphthene (*Ace*), fluorene (*Flo*), phenanthrene (*Phe*), anthracene (*Ant*), fluoranthene (*Flt*), pyrene (*Pyr*), benzo[a]anthracene (*BaA*), chrysene (*Chr*), benzo[b]fluoranthene (*BbF*), benzo[k]fluoranthene (*BkF*), benzo[a]pyrene (*BaP*), dibenzo[a,h]anthracene (*DahA*), benzo[g,h,i]perylene (*BghiP*), indeno[1,2,3-cd]pyrene (*IcdP*). This list of 16 priority PAH is often take as representative for the measurement of this substance class in environmental samples (Otte et al., 2013).

Most PAH persist in sediments until their degradation (Valentín et al., 2006; Tobiszewski and Namieśnik, 2012), therefore, sedimentary pollution studies can be effective approaches to PAH contamination research. PAH are good indicators of historical anthropogenic impacts on the environment. According to its formation mechanism, the anthropogenic PAH can be classified as petrogenic and pyrogenic. Petrogenic PAH are mainly derived from crude oil spillage and its refined products whereas pyrogenic PAH are produced during incomplete combustion of organic carbon (Budzinski et al., 1997; Baumard et al., 1998; Guinan et al., 2001; Mirza et al., 2012).

The flood plains and rivers of the Amazon region are very susceptible to environmental pollution, especially in the basins near the coastal zone whose sinuous channels associated with a large sedimentary material load carried by the flood pulse contribute to the residual accumulation process in this area (Matos et al., 2011). Guajará Bay and Guamá River, an integral part of the Amazon Estuarine system, behave as the main sink of urban and industrial wastes from the city of Belém, capital of the State of Pará (Northern Brazil).

Guajará Bay and Guamá River show slightly acidic waters with high turbidity and they are dominated by semidiurnal mesotides with a mean range of 3 m (Gregório and Mendes, 2009). The average annual temperature of the studied area oscillate between 29°C and 34°C and the annual precipitation is always over 2500 mm, these data indicate a region with a lot of heat and humidity (Ananias et al., 2010). Nearly two million people live in the

metropolitan region of Belém and its neighborhood. Miramar Petrochemical Harbor (TEMIR) is located in the Guajará's Bay eastern bank, 5 km from the Belém Port, which was built to receive, store and convey liquid and gaseous fuel products. In this area, there is also a lot of vessel traffic, as well as transportation and sale of fuel in floating docks.

Published research about PAH in amazonic aquatic systems were conducted by Santos et al. (2016) that had shown the presence and the contamination degree of this organic compounds in surficial sediments from Aurá River (affluent of Guamá River) relating the high HPA levels to an irregular landfill and Sodr e et al. (2017) that investigated a petrochemical harbor (TEMIR) as a source of PAH to Guajará Bay sediments. The majority studies involving HPA in sediments from amazonic aquatic bodies are reported only in theses and dissertations. Therefore, this study aimed to investigate PAH pollution levels, their spatial distribution and sources in surface sediments collected along the urbanized margin of Guajará Bay and Guamá River Estuary (Amazon region, Northern Brazil).

Five surface sediment samples (depth 0-5 cm) were collected, using a handheld Van Veen grab, at sites 1-5 in october/2014, others four samples in sites 6-7 and 13-14 in january/2013 and the last five sediment samples at sites 8-12 in july/2012, totalizing 14 sampling sites along the urbanized margins of Guajará Bay and Guamá River Estuary (Figure 1). This sampling represents about 10 years of sediments and pollutants accumulation since Neves et al. (2013) and Santos et al. (2012) had determined an average sedimentation rate of 0.8 cm year^{-1} in the studied area.

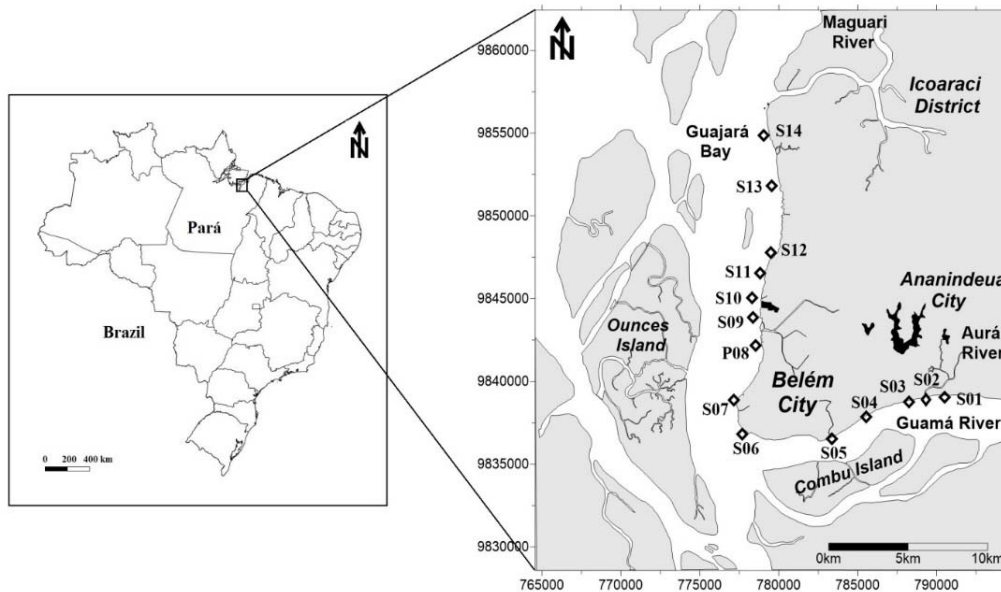


Figure 1 Studied area map and the 14 sampling sites location.

The PAH extraction from sediments was carried out according to the method 3550C described by USEPA with adaptations of Medeiros and Bicego (2004) to study environmental contaminants. A total of 4 g of freeze-dried sediments were spiked with 10 μL of a mixture of perdeuterated standards (500 ng g^{-1} naphthalene- d_8 , acenaphthene- d_{10} , phenanthrene- d_{10} , chrysene- d_{12} and perylene- d_{12} solution in *n*-hexane) before PAH extraction by ultra-sonication with dichloromethane (DCM) to evaluate the recovery of the method. The extract was subsequently applied to a 1:2 alumina/silica gel glass column for clean-up and fractionation using *n*-hexane and *n*-hexane/DCM solution (50:50; v:v) as mobile phase according to the method 3630C described by USEPA. Empty extracted thimbles were submitted to the same extraction procedures and they served as process control.

Concentrations of PAH were measured by high performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC/Uv-Vis-DAD). HPLC equipment Dionex/ThermoFisher Ultimate 3000 was used under the following operating conditions: C16 column (250 mm x 4.5 mm x 5 μm) from Acclaim; column temperature at 30°C; pump pressure between 2870-2980 psi; automatic injection of 20 μL ; flow rate of 2 mL min^{-1} ; elution system starting with 55% acetonitrile (ACN) and 45% Milli-Q water for 5 min increasing to 85% ACN in 30 min, system stabilization in 85% ACN for 10 min, decreasing to 55% ACN and system of stabilization in 55% ACN over 5 min. Readings were taken at wavelengths of 214, 254 and 263 nm.

External standard calibration curves were used to quantify individual PAH. Recoveries for each individual PAH studied in sediment samples were in the range of 75% (naphthalene- d_8) to 90% (perylene- d_{12}). According to the USEPA method guidelines, the acceptable recovery values should be in the range from 70 up to 130% (Ribani et al., 2004). The calibration curves constructed were linear over the range of interest and correlation coefficients for the majority of compounds were greater than 0.99 indicating a good performance of the chromatographic method.

Diagnostic ratios of PAH origin were used as tools to interpret main sources of these compounds. Pyrolytic PAH are characterized by four or more aromatic rings and a high molecular weight (HMW), while petrogenic PAH generally have low molecular weight (LMW). Therefore, the ratio between LMW and HMW has been used to distinguish pyrogenic (< 1) and petrogenic (> 1) sources. Ratios Phe/Ant > 10 e Flt/Pyr < 1 indicate that PAH sources are petrogenic, while the opposite result suggests that PAH are mainly from

pyrogenic origin. The ratio $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0.1$ is related to petrogenic provenance and > 0.1 to a combustion source (Yunker et al., 2002). $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) < 0.4$ indicates a petrogenic origin, values between 0.4 to 0.5 suggest an origin from fossil fuel combustion and $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) > 0.5$ denotes a coal, grass and wood combustion source (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

The ratio $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ allows to define a PAH origin related to coal combustion when the ratio is among 0.20 to 0.35, vehicular emission implies in values higher than 0.35 and petrogenic sources below 0.2. Finally, the ratio $\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BghiP}) < 0.2$ suggests a petrogenic origin, values between 0.2 to 0.5 indicate a petroleum combustion and > 0.5 a grass, wood and coal combustion (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). The ratio of $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ can be very useful to establish the degree to which the origins of PAH are related to combustion of typical organics, values between 0.2 and 0.9 indicate high fractions of combustion origin (Le and Dong, 2011). The Total Combustion Specific PAH (ΣCOMB) represents the sum of *Flt*, *Pyr*, *BaA*, *Chr*, *BbF*, *BkF*, *BaP*, *IcdP*, *DahA* and *BghiP*. The ratio of $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)}$ is used to verify the origin of the PAH, for example, $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)} > 0.9$ suggests long distance transportation while values < 0.9 suggest that PAH originate from emissions of local sources (Liu et al., 2007).

The sediment quality guidelines (SQGs) for effects range low (ERL), effects range median (ERM), threshold effects level (TEL) and probable effects level (PEL) were used as parameter to evaluate the environmental quality of the studied area. Statistical analyses were performed with R programming language (<http://www.r-project.org/>). The principal component analysis (PCA) and matrix correlations were carried out in order to determine the relationship between the analyzed variables and their distributions. PCA is a multivariate technique utilized to simplify the interpretation of complex systems, its primary function is the reduction in the variables quantities while retaining the original information as much as possible (Ravindra et al., 2008). Another statistical tool used was the correlation analysis that is widely utilized in environmental studies because it is an efficient method to reveal the relationship between multiple variables.

PAH total and individual concentration and sedimentological characteristics for the 14 sediment sampling sites are shown in Table 1. Total PAH concentration (ΣPAH) in surficial sediments from the studied area ranged from 878.2 ng g^{-1} to 9905.7 ng g^{-1} of dry matrix with a mean of 3456.5 ng g^{-1} . According to Soclo et al. (2000), sediment may be classified as “highly contaminated” when it presents ΣPAH above 500 ng g^{-1} . Highest ΣPAH ($> 8000 \text{ ng g}^{-1}$)

g^{-1}) were found at sites 2, 3 and 5, respectively. All three sites are located close to channels impacted by urban and industrial wastes. In these sampling sites were also observed the lowest quantity of compounds, on average 7 PAH predominantly of high molecular weight (HMW).

DahA, *BkF*, *Nap*, *Pyr* and *Phe* were the major PAH in sediments, they are primarily generated by high temperature combustion and biomass burn, except the *Nap*. They were found in all samples, except at site 1 where *Phe* and *Pyr* were absent. Lowest $\sum\text{PAH}$ ($< 1050 \text{ ng g}^{-1}$) were found at sites 13 and 12, respectively, stations located farther from the downtown area. $\sum\text{PAH}$ were similar to or higher than those found in many other aquatic environments (Table 2), however the studied area showed lower $\sum\text{PAH}$ than those observed by Bicego et al. (2006) in Santos estuary (Santos-SP-Brazil), an area recognized as highly contaminated due to urbanization and intense industrial activity.

PAH distribution along Guajará Bay and Guam River Estuary sediments seems to be related to punctual sources as discharge channels and petrochemical activities, such as harbors, floating fuel stations and shipyards. A concentration gradient was observed, sites closest to potential sources presented higher values tending to diminish with the distance from the pollution origin. It is an indicative of the restricted transport of PAH and organic pollutants in this area.

PAH ratios LMW/HMW, *Phe*/*Ant*, *Ant*/*(Ant+Phe)*, *BaA*/*(BaA+Chr)*, *IcdP*/*(IcdP+BghiP)*, *Flt*/*Pyr*, *Flt*/*(Flt+Pyr)*, $\sum\text{COMB}/\sum\text{PAH}$ and $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)}$ used to identify PAH sources to the Guajará Bay and Guam River Estuary and ascertain how far is the origin of these compounds are shown in Table 3. LMW/HMW for the most of sampling sites resulted below 1, excepted for sites 9, 10 and 11, suggesting a primary pyrolytic source of PAH in the studied aquatic systems. *Phe*/*Ant* and *Ant*/*(Ant+Phe)* ratios also indicated a predominant pyrolytic source, just sediment samples from sites 10 and 11 showed a main petrogenic origin. These two sites are located close to a petrochemical harbor (TEMIR). The ratio *BaA*/*(BaA+Chr)* suggested the presence of PAH from petroleum or biomass combustion for all samples. *IcdP*/*(IcdP+BghiP)*, as other ratios, indicated a clear pyrogenic source. PAH composition in the surficial sediments samples can be divided into two main pyrolytic origins: petroleum combustion (sites 8 to 11 and site 14) and biomass combustion (sites 6, 7, 12 and 13).

Table 1 The total and individual concentration of PAH compounds (ng g⁻¹ dw) and sedimentological characteristics for the 14 surficial sediment sampling sites on Guajará Bay and Guamar River Estuary (Northern Brazil).

PAH	Sites													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nap	1082.8	1089.9	ND	1152.9	1074.1	115.4	122.9	170.9	287.0	377.1	192.1	86.0	77.2	104.5
Acy	ND	1447.0	ND	ND	ND	55.6	41.9	16.9	133.7	249.7	61.6	55.9	49.0	94.8
Ace	ND	ND	ND	ND	ND	64.9	60.9	56.1	152.5	145.0	60.3	ND	ND	75.0
Flo	ND	ND	ND	ND	ND	73.7	54.7	66.7	63.7	197.2	97.3	ND	ND	102.1
Phe	ND	973.3	974.7	ND	974.8	93.1	64.6	54.6	210.0	606.0	325.1	79.7	81.0	104.2
Ant	ND	1079.8	0.0	ND	ND	57.3	51.9	36.7	38.6	36.2	31.9	56.5	32.5	41.6
Flt	ND	1169.8	1167.5	ND	ND	120.3	88.9	90.4	54.5	97.0	71.9	136.9	81.9	94.2
Pyr	ND	1451.2	1450.9	ND	1452.3	83.9	55.6	63.5	87.5	191.6	109.0	73.8	58.2	101.6
BaA	ND	ND	1143.4	ND	1144.0	59.1	47.4	63.7	44.3	187.1	91.1	76.1	94.8	69.1
Chr	ND	ND	ND	ND	1089.1	149.2	70.3	90.0	44.1	200.7	137.7	57.0	62.7	55.7
BbF	ND	ND	ND	ND	ND	139.3	131.0	95.2	47.5	98.9	39.5	ND	49.6	70.4
BkF	1189.8	1219.3	1219.4	1213.9	1219.1	66.7	52.6	17.7	21.4	75.8	ND	151.2	53.2	ND
BaP	ND	ND	ND	ND	ND	99.4	152.2	84.5	43.8	61.0	42.2	58.5	51.8	51.2
IcdP	ND	ND	ND	ND	ND	67.0	68.6	59.1	66.6	39.2	47.3	54.7	61.8	50.0
DahA	1399.3	1475.4	1468.2	1457.4	1477.1	67.0	147.2	81.9	57.2	50.6	48.2	98.4	73.6	88.7
BghiP	1275.2	ND	1305.2	ND	ND	59.7	60.8	97.4	112.2	99.5	112.5	53.0	50.9	101.8
ΣPAH	4947.2	9905.7	8729.3	3824.2	8430.4	1371.4	1271.5	1145.3	1464.6	2712.6	1467.7	1037.7	878.2	1204.9
<i>Sedimentological Characteristics</i>														
%Sand	12.4	13.6	13.1	28.8	10.1	6.8	5.8	8.1	7.9	7.4	7.6	6.5	6.7	7.1
%Mud	86.4	90.5	87.6	71.2	89.9	55.5	64.6	64.5	70.8	72.0	71.6	66.2	59.3	50.7
%OM	12.4	13.6	13.1	12.9	13.8	6.8	5.8	8.1	7.9	7.4	7.6	6.5	6.7	7.1

ND = Not Detected.

Table 2 Σ PAH in sediments of brazilian and worldwide aquatic systems.

Location	Concentration (ng g ⁻¹)	References
Low levels		
An amazon region floodplain	13 - 58	Wilcke et al. (2003)
Laizhou Bay, China	23.3 - 292.65	Liu et al. (2009)
Intermediate to high levels		
Southeast Coast of Brazil	366 – 1 760	Pinheiro et al. (2017)
Ceará River, Fortaleza-Brazil	96.40 - 1 859.21	Cavalcante et al. (2008)
Miramar Petrochemical Harbor, Belém-Brazil	589.27 - 3 117.06	Sodré et al. (2017)
Guanabara Bay, Rio de Janeiro-Brazil	83 - 2 427.27	Silva et al. (2007)
Santos and São Vicente Estuary, São Paulo-Brazil	22.6 – 8 953	Bícego et al. (2006); Martins et al. (2011); Buruaem et al. (2013)
Aurá River, Belém-Brazil	3 824 – 15 694	Santos et al. (2016)
Lagoa dos Patos Estuary, Rio Grande do Sul-Brazil	37.7 - 11 779.90	Medeiros et al. (2005)
Portland Harbor, Portland-OR-USA	860 - 20 644	Stout et al. (2001)
Mar Cáspio, Europe	212 - 9 009	Yancheshmeh et al. (2014)
Paraíba do Sul River, Rio de Janeiro- Brazil	275 – 26 700	Brito et al. (2005)

Table 3 PAH diagnostic ratios used to evaluate the sources of these organic pollutants to Guajará Bay and Guamá River Estuary.

Sites	Σ LMW/ Σ HMW	Phe/ Ant	Ant/ (Ant+ Phe)	BaA/ (BaA+ Chr)	IcdP/ (IcdP+ BghiP)	Flt/ Pyr	Flt/ (Flt+ Pyr)	Σ COMB/ Σ PAH	PAH(4)/ PAH(5+6)
1	0.3	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0.8	NC
2	0.9	0.9	0.5	NC	NC	0.8	0.4	0.5	0.97
3	0.1	NC	NC	1.0	NC	0.8	0.4	0.9	0.94
4	0.4	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0.7	NC
5	0.3	NC	NC	0.5	NC	NC	NC	0.8	1.37
6	0.5	1.6	0.4	0.3	0.5	1.4	0.6	0.7	0.83
7	0.5	1.2	0.4	0.4	0.5	1.6	0.6	0.7	0.43
8	0.5	1.5	0.4	0.4	0.4	1.4	0.6	0.6	0.71
9	1.5	5.4	0.2	0.5	0.4	0.6	0.4	0.4	0.66
10	1.5	16.7	0.1	0.5	0.3	0.5	0.3	0.4	1.59
11	1.1	10.2	0.1	0.4	0.3	0.7	0.4	0.5	1.41
12	0.4	1.4	0.4	0.6	0.5	1.9	0.6	0.7	0.83
13	0.4	2.5	0.3	0.6	0.5	1.4	0.6	0.7	0.87
14	0.8	2.5	0.3	0.6	0.3	0.9	0.5	0.6	0.89

NC= Not calculated.

Flt/Pyr suggests the presence of PAH from petrogenic source for samples 1, 2, 9, 10 and 11, and characterizes the other samples with PAH came from biomass combustion. Flt/(Flt+Pyr) indicated a petrogenic PAH origin for sites 9, 10 and 11, PAH from petroleum combustion for sites 1, 2 and 14 and a biomass combustion source for the other studied sites. The ratio $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ ranged from 0.4 to 0.9 indicating high fractions of PAH from combustion origin in Guajará Bay and Gaum River Estuary. Sites 9, 10 and 11, located near to TEMIR, exhibited a mixture of pyrogenic and petrogenic PAH, corroborating with the discussion initiated by Sodre et al. (2017) about the oil industry influence in this area. $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)}$ ratio ranged from 0.0 to 1.6, the majority of the sites presented values below 0.9, these results suggest that PAH in the surficial sediments are from emissions of local sources.

The fine-grained sediment (silt + clay) ranged from 51% to 91% with an average of 72% (Table 1), highest ΣPAH concentrations were observed in the sediment samples composed mainly by mud, although the grain size has not shown to be the most important factor influencing the ΣPAH ($p = 0.88$). Along Guajará Bay (sites 6 to 14), PAH were highly enriched in the large size fractions of sediments suggesting a similar source (Wang et al., 2001), urban runoff is likely the main contribution to this high PAH level. The organic matter content (%OM) ranged from 6% to 14% with an average value of 9%, and this variable showed a much more significant correlation with ΣPAH ($p = 0.90$) than grain size. Higher %OM in some studied sites may be associated with the entrance of organic matter (macro- and micronutrients) from several anthropic activities in this urbanized region, such as sewage, that is also a PAH source. Most of the channels connected to Guajará Bay and Guam River do not exhibit sewage efficient treatment systems.

The following indices of PAH ratios $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ (R1), Phe/Ant (R2), Ant/(Ant + Phe) (R3), BaA/(BaA + Chr) (R4), IcdP/(IcdP + BghiP) (R5), Flt/Pyr (R6), Flt/(Flt+Pyr) (R7) and $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAHs}$ (R8) and sedimentological characteristics factors that determine PAH accumulation in the sediment (Mud and OM) were used as variables and the samplings were used as trials (Figure 2). Most of the variance (75.5%) was explained by the first two main components; PC1 explained 53.05% of the total variance and PC2 accounted 22.45%. PC1 was characterized by a high influence of R5-R7 in the positive part and Mud and OM in the negative part. These positive loadings between the ratios R3-R7 implies that PAH might be from the same source. The negative relation between Mud and OM indicates that these two predictive variables varied dependently, and they are associated to finer grains adsorption

power that retains organic matter (Kemp, 1971; Burone et al., 2003). The compositional patterns showed that 4–6 ringed PAH constituted a significant proportion of the Σ PAH. PAH sources analysis in integrated study using the PAH ratios and PCA indicated that combustion of fossil fuel, biomass burn and automobile emissions are the major sources of PAH to Guajará Bay and Guam River Estuary.

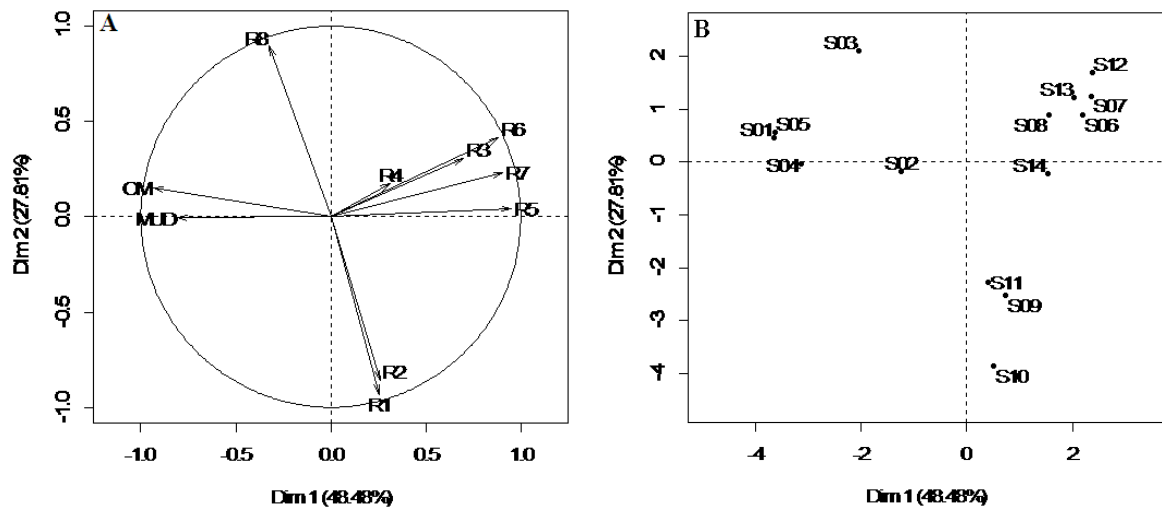


Figure 2 PCA analysis of (A) PAH diagnostic ratios and (B) sedimentological characteristics.

Sediment samples were clustered into two main groups of samples according to contamination sources (Figure 2). The first group corresponds to samples influenced by purely petrogenic spills and petrol combustion and even constitute samples with highest %OM and %Mud. The second group is composed mainly by PAH from pyrolytic sources and it is divided into two subgroups: the first one (right upper quadrant) includes biomass combustion as a primary PAH origin and the second (lower right quadrant) includes PAH originated by fossil fuel combustion.

Significant Spearman correlations ($\alpha = 0.05$) (highlighted in bold) among individual PAH are shown in Table 4, the matrix correlation was calculated to examine similar PAH sources. Dobbins et al. (2006) and Ye et al. (2006) describe a positive correlation (0.85) for Flo and Ace, because they are both indicators of petrogenic source. In contrast, BkF shows a negative correlation with Ace (-0.65) which indicates a pyrogenic source for BkF, as reported by Larsen and Baker (2003) and Zhang et al. (2016). This analysis corroborated with the observation made by PCA since it also indicated the organic matter combustion as main PAH source to the surficial sediments of Guajará Bay and Guam River Estuary.

Table 4 Correlation matrix of individual PAH concentrations from surficial sediments of Guajará Bay and Guam River Estuary.

	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP
Nap	1.00	0.37	-0.37	-0.37	0.26	0.37	0.03	0.32	0.04	0.31	-0.55	0.77	-0.64	-0.77	0.77	0.04
Acy		1.00	-0.08	-0.08	0.49	0.99	0.64	0.48	-0.20	-0.16	-0.19	0.27	-0.24	-0.28	0.28	-0.21
Ace			1.00	0.85	-0.14	-0.20	-0.31	-0.39	-0.28	-0.09	0.61	-0.65	0.44	0.57	-0.64	-0.28
Flo				1.00	-0.08	-0.20	-0.29	-0.37	-0.25	-0.04	0.66	-0.63	0.44	0.45	-0.63	-0.27
Phe					1.00	0.45	0.69	0.94	0.72	0.46	-0.38	0.53	-0.49	-0.58	0.53	0.15
Ant						1.00	0.66	0.49	-0.20	-0.16	-0.22	0.31	-0.23	-0.29	0.32	-0.19
Flt							1.00	0.75	0.35	-0.25	-0.33	0.47	-0.36	-0.45	0.47	0.36
Pyr								1.00	0.75	0.44	-0.47	0.66	-0.53	-0.65	0.67	0.21
BaA									1.00	0.63	-0.34	0.48	-0.39	-0.47	0.48	0.36
Chr										1.00	-0.11	0.22	-0.17	-0.23	0.22	-0.24
BbF											1.00	-0.73	0.89	0.75	-0.71	-0.35
BkF												1.00	-0.78	-0.96	1.00	0.47
BaP													1.00	0.85	-0.77	-0.39
IcdP														1.00	-0.96	-0.47
DahA															1.00	0.47
BghiP																1.00

A comparison of the sediment quality guidelines (SQGs) values for effects range low (ERL), effects range median (ERM), threshold effects level (TEL) and probable effects level (PEL) which provide qualitative guidelines to protect the aquatic organisms with the data obtained in this study is shown in the Table 5. The presence of PAH with higher concentrations than ERL varied between 0% - 57%, where only *BaP* content was low than ERL for all samples. For ERM, only *Acy* and *DahA* presented higher values than the established for this parameter, this two PAH were observed in 7% and 36% of samples, and could cause acute biological damage. The presence of compounds with higher concentrations than TEL varied between 14-100%, *DahA* and Σ PAH had this behavior for all samples. For PEL, only *Flt* and *BaP* showed values lower than it. These results indicate that biological effects, as acute damage, related to PAH will occasionally occur at the studied area.

Table 5 Standard pollution criteria of PAH components for sediment matrix (ng g⁻¹).

PAH	ERL	ERM	TEL	PEL	This study					
					Min.	Max.	ERL-ERM (%)	>ERM (%)	TEL-PEL (%)	>PEL (%)
Nap	160	2100	34.6	391	ND	1153	57	0	93	29
Acy	44	640	6.7	88.9	ND	1447	57	7	71	71
Ace	16	500	5.9	128	ND	153	50	0	50	14
Flo	19	540	21.2	144	ND	197	50	0	50	7
Phe	240	1500	86.7	544	ND	975	36	0	57	29
Ant	853	1100	46.9	245	ND	1080	7	0	29	7
Flt	600	5100	113	1494	ND	1170	14	0	29	0
Pyr	665	2600	153	1398	ND	1452	21	0	29	21
BaA	261	1600	74.8	693	ND	1144	14	0	43	14
Chr	384	2800	108	846	ND	1089	7	0	29	7
BbF	NA ^a	NA	NA	NA	ND	139	NA	NA	NA	NA
BkF	NA	NA	NA	NA	ND	1219	NA	NA	NA	NA
BaP	430	1600	89	763	ND	152	0	0	14	0
IcdP	NA	NA	NA	NA	ND	69	NA	NA	NA	NA
DahA	63.4	260	6.22	135	48	1477	79	36	100	43
BghiP	NA	NA	NA	NA	ND	1305	NA	NA	NA	NA
ΣPAH	4000	44,792	619	5,672	878	9906	29	0	100	21

ND = not detected

NA = not analysed

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), the LABOMAR from the Federal University of Ceará and the Laboratory of Organic Pollutants Compounds Analysis from Federal University of Sergipe.

REFERENCES

- ANANIAS, D. S., SOUZA, E. B., SOUZA, P. F. S., SOUZA, A. M. L., VITORINO, M. I., TEIXEIRA, G.M. & FERREIRA, D. B. S. 2010. Climatologia da estrutura vertical da atmosfera em novembro para Belém-PA. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 25, 218-226.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H. & GARRIGUES, P. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 765-776.
- BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., YOGUI, G. T., MONTONE, R. C., SILVA, D. A. M., LOURENÇO, R. A., MARTINS, C. C., SASAKI, S. T., PELLIZARI, V. H. & WEBER, R. R. 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and

- aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 1804-1816.
- BRITO, E. M. S., VIEIRA, E. D. R., TORRES, J. P. M. & MALM, O. 2005. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Química Nova*, 28, 941-946.
- BUDZINSK, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C. & GARRIGUES, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Marine Chemistry*, 58, 85-97.
- BURONE, L., MUNIZ, P., PIRES-VANIN, A. M. S. & RODRIGUES, M. 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern - Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 75, 77-90.
- BURUAEM, L. M. CASTRO, I. B., HORTELLANI, M. A., TANIGUCHI, S., FILLMANN, G., SASAKI, S. T., PETTI, M. A. V., SARKIS, J. E. S., BÍCEGO, M. C., MARANHO, L. A., DAVANSO, M. B., NONATO, E. F., CESAR, A., COSTA-LOTUFO, L. V. & ABESSA, D. M. S. 2013. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 130, 179-189.
- ÇABUK, H., KILIC, M. S. & OREN, M. 2014. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and industrial environment of the Western Black Sea Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 1515-1524.
- CAVALCANTE, R. M., LIMA, D. M., CORREIA, L. M. & NASCIMENTO, R. F. 2008. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*, 31, 1371-1377.
- DOBBINS, R. A., FLETCHER, R. A., BENNER JR, B. A. & HOEFT, S. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions. *Combustion and Flame*, 144, 773-781.
- GREGÓRIO, A. M. S., MENDES, A. C. 2009. Batimetria e sedimentologia da baía de Guajará, Belém, Pará, Brasil. *Revista Amazônia Ciência e Desenvolvimento*, 5, 53-72.
- GUINAN, J., CHARLEWORTH, M., SERVICE, M. & OLIVER, T. 2001. Sources and geochemical constraints of PAHs in sediments and mussels of two Northern Irish Sea-loughs. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1073-1081.
- HARTMANN, P. C., QUINN, J. G., CAIRNS, R. W. & KING, J. 2005. Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 388-395.
- KEMP, A. L. W. 1971. Organic carbon and nitrogen in the surface sediments of lakes Ontario, Erie and Huron. *Journal of Sedimentary Petrology*, 41, 537-548.
- LARSEN, R. K. & BAKER, J. E. 2003. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. *Environmental Science and Technology*, 37, 1873-1881.
- LE, B. K. & DONG, T. T. T. 2011. Toxicity and source assignment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust from urban residential and industrial areas in typical industrial city in Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 13, 34-4.

- LIU, A., LANG, Y., XUE, L., LIU, J. 2009. Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159, 429-36.
- LIU, M., CHENG, S. B. & OU, D. N. 2007. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai area, China. *Atmospheric Environment*, 41, 8785–8795.
- MARTINS, C. C., BICEGO, M. C., MAHIQUES, M. M., FIGUEIRA, R. C. L., TESSLER, M. G. & MONTONE, R. C. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrialcoastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history *Marine Pollution Bulletin*, 63, 452–458.
- MATOS, F. O., PINHEIRO, L. P. S., MORALES, G. P., VASCONCELOS, R. C. & MEDEIROS, P. M. & BÍCEGO, M. C. 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers: Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 761-769.
- MEDEIROS, P. M., BÍCEGO, M. C., CASTELÃO, R. M., ROSSO, C. D., FILLMANN, G. & ZAMBONI, A. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environmental International*, 31, 77-87.
- MIRZA, R., MOHAMMADY, M., DADOLOAHI, A., SAFAHIEH, A. R., SAVARI, A. & HAJEB, P. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in, seawater, sediment and oyster (*Saccostrea cucullata*) from the Northern of the Persian Gulf (Bushehr Province). *Water, Air and Soil Pollution*, 223, 189-198.
- MOURA, Q. L. 2011. Influência da maré na dissolução de poluentes gerados no depósito de resíduos sólidos da região metropolitana de Belém-PA. *Enciclopédia Biosfera*, 7, 1166-1176.
- NEFF, J. M. 1979. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects*. Essex, England: Applied Science Publishers.
- NEVES, P. A., FERREIRA, P. A. L., BICEGO, M. C. & FIGUEIRA, R. C. L. 2013. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 8, 1-11.
- OTTE, J. C., KEITER, S., FABBENDER, C., HIGLEY, E. B., ROCHA, P. S. & BRINKMANN, M. 2013. Contribution of Priority PAHs and POPs to Ah Receptor-Mediated Activities in Sediment Samples from the River Elbe Estuary, Germany. *Public Library of Science*, 8, 1-11.
- PINHEIRO, P. P. O., MASSONE, C. G. & CARREIRA, R. S. 2017. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: A regional assessment in SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 120, 6–17.
- QIU, Y. W., ZHANG, G. & LIU, G. Q. 2009. PAHs in water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuarine Coastal Shelf Sciences*, 83, 60–66.
- RAVINDRA, K., SOKHI, R. & GIEKEN, R. V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environmental*, 42, 2895-2921.
- RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F. & MELO, L. F. C. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, 771-780.

- SANTOS, S. N., LAFON, J. M., CORRÊA, J. A. M., BABINSKI, M., DIAS, F. F. & TADDEI, M. H. T. 2012. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém - Pará). *Química Nova*, 35, 249-253.
- SANTOS, C. C., SOARES, L. S. & CORRÊA, J. A. M. 2016. Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil). *Geochimica Brasiliensis*, 30, 26-32.
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J. & ALBAIGES, J. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21, 2247-2259.
- SILVA, T. F., AZEVEDO, D. A. & AND AQUINO NETO, F. R. 2007. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 628-637.
- SOCLO, H. H., GARRIGUES, P. H. & EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 387-396.
- SODRÉ, S. S. V., RODRIGUES, C. C. S., DAMASCENO, F. C., CORRÊA, J. A. M. & CAVALCANTE, R. M. 2017. Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor as PAH source to Guajará bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments. *Revista Escola de Minas*, v. 70, 4, 415-420.
- STOUT, S. A., MAGAR, V. S., UHLER, R. M., ICKES, J., ABBOTT, J. & BRENNER, R. 2001. Characterization of naturally occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments: Wycoff/Eagle Harbor Superfund site. *Environmental Forensic*, 2, 287-300.
- TAM, N. F. Y., KE, L., WANG, X. H. & WONG, Y. S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamp. *Environmental Pollution*, 114, 255-263.
- TOBISZEWSKI, M. & NAMIEŚNIK, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- TOLOSA, I., MORAIS, S., SHEIKHOLESLAMI, M. R., VILLENEUVE, J. P., BARTOCCI, J. & CATTINI, C. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 44-60.
- VALENTÍN, L., FEIJOO, G., MOREIRA, M. T. & LEMA, J. M. 2006. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest and salt marsh soils by white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, 15-21.
- WANG, D. G., YANG, M. & JIA, H. L. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentrations profile and sources. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 173-180.
- WILCKE, W., AMELUNG, W., MARTIUS, C., GARCIA, M. V. B. & ZECH, W. J. 2003. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, 27-30.
- YANCHESHMEH, R. A., BAKHTIARI, A. R., MORTAZAVI, S. & SAVABIEASFAHAN, M. 2014. Sediment PAH: Contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. *Marine Pollution Bulletin*, 84, 391-400.

- YE, B., ZHIHUAN, Z. & TING, M. 2006. Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China. *Chemosphere*, 64, 525–534.
- YUNKER, M. B., MACDOANLD, R. W., VINGARZAN, R., REGINALD, H. M., GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489–515.
- ZHANG, D., LIU, J., JIANG, X., CAO, K., YIN, P. & ZHANG, X. 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from the Luan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 102, 223-229.
- ZHANG, D., LIU, J., YIN, P., LIN, X., LIU, N. & MENG, X. 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Coast of Weihai, China: Spatial distribution, sources and ecotoxicological risks. *Marine Pollution Bulletin*

5.4 ARTIGO 4: PAH BASELINES FOR AMAZONIC SURFICIAL SEDIMENTS: A CASE OF STUDY IN GUAJARÁ BAY AND GUAMÁ RIVER (NORTHERN BRAZIL)

Artigo encaminhado para publicação no periódico *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* em janeiro de 2018.

Acknowledgement of Receipt Entrada x

Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology (BECT) <em@editorialmanager.com> 8 de jan ☆

para mim ▾

Dear Mrs Rodrigues:

Thank you for your revised manuscript. The Editors will contact you within 4 weeks if additional revision is necessary.

You may check the status of your manuscript at any time by accessing the journal's website.

Your username is: camilacdsr
If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page at <http://bect.edmgr.com/>

With kind regards,
Springer Journals Editorial Office
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology

PAH baselines for amazonic surficial sediments: A case of study in Guajará Bay and Guam River (Northern Brazil)

Camila Carneiro dos Santos Rodrigues^{a*}
Ewerton Santos^b
Brunalisa Silva Ramos^b
Flaviana Cardoso Damasceno^b
José Augusto Martins Correa^a

^aFederal University of Pará, Geoscience Department, Augusto Correa street n. 1, Zip Code 66075-110, Belém - Pará - Brazil.

^bFederal University of Sergipe, Chemistry Department, Marechal Rondon avenue, Zip Code 49100-000, São Cristovo - Sergipe - Brazil.

**corresponding author* - santos.camilac@gmail.com, (+5591) 980880626.

Abstract

The 16 priority PAH were determined in sediment samples from the insular zone of Guajará Bay and Guam River (Southern Amazon River mouth). Low hydrocarbon levels were observed and Naphthalene was the most representative PAH. The low molecular weight PAH represented 51% of the total PAH. Statistical analysis showed that the sampling sites are not significantly different. Source analysis by PAH ratios and principal component analysis (PCA) revealed that PAH are primary from a few rate of fossil fuel combustion, mainly related to the local small community activity. All samples presented no biological stress or damage potencial according to the sediment quality guidelines (SQGs). This study discuss baselines for PAH in surface sediments from amazonic aquatic systems based on source determination by PAH ratios and PCA, SQGs and through comparison with previous studies data.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, baselines, sediment, Amazonic aquatic systems.

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are among some of the most persistent pollutants in the aquatic environments (Harris et al. 2011), the hazardousness of these compounds is due to their carcinogenic or genotoxic properties. These hydrocarbons can be originated from natural processes such as biomass burning, volcanic eruptions, diagenesis and biosynthesis. However the majority of PAH are anthropogenic generated from coal and wood burning, petrol and fossil fuel combustion, liquid fuels spills and industrial processes (Mostert et al. 2010).

PAH are always emitted as a mixture, and the relative molecular concentration ratios are considered to be characteristic of a given emission source. PAH diagnostic ratios have come into common use as a tool for identifying and assessing pollution emission sources (Yunker et al. 2002). Some diagnostic ratios are based on parent PAH, others on the proportions of alkyl-substituted to non-substituted molecules. These ratios are applicable to determine PAH source in different environmental matrices such as petroleum products, petroleum combustion and biomass or coal burning. The compounds involved in each ratio have the same molar mass, so it is assumed they have similar physicochemical properties. Diagnostic ratios change in value to different extents during phase transfers and environmental degradation (Tobiszewski and Namiesnik 2012).

The discrimination of PAH sources and their toxicity potential is necessary to evaluate their effects in the environment. When assessing health and ecological risk in aquatic environments, sediment analysis is often chosen. Sediment quality guidelines (SQGs) based on toxicity thresholds can be used to rank the toxicity of a sediment and, consequently, the potential adverse biological effects based on PAH chemical data (Bay et al. 2012). The use of SQGs is only an orientation in studies about contamination.

The aquatic bodies that constitute the basin of the Amazon River are habitats of great biological diversity, numerous species of fish and mollusks are an important food source for the riverside population and resources for the alimentary industry. PAH pollution of these aquatic systems can damage the biota and consequently the local people and economy. Very little information is available on extend of PAH pollution in amazonic aquatic systems.

Wilcke et al. (1999) found PAH concentrations between 13 and 58 ng g⁻¹ in floodplains of the amazon region. Lima (2009) traced a PAH historical depositional in punctual sedimentary records in the cities of Belém (PA), Barcarena (PA) and Santana (AP). Santos et al. (2016) studied PAH distribution along Aurá River (affluent of Guamá River) relating the high PAH levels to an irregular landfill and Sodr e et al. (2017) investigated a petrochemical harbor as a significant source of PAH to Guajar a Bay sediments.

The establishment of baselines as a relative measure to distinguish anthropogenic input from natural (geogenic and/or biogenic) concentrations of trace-elements in different environmental samples is one of the most important subjects in recent environmental sciences (Galuszka and Migaszewski 2011). Studies involving this kind of establishment are important to allow the evaluation of potential contamination risks in a determined area. Once baselines are identified it is possible to establish an environmental management that can be transformed into alert guides for the government (Galuszka 2007). PAH baseline levels in Amazon area are not known so far.

In this study is presented and discussed the results of PAH analyses in surface sediments from a poorly anthropized region of amazonic aquatic systems aiming to initiate a discussion on baselines for these hydrocarbons in Amazon based on source determination by PAH ratios, SQGs and through comparison with previous studies data.

Materials and Methods

The flood plains and rivers of the Amazon region are very sensitive to environmental pollution, especially in the basins near the coastal zone where sinuous channels associated with a large sedimentary material load carried by the flood pulse contribute to the residual accumulation process in this area (Matos et al. 2011). Guajará Bay and Guamá River are an integral part of the Amazon Estuary system, and behave as main sink of urban and industrial sewage from the city of Belém, capital city of Pará State (Northern Brazil), which most often do not receive proper treatment prior to discharge.

In both Guajará Bay and Guamá River there is a lot of vessel traffic, as well as transportation and sale of fuel in floating docks. An important petrochemical activity occurs in this area through the Miramar Petrochemical Harbor (TEMIR), it was designed to the movementation of flammable liquid and gaseous products. Sodr e et al. (2017) point the harbor as a source of petrogenic PAH to Guajará Bay.

Guajará Bay and Guamá River are characterized by slightly acidic waters with high turbidity and are dominated by semidiurnal mesotides with a mean range of 3 m. These aquatic systems are located into a region with a lot of heat and humidity, the mean annual temperature oscillate between 29°C and 34°C and the annual precipitation is always over 2,500 mm (Ananias et al. 2010). Nearly two million people live in the metropolitan region of Belém City and neighborhood.

Sampling sites are distributed along the sinuous channels from the Combu and Onças islands, where the most of the riverside inhabitants of the area live (Figure 1). Eleven surface sediments samples (depth 0-5 cm) were collected in June/2016 using a handheld Van Veen grab. The sediment column collected represent about 10 years of local sedimentation since Neves et al. (2013) recorded a 0.8 cm/year as mean sedimentation rate in the studied area.

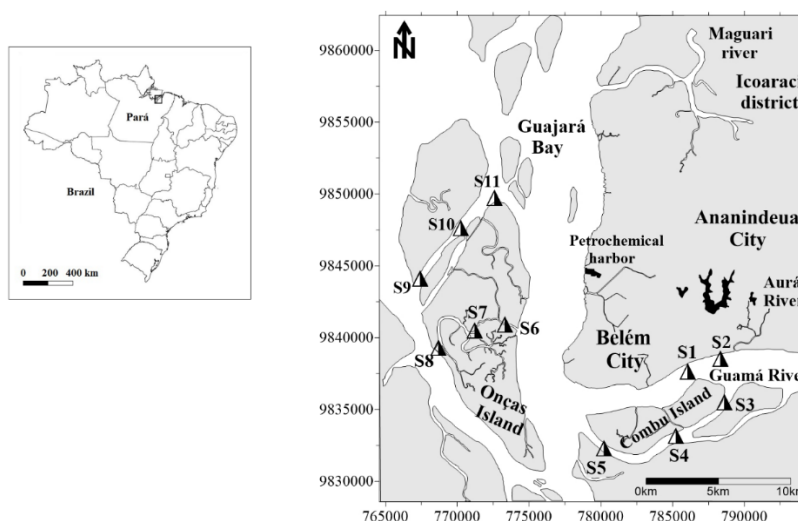


Figure 1 Studied area map and the eleven sampling sites location.

The USEPA proposed a list of the 16 priority PAH which is often taken as representative for the measurement of this substance class in environmental samples (Table 1). The ultrasonic PAH extraction from sediments was carried out according to the method 3550C described by USEPA with adaptations of Medeiros and Bicego (2004) for studying environmental contaminants. A total of 4 g of freeze dried sediments was used in the extraction process. A mixture of perdeuterated (500 ng g⁻¹ naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrene-d10 and chrysene-d12 solution in n-hexane) was added to the samples before PAH extraction to

evaluate the recovery of the method and a *p*-terphenyl-d14 (200 ng g⁻¹) solution was used as internal standard. The extract was cleaned up according to the method 3630C described by USEPA.

The samples were analyzed by GC-MS for the 16 PAH compounds using the method 8270 described by USEPA for the analysis of semivolatile compounds. Validation of the data was performed according to USEPA guidelines. The data were reviewed for completeness, holding times, GC-MS tuning and system performance, initial and continuing calibrations, laboratory method blank analysis, recoveries and compound quantitation and detection limits. Summary statistics (minimum, maximum, arithmetic mean, upper 95% confidence limit on the arithmetic mean and frequency of detection) were generated for each compound for all sample sites combined. Upper 95% confidence interval is the statistic preferred by EPA and many states for risk assessment. Principal components analysis (PCA) was performed on the individual PAH concentrations quantified for sediment samples from Guajará Bay and Guamá River, and performed with the R programming language (<http://www.r-project.org/>).

Diagnostic ratios of PAH origin were used as tools for sources interpretation of these compounds. Once, each source of PAH may provide a signature or an individual profile, enabling the identification of the source of PAH. The diagnostic ratios used in this study were: $\sum\text{LMW}/\sum\text{HMW}$, $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$, Flt/Pyr , $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ and $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)}$. The contamination status of PAH in sediments and their likelihood in causing damages to living organisms were evaluated by SQGs (TEL, PEL, ERL and ERM).

Results and Discussion

Analysis of the laboratory results for the PAH indicated that quality control criteria were acceptable. Recoveries for each individual PAH were in the range of 94-124% and the calibration curves constructed were linear (> 0.99) over the range of interest, indicating good performance of the chromatographic method. Good results were also observed for detection limits in the range 0.1 to 0.5 ng mL⁻¹ and quantification limits 0.3 to 1.0 ng mL⁻¹.

Low hydrocarbon levels in surface sediments were observed (Table 1). The total PAH concentration ($\sum\text{PAH}$) ranged from 18.1 ng g⁻¹ dw (Site 2) to 29.1 (Site 7) with a mean concentration of 24.6 ng g⁻¹ dw. Naphthalene (*Nap*) was the most representative PAH in sediments samples; it collaborates with 33% of the $\sum\text{PAH}$ in the studied area presenting 8.5 ng g⁻¹ as average. Wilcke et al. (1999) assumed that there are other *Nap* sources in the Amazon environment besides the anthropogenic ones, mainly far from the cities, termite nests product this PAH as a defensive system. The presence of termites is common in the studied area.

The upper 95% confidence limit on the arithmetic mean is used to indicate the reliability of an estimative, the more distance this interval is of zero the greater the difference between the samples. The highest confidence intervals observed were 2.4 ng g⁻¹ and 1.3 ng g⁻¹ for $\sum\text{PAH}$ and *Nap*, respectively (Table 1). The result of the statistical analysis showed that the 11 sampling sites are not significantly different. The lowest individual PAH concentration detected was 0.4 ng g⁻¹ dw for Anthracene (*Ant*) (Site 2) and Benzo[a]pyrene (*BaP*) (Site 10), and the highest 11.4 ng g⁻¹ dw for *Nap* on Site 6.

The comparison of $\sum\text{PAH}$ determined in this work with data provided by previous studies of Santos et al. (2016) and Sodr e et al. (2017) provided the observation of a reduction in the $\sum\text{PAH}$ mean of about 99% in the islands region. The low PAH levels found indicate a low input of these hydrocarbons and it is possible to characterize the island zone of Guajará Bay and Guamá River as minimally contaminated. A distinct situation of the urbanized margin of Guajará Bay and Guamá River where the lowest value determined is above 500 ng g⁻¹, this area have been characterized as highly contaminated. The concentration levels were also

lower than values found recently in southern Brazil mangroves (6.8 to 437.3 ng g⁻¹) by Assunção et al. (2017), in Todos os Santos Bay – Brazil (11.45 to 1825.35 ng g⁻¹) by Nascimento et al. (2017), in Tiber River – Italy (36.2 to 545.6 ng g⁻¹) by Montuori et al. (2016) and in Bohai Bay – China (37.2 to 206.6 ng g⁻¹) by Qian et al. (2016).

All samples presented individual and Σ PAH levels below the values ERL, ERM, TEL and PEL (Table 1). The concentration below which adverse effects are rarely expected for the organisms is presented as TEL. The highest limit (PEL) represents the concentration above which adverse effect for organisms is often expected. If Σ PAH is lower than ERL, it indicates that PAH in the sediments will not cause any adverse effect to creatures; if the concentration exceeds ERL but still below ERM, PAH will occasionally damage the biota in the studied area; and if the concentration exceeds ERM, PAH will frequently damage organisms (Macdonald et al. 2000). Results indicate that the studied area does not offer biological stress or damage potential according to SQGs.

LMW composed 51% of the Σ PAH. The abundance of 2–3-ring PAH indicates that the dominant PAH components in the estuary may be derived from petrogenic sources, or even natural sources such as *Nap* produced by biosynthesis. The low PAH(4)/PAH(5+6) ratio, < 0.9 for all samples, suggests that the PAH are originated by local sources, so the data reflect local reference values. The LMW/HMW ratio in the samples indicates a mixture of pyrolytic and petrogenic sources. Considering the values of Σ LMW/ Σ HMW < 1 (Sites 2, 3, 6, 7, 9 and 11), Flt/(Flt + Pyr) > 0.5 (Sites 2-11), BaA/(BaA + Chr) > 0.35 (all samples) and Flt/Pyr > 1 (Sites 3, 6, 7, 9 and 11), only site 1 presented a petrogenic source for all the diagnostic ratios. The majority of samples showed pyrogenic contributions (grass, wood and coal combustion). Mainly sources for the area are small forest fires for planting and domestic garbage burning by the riverside community and residual disposal of oils used in electric generators and in small boats.

It was used the PCA to identify potential PAH sources to Guajará Bay and Guamá River sediments (Figure 2a). The multivariate analysis was performed with 13 PAH, Acenaphthylene (*Ace*), Acenaphthene (*Acp*) and Benzo[ghi]perylene (*BghiP*) were ruled out because they were below 5 ng g⁻¹ dw in all samples. Two principle components (Dim 1 and Dim 2) were extracted, representing more than 61.98% of the total variances of Σ PAH. Dim 1 contributed 41.32% to the total variance, 4–6 rings PAH (*Ant*, Fluoranthene - *Flt*, Pyrene - *Pyr*, Benzo[a]anthracene - *BaA*, Crysene - *Cry*, Benzo[a]pyrene - *BaP* and Indeno[1,2,3-cd]pyrene - *InP*) predominated, with moderate loadings of Benzo[b]fluoranthene (*BbF*), and it was related to PAH pyrogenic sources. *Ant* and *Flt* are known as markers for pyrolysis nonburned fossil fuels and *Pyr*, *BaA*, *Cry*, *BaP* and *InP* are suggested to be indicators of diesel, gasoline and natural gas combustion (Larsen and Baker 2003). *BbF* is usually the component of fossil fuel combustion and coal burning (Larsen and Baker, 2003). Therefore, this profile was considered a traffic-related source (Simcik et al. 1999). There is, in the study area, an intense traffic of small and medium-sized boats as well the use of electric generators by the local population since there is still no electricity available at the islands.

Table1 Summary statistics for each PAH and standard pollution criteria of PAH components for sediment matrix (ng g⁻¹).

PAH	Statistical Analysis						Quality Parameters			
	Min.	Max.	Arithmetic mean	Uper 95% interval	Frequency of detection*		ERL	ERM	TEL	PEL
Naphthalene (<i>Nap</i>)	5.1	11.4	8.5	1.3	11	11	160	2100	35	391
Acenaphthylene (<i>Ace</i>)	ND	0.7	0.5	0.2	9	11	44	640	7	89
Acenaphthene (<i>Acp</i>)	ND	0.5	0.4	0.1	9	11	16	500	6	128
Fluorene (<i>Fl</i>)	ND	0.5	0.3	0.1	9	11	19	540	21	144
Phenanthrene (<i>Phe</i>)	ND	2.1	1.3	0.3	10	11	240	1500	87	544
Anthracene (<i>Ant</i>)	0.4	1.9	0.8	0.3	11	11	853	1100	47	245
Fluoranthene (<i>Flt</i>)	1.0	2.9	1.6	0.3	11	11	600	5100	113	1494
Pyrene (<i>Pyr</i>)	0.5	2.0	1.0	0.3	11	11	665	2600	153	1398
Benzo[a]anthracene (<i>BaA</i>)	1.1	2.5	1.5	0.3	11	11	261	1600	75	693
Crysene (<i>Cry</i>)	ND	2.1	1.0	0.3	10	11	384	2800	108	846
Benzo[b]fluoranthene (<i>BbF</i>)	1.9	3.3	2.4	0.3	11	11	NA	NA	NA	NA
Benzo[k]fluoranthene (<i>BkF</i>)	ND	2.3	1.0	0.5	8	11	NA	NA	NA	NA
Benzo[a]pyrene (<i>BaP</i>)	0.4	2.0	1.5	0.3	11	11	430	1600	89	763
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (<i>InP</i>)	1.0	1.8	1.4	0.2	11	11	NA	NA	NA	NA
Dibenzo[a,h]anthracene (<i>DahA</i>)	ND	1.4	1.1	0.2	10	11	63	260	6	135
Benzo[ghi]perylene (<i>BghiP</i>)	ND	0.8	0.4	0.1	9	11	NA	NA	NA	NA
∑PAH	18.1	29.1	24.6	2.4	5	11	4000	45	619	6

*Frequency of detection = number detected:number samples.

ND = not detected

NA = not analysed

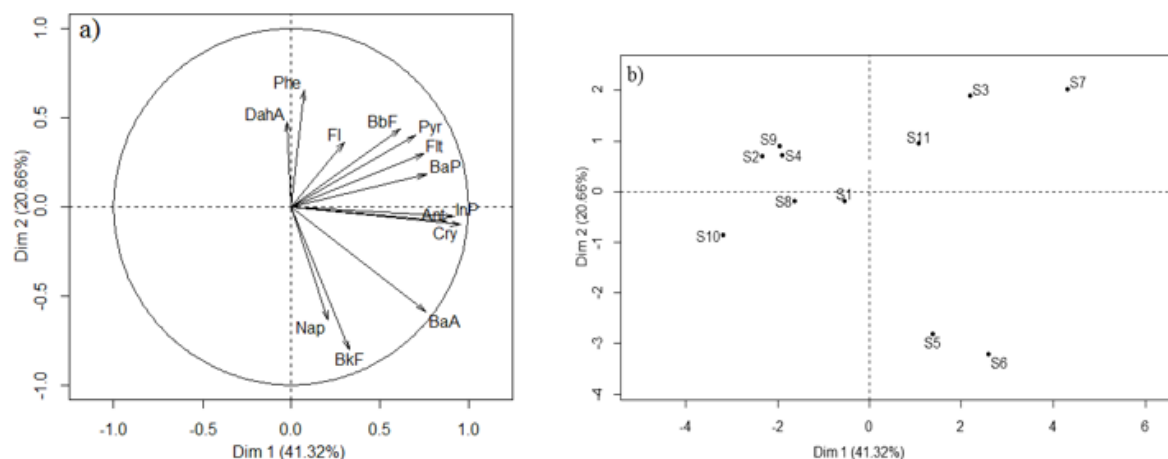


Figure 2 Plots with Dim 1 and Dim 2 from principal components analysis. (a) Factor loadings of 16 PAH on Dim 1 (41.32%) and Dim 2 (20.66%); (b) factor scores of samples sites from Guajará Bay and Guam River.

Dim 2 contributed 20.66% to the total variance, showing high loading values of Benzo[k]fluoranthene (*BkF*) and moderate loadings of *Nap*, Phenanthrene (*Phe*) and *BaA* related to mixed sources of PAH. *BkF* and *BaA* are used as typical markers of diesel vehicle emissions (Larsen and Baker 2003). While, *Nap* and *Phe* suggest incomplete combustion, volatilization or petroleum-related products spills, additionally gasoline engine samples. The score plot of the first two components (Figure 2b) allows the characterization of the sampling sites according to the first and the second component. For the first component (Dim 1), two groups were observed. The first group differentiates the samples 3, 5, 6, 7 and 11 from the others samples by the higher positive on the first component score, higher content of *Ant*, *BaA*, *Cry* and *InP*, characteristic compounds of the emission by gasoline and diesel vehicles. While, the other samples showed intermediary contamination.

In Dim 2, sediment samples 5 and 6 are differentiated by the higher negative scores on the second component, higher content of *Nap*, *BaA* and *BkF*, characteristic components of fossil fuel combustion by vehicles (Simcik et al. 1999).

It is clear from the results presented that the data provide PAH baselines for Guajará Bay and Guam River sediments and initiate a discussion about this topic in the Amazon area. This study can assist further work related to PAH monitoring in amazonic aquatic systems that present activities mainly related to the riverside community. Although it is incumbent upon the regulatory agencies to recognize that substantial reference levels of PAH exist in our urban environments and to acknowledge this information in the development of realistic target clean up levels.

Acknowledgments

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and the Laboratory of Organic Pollutants Compounds Analysis from Federal University of Sergipe.

References

- Ananias DS, Souza EB, Souza PFS, Souza AML, Vitorino MI, Teixeira GM, Ferreira DBS (2010) Climatology of the vertical structure of the atmosphere in November to Belém-PA. *Rev Bras Meteorol* 25(2):218-226. doi: 10.1590/S0102-77862010000200006 (in Portuguese)
- Assunção MA, Frena M, Santos APS, Madureira LAS (2017) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Mar Pollut Bull* 119:439–445. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.071
- Bay SM, Ritter KJ, Vidal-Dorsch DE, Field LJ (2012) Comparison of national and regional sediment quality guidelines for classifying sediment toxicity in California. *Integr Environ Assess Manag* 8(4):597–609. doi: 10.1002/ieam.1330
- Galuszka A (2007) A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environ Geology* 52(5):861-870. doi: 10.1007/s00254-006-0528-2
- Galuszka A, Migaszewski ZM (2011) Geochemical background: an environmental perspective. *Mineralogia* 42(1):7-17. doi: 10.2478/v10002-011-0002-y
- Harris KA, Yunker MB, Dangerfield N, Ross PS (2011) Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environ. Pollut.* 159(10):2665–2674. doi: 10.1016/j.envpol.2011.05.033
- Larsen RK, Baker JE (2003) Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. *Environ Sci Technol* 37(9):1873-1881. doi: 10.1021/es0206184
- Lima EAR (2009) *Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and in sedimentary records of the Amazon Coastal Zone: Regions of Belém and Barcarena (PA) and Santana (AP)*. Doctoral thesis, Federal University of Rio de Janeiro. (in Portuguese)
- Macdonald RW, Barrie LA, Bidleman TF, Diamond ML, Gregor DJ, Semkin RG, Strachan WMJ, Li YF, Wania F, Alaee M, Alexeeva LB, Backus SM, Bailey R, Bewers JM, Gobeil C, Halsall CJ, Harner T, Hoff JT, Jantunen LMM, Lockhart WL, Mackay D, Muir DCG, Pudykiewicz J, Reimer KJ, Smith JN, Stern GA, Schroeder WH, Wagemann R, Yunker MB (2000) Contaminants in the Canadian arctic: 5 year of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci Total Environ* 254(2-3):93-234. doi: 10.1016/S0048-9697(00)00434-4
- Matos FO, Pinheiro LPS, Morales GP, Vasconcelos RC, Moura QL (2011) Influence of the tide on the dissolution of pollutants generated in the solid waste deposit of the metropolitan region of Belém-PA. *Enciclopédia Biosfera* 7(13):1166-1176. (in Portuguese)
- Medeiros PM, Bicego MC (2004) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers: Santos, SP-Brazil. *Mar Pollut Bull* 49(9–10):761-769. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.06.001
- Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Sarnacchiaro P, Nardone A, Triassi M (2016) Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci Total Environ* 566-567: 1254-1267. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.183

- Mostert MMR, Ayoko GA, Kokot S (2010) Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends Analyt Chem* 29(5):430-445. doi: 10.1016/j.trac.2010.02.009
- Nascimento RA, Almeida M, Escobar NCF, Ferreira SLC, Mortatti J, Queiroz AFS (2017) Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Mar Pollut Bull* 119(2):223–230. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.069
- Neves PA, Ferreira PAL, Bicego MC, Figueira RCL (2013) Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs modeling. *J Radioanal Nucl Chem* 8(10):1-11. doi: 10.1007/s10967-013-2834-y
- Qian X, Liang B, Fu W, Liu X, Cui B (2016) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the intertidal zone of Bohai Bay, Northeast China: Spatial distribution, composition, sources and ecological risk assessment. *Mar Pollut Bull* 112(1-2):349-358. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.07.040
- Santos CC, Soares LS, Corrêa JAM (2016) Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil). *Geochim Bras* 30(1): 26-32. doi: 10.21715/GB2358-2812.2016301026
- Simcik MF, Eisenreich SJ, Golden KA, Liu S-P, Lipiatou E, Swackhamer DL, Long DT (1999) Atmospheric Loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as Recorded in the Sediments. *Sci Total Environ* 30(10):3039-3046. doi: 10.1021/es960102i
- Sodré SSV, Rodrigues CCS, Damasceno FC, Corrêa JAM, Cavalcante RM (2017) Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor as PAH source to Guajará bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments. *REM Int Eng J* 70(4):415-420. doi: 10.1590/0370-44672016700082
- Tobiszewski M, Namieśnik J (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut* 162:110–119. doi: j.envpol.2011.10.025
- Wilcke W, Amelung W, Martius C, Garcia MVB, Zech WJ (1999) Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J Plant Nutr Soil Sc* 163:27-30. doi: 10.1002/(SICI)1522-2624(200002)163:1<27::AID-JPLN27>3.0.CO;2-E
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33(4):489–515. doi: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5

5.5 ARTIGO 5: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN SURFACE SEDIMENTS FROM THE AMAZON RIVER ESTUARY (AMAPÁ, NORTHERN BRAZIL): DISTRIBUTION, SOURCES AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT

Artigo encaminhado para publicação no periódico *Marine Pollution Bulletin* em fevereiro de 2018.

A manuscript number has been assigned: MPB-D-18-00233

Entrada x



Marine Pollution Bulletin <eesserver@eesmail.elsevier.com>

20 de fev (Há 1 dia) ☆

para mim ▾

Marine Pollution Bulletin

Ref: MPB-D-18-00233

Title: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface sediments from the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): distribution, sources and ecological risk assessment

Authors: Camila Carneiro Rodrigues; Lukas G Santos; Ewerton Santos; Flaviana C Damasceno, Dr; José Augusto M Corrêa, Dr

Article Type: Baseline Paper

Dear Mrs. Camila Carneiro Rodrigues,

Your submission entitled "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface sediments from the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): distribution, sources and ecological risk assessment" has been assigned the following manuscript number: MPB-D-18-00233.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <https://ees.elsevier.com/mpb/>.

Thank you for submitting your work to this journal. Please do not hesitate to contact me if you have any queries.

Kind regards,

Marine Pollution Bulletin

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface sediments from the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): distribution, sources and ecological risk assessment

Camila Carneiro dos Santos Rodrigues^{a*}; Lukas Gomes Gadelha Vieira Santos^b; Ewerton Santos^b; Flaviana Cardoso Damasceno^b; José Augusto Martins Corrêa^a

^aUniversidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, Belém-PA-Brasil, 66075-110.

^bUniversidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n - Jd. Rosa Elze, São Cristóvão-SE-Brasil, 49100-000.

*santos.camilac@gmail.com; (+5591) 98088-0626 (*Corresponding author*)

Abstract

The distribution, sources and ecological risk assessment of the priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in 16 surficial sediments samples from the Amazon River Estuary (Macapá and Santana cities, state of Amapá, Northern Brazil) were investigated. Total PAH concentration (\sum PAH), determined by GC-MS, ranged from 22.2 to 158.9 ng g⁻¹ dw (mean value 49.4 ng g⁻¹ dw). Obtained PAH levels are relatively low compared to nearby areas and other coastal zones around the world, but may be considered as baselines for these pollutants in sediments from amazonic aquatic systems. The selected PAH ratios and the statistical analysis for each site showed that fossil fuel and biomass combustion were the dominant PAH origin, primarily from local sources. The ecological risk assessment, investigated through the sediment quality guidelines indicated that PAH in the sediments should not cause any adverse

effect on organisms, but the presence of dibenzo[a,h]anthracene and benzo[a]pyrene deserves more concerns.

Keywords: PAH; Sediment; Sources; Distribution; Ecological risk; Amazon River Estuary.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are volatile, ubiquitous, toxic and bioaccumulative organic pollutants that are composed by two or more fused aromatic rings (Bouloubassi et al., 2012; Callén et al., 2013; Carver et al., 1986; Readman et al., 2002). PAH can be introduced in the environment by various processes such: incomplete combustion at high temperatures of recent and fossil organic matter (pyrogenic origin), spills of crude oil and its derivatives (petrogenic origin), short-term diagenetic degradation of biogenic precursors (diagenetic origin) and bacteria, fungus, vegetable species and algae biosynthesis (biogenic origin) (Ahmed et al., 2017; Ramdine et al., 2012). Although PAH inputs are mostly linked to the anthropogenic activity.

Among various chemical contaminants, the pollution caused by PAH has led over recent years to numerous studies on the origin, distribution and fate of PAH in the environment, owing to their carcinogenic and mutagenic effects in living and/or human beings. They have low aqueous solubilities and high octanol/water partition coefficients, which means that PAH entering in aquatic systems tend to associate with particulate material and accumulate in sediments (Lindgren et al., 2014; Naes et al., 1995). The coastal sediments are one of the main reservoirs of toxic chemical compounds because urban rivers act as carriers of large amounts of pollutants produced by the urban system (Huang et al., 2017).

The discrimination of PAH sources and their toxicity potential is necessary to evaluate their effects in the environment. When assessing health and ecological risk in aquatic environments, sediment analysis is often chosen. Sediment quality guidelines (SQGs) based on toxicity thresholds can be used to rank the toxicity of a sediment and, consequently, the potential adverse biological effects based on PAH chemical data (Bay et al. 2012). However the use of SQGs is only an orientation in studies about contamination.

Sixteen PAH had been identified as priority pollutants by US Environmental Protection Agency (USEPA) due to their damage effects (Neff, 1979; Tam et al., 2001). They are: naphthalene (*Nap*), acenaphthylene (*Acy*), acenaphthene (*Ace*), fluorene (*Flo*), phenanthrene (*Phe*), anthracene (*Ant*), fluoranthene (*Flt*), pyrene (*Pyr*), benzo[a]anthracene (*BaA*), chrysene (*Chr*), benzo[b]fluoranthene (*BbF*), benzo[k]fluoranthene (*BkF*), benzo[a]pyrene (*BaP*), dibenzo[a,h]anthracene (*DahA*), benzo[g,h,i]perylene (*BghiP*), indeno[1,2,3-cd]pyrene (*IcdP*). Each source of PAH gives rise to characteristic compound pattern, and it is therefore possible to get access to the processes that generate these compounds in the studied matrices (Budzinski et al., 1997; Lake et al., 1979). Diagnostic ratios involving pairs of these PAH isomers and/or similar physicochemical features are largely used to discriminate PAH origin (Tobiszewski and Namiesnik, 2012).

The flood plains and rivers of the Amazon region are very sensitive to environmental pollution, especially in the basins near the coastal zone where sinuous channels associated with a large sedimentary material load carried by the flood pulse contribute to the residual accumulation process in this area (Matos et al., 2011). The aquatic bodies that constitute the basin of the Amazon River are habitats of great biological diversity, numerous species of fish and mollusks are an important food source for the riverine population and resources for the alimentary industry. PAH pollution of these aquatic systems can damage the biota and consequently the local people.

Very little information is published on PAH pollution in amazonic aquatic systems. Wilcke et al. (1999) found PAH concentrations between 13 and 58 ng g⁻¹ in floodplains of the

amazon region. Santos et al. (2016) studied PAH distribution along Aurá River (affluent of Guamá River, city of Belém, state of Pará, Northern Brazil) relating the high PAH levels to an irregular landfill and Sodr e et al. (2017) investigated a petrochemical harbor in city of Bel m as a significant source of PAH to Guajar a Bay sediments.

The Amap a state is located in the Brazilian Amazon, Northern Brazil, with a population of approximately 751 thousand inhabitants and an area of 143 thousand km² (IBGE, 2017). The climate is characterized by a rainy season between December to May and a dry season from June to November, with an average temperature of 26.6°C and the mean annual precipitation is 2,500 mm, this data indicate a region with a lot of heat and humidity (Ananias et al., 2010). The Amazon River Estuary is a mesotidal system (tidal effect with a mean range of 3 m) characterized by high turbidity and important inputs of organic matter from various origins (anthropogenic and biogenic) (Greg rio and Mendes, 2009). The two principal cities of Amap a are Macap a (capital of the state) and Santana (the port zone) which concentrate 63% of the state population, and they are located on the bank of the Amazon River Estuary.

The local economy is based on tourism, commerce, industry, livestock (bovine and buffalo), agriculture and, mainly, mineral extraction (Cunha et al., 2004). In this area, there is also a lot of vessel traffic, as well as transportation and sale of fuel in floating docks. Amazon River Estuary behave as main sink of urban and industrial sewage from Amap a urban zone, which most often do not receive proper treatment prior to discharge. Most of these activities are potential sources of PAH for the estuary.

Previous research on sediment PAH pollution in different Amazonian aquatic bodies, including Amazon River Estuary, were conducted by Lima (2009). The author traced a PAH historical depositional but in punctual sedimentary records from the cities of Bel m (PA), Barcarena (PA) and Santana (AP). Due to a necessary investment in knowledge about HPA in the Amazon region, the aim of this study is to assess the distribution, levels, sources and the ecological risk of 16 priority PAH in surficial sediments from Amazon River Estuary in the cities of Macap a and Santana (state of Amap a, Northern Brazil).

The sampling stations were arranged from the urbanized and nonurbanized margins of Amazon River Estuary encompassing the cities of Macap a and Santana (state of Amap a, Northern Brazil) (Fig. 1). The surficial sediments (depth 0–5 cm) were collected from the 16 sampling sites (AP1, AP2, AP3, AP4, AP5, AP6, AP7, AP8, AP9, AP10, AP11, AP12, AP13, AP14, AP15 and AP16) using a handheld Van Veen grab. Sediment samples were wrapped in solvent-rinsed aluminum containers and kept frozen until further analysis.

The samples were oven dried at 28°C for 7 days and ground into a fine powder for PAH analysis. PAH extraction was carried out according to the method 3550C described by USEPA with adaptations of Medeiros and Bicego (2004) for environmental contaminants. A mixture of perdeuterated (500 ng g⁻¹ naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂ and solution in *n*-hexane) was added to the samples (5 g), before PAH extraction by ultra-sonication with dichloromethane (DCM), to evaluate the recovery of the method.

Activated copper was added to the combined extracts to remove elemental sulfur and then the extract was concentrated, solvent-exchanged with *n*-hexane and reduced to approximately 2 mL. The resulting extract was loaded into a 1:2 alumina/silica gel glass column for fractionation and clean up according to the method 3630C described by USEPA and modified by Barbosa et al. (2016). The first fraction (F₁) was eluted with 8 mL of *n*-hexane to eliminate aliphatic hydrocarbons and the second fraction (F₂), mostly containing PAH, was eluted with 20 mL of DCM/*n*-hexane (1:1; v:v) solution. The F₂ was concentrated to 1 mL and 25 µL of the internal standard (200 ng g⁻¹ *p*-terphenyl-d₁₄ solution in *n*-hexane) was added to it.

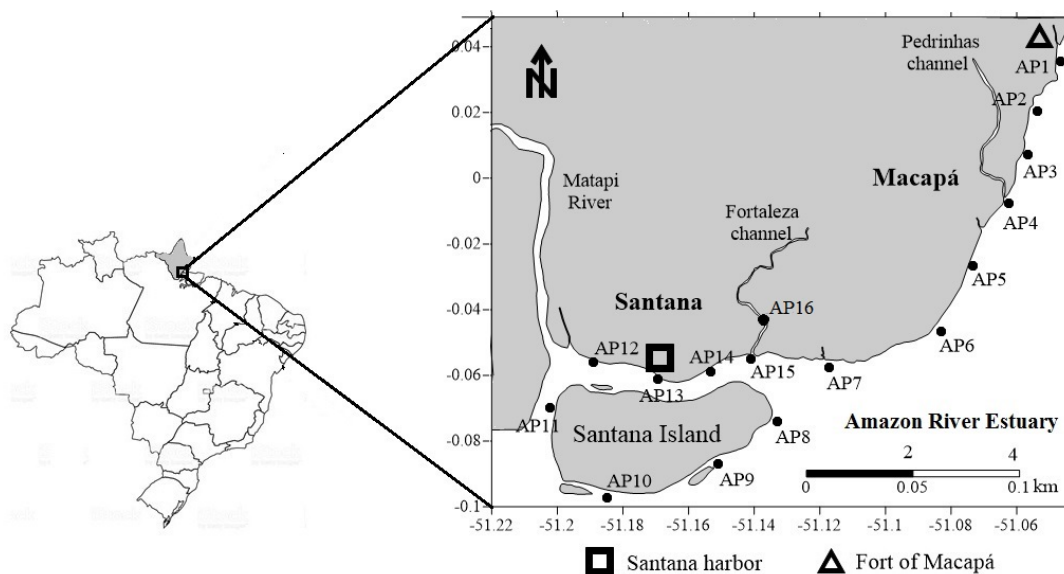


Fig. 1. Locations of the studied areas of Amazon River Estuary.

The 16 PAH concentrations were measured by gas chromatography-mass spectrometry triple quadrupole (GCMS-Tq8040 Shimadzu) with electron ionization (EI), equipped with a Comb Pal (AOC 5000 plus) automated injector and SH-RTX5SilMS capillary column (Crossbond 1,4-bis[dimethylsiloxyl]phenylene dimethyl polysiloxane, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness, Restek, USA). The following chromatographic parameters were used: injector temperature at 300°C in splitless mode; interface temperature at 300°C; ionization source temperature at 280°C; flow rate of 1.2 mL min^{-1} (Helium, 99.995% purity); oven temperature was initially set at 40°C for 1 min, then increased by 20°C min^{-1} to 150°C, then increased by 10°C min^{-1} to 220°C, after increased by 5°C min^{-1} to 245°C, and again increased by 10°C min^{-1} to 300°C which was held for 7 min. The total time of the chromatographic run was 31 min (Souza et al., 2018).

Validation of the data was performed according to USEPA guidelines. The data were reviewed for completeness, holding times, GC-MS tuning and system performance, initial and continuing calibrations, laboratory method blank analysis, recoveries and compound quantitation and detection limits. The recovery for the spiked blanks varied on average from 71% (naphthalene- d_8) to 92% (phenanthrene- d_{10}). According to the USEPA method guidelines, acceptable recovery values should be in the range from 70 up to 130% (Ribani et al., 2004). The calibration curves constructed were linear over the range of interest and correlation coefficients for the majority of compounds were greater than 0.99, indicating good performance of the chromatographic method. The limit of quantification (LOQ) of each analyte was 0.2 ng g^{-1} (1st point of analytical curve divided by the sample mass) and the limit of detection (LOD) was LOQ/3 (Dias et al., 2013; Frena et al., 2016; Souza et al., 2018).

Statistical analysis was carried out with statistical software R (<http://r-project.org>) in particular, the package Facto-MineR (Husson et al., 2017) was utilized for the multivariate analyses. PCA was used to identify relations among the diagnostic ratios determined in this study. Furthermore, Pearson correlation was applied to better understand the relationship between PAH and bulk parameters (grain size and organic matter). Upper 95% confidence interval for the mean is the statistic preferred by EPA and many states for risk assessment, it was used to indicate the reliability of the estimative, the more distance this interval is of zero the greater the difference between the samples. Values below the detection limit were replaced by half of the detection limits (LOD) for the statistical analysis. Sediment quality

guidelines (SQGs) were conducted to assess the toxicity posed to the benthic community by PAH.

The spatial distributions of individual PAH in the surface sediments from the studied sites in Amazon River Estuary, PAH total amount per sample (Σ PAH), PAH total amount per number of rings (Σ 2ring, Σ 3-4ring and Σ 5-6ring), bulk parameters (%Sand and %Mud), organic matter content (%OM) and upper 95% interval on the mean for the studied parameters are shown in Tab. 1. The total concentrations of 16 priority PAH (Σ PAH) ranged from 22.2 to 158.9 ng g⁻¹ dw with a mean value of 49.4 ng g⁻¹ dw. The highest concentration was observed at site AP6 (158.9 ng g⁻¹ dw) followed by AP1 (81.8 ng g⁻¹ dw), whereas the lowest concentration was measured at site AP5 (22.2 ng g⁻¹ dw).

Total PAH levels in the surficial sediments from the studied area can be categorized as “weakly contaminated” (< 250 ng g⁻¹) (Soclo et al., 2000) and they were similar or lower than values found in: other aquatic bodies from amazon region (608.7 to 15693.9 ng g⁻¹) (Santos et al., 2016; Sodr e et al., 2017); Poxim River, Northeast Brazil (2.2 to 28.4 ng g⁻¹) (Souza et al., 2018); mangroves at Southern Brazil (6.8 to 437.3 ng g⁻¹) (Assun o et al., 2017); Todos os Santos Bay, Northeast Brazil (11.45 to 1825.35 ng g⁻¹) (Nascimento et al., 2017); Cochin estuary, India (304 to 14.194 ng g⁻¹) (Ramzi et al., 2017); Nantong Coast, China (1.4–87.1 ng g⁻¹) (Liu et al., 2016); and Brisbane River, Australia (148 to 3079 ng g⁻¹) (Duodu et al., 2017).

The relative abundance of individual PAH varied considerably (Fig. 2A). Data showed that *Nap* was the dominant component with a relative abundance of 38%, whereas *Acy* and *Ace* only account for about 1%. The mean value order for the 16 PAH was *Nap* > *BbF* > *BghiP* > *IcdP* > *Phe* > *DahA* > *Flt* > *BaA* > *Chr* > *Pyr* > *BaP* > *BkF* > *Ant* > *Flo* > *Acy* > *Ace*. *Nap* is a direct skin irritant and together with *BbF*, *DahA*, *IcdP* are known animal carcinogens (International Agency for Research on Cancer, 2010). *BbF*, *DahA* and *IcdP* have caused tumors in laboratory animals when they breathed these substances in the air, when they ate them, or when they had long periods of skin contact with them (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995).

The PAH compositional patterns in the sediments were mainly 2-ring (*Nap*) and 5-ring (*BbF*, *BkF*, *BaP* and *DahA*), with average of 38% and 21% respectively. The PAH composition followed a gradient of 2-ring > 5-ring > 4-ring > 3-ring > 6-ring. The composition pattern of PAH by ring size is show in Fig. 2B. The low molecular weight PAH (LMW) (2- to 3-ring) are normally originated from low- or moderate-temperature combustion process (*i.e.* coal combustion), while the high molecular weight PAH (HMW) (4- to 6-rings) are chiefly from the high-temperature combustion process (*i.e.* vehicular exhaust, anthropogenic combustion or pyrogenic sources) (Harrison et al., 1996). HMW had a relatively dominance above the LMW, 51% of the total PAH mass. Such a small variation indicates that there are potentially similar sources of PAH in the area, possibly pyrogenics.

Grain size [%Sand and %Mud (silt + clay)] and organic matter content (%OM) play an important rule in organic compounds adsorption and distribution, and are very important to understand the behavior of PAH in the ecosystem (Nguyen et al., 2014). Grain size analysis for the surface sediments were performed with a laser granulometer (SALD 2101 Shimadzu) after the organic matter digestion with 10% H₂O₂ and the dispersion with sodium hexametaphosphate. Samples were calcined in a muffle furnace at 450°C for 4 h to determine the content of organic carbon (%OC) by the difference of mass. The %OM was obtained through the equation %OM = 1.724 × %OC (Dume et al., 2017; Kebede and Ademe, 2016; Ranney, 1969).

Tab. 1. Sediment samples (AP1–P16). Uper 95% interval on the mean for the studied parameters. PAH individual concentration (ng g⁻¹). PAH total amount per sample (Σ PAH, ng g⁻¹), PAH total amount per number of ring (Σ 2ring, Σ 3-4ring and Σ 5-6ring, ng g⁻¹). Bulk parameters: %Sand, %Mud (silt + clay). And organic matter content (%OM). *ND = Not Detected*.

	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8	AP9	AP10	AP11	AP12	AP13	AP14	AP15	AP16	Uper 95% interval
<i>Nap</i>	16.1	7.5	7.8	11.1	6.7	19.8	10.7	24.4	26.4	18.9	20.9	8.5	11.3	14.9	12.9	17.1	2.9
<i>Acy</i>	1.1	0.2	0.2	0.3	0.3	2.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.3	0.4	0.6	0.2	0.3	0.3
<i>Ace</i>	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.0
<i>Flo</i>	1.3	0.6	0.8	0.9	1.1	1.7	0.6	1.0	0.9	1.1	1.0	0.5	0.6	0.9	0.7	0.8	0.1
<i>Phe</i>	6.7	2.0	3.6	5.3	2.3	7.9	2.7	3.7	4.1	3.0	4.8	1.8	1.9	4.1	2.3	3.4	0.8
<i>Ant</i>	1.0	0.3	4.5	0.3	0.7	2.9	<i>ND</i>	<i>ND</i>	0.2	<i>ND</i>	<i>ND</i>	2.1	<i>ND</i>	0.4	<i>ND</i>	0.3	0.6
<i>Flt</i>	6.9	1.0	1.4	4.7	1.1	23.3	1.7	0.9	1.2	0.9	2.6	0.6	0.6	2.7	1.1	2.1	2.7
<i>Pyr</i>	6.3	0.7	1.9	3.5	0.5	19.0	1.1	<i>ND</i>	0.9	0.3	2.2	0.4	<i>ND</i>	3.1	<i>ND</i>	1.0	2.2
<i>BaA</i>	3.0	0.6	1.2	1.7	1.1	23.3	1.0	0.4	0.6	0.5	1.7	0.5	1.9	1.5	0.5	1.5	2.6
<i>Chr</i>	2.0	0.6	0.6	2.4	1.3	7.0	1.0	1.7	2.0	1.0	1.5	0.8	1.3	1.2	1.4	1.4	0.7
<i>BbF</i>	6.1	1.6	2.9	5.0	1.4	20.9	3.5	2.3	2.8	2.9	5.5	1.7	1.8	5.3	3.9	5.7	2.2
<i>BkF</i>	1.8	0.4	1.0	1.1	1.4	5.5	0.7	0.4	0.5	2.3	1.0	0.4	0.4	1.4	0.5	1.5	0.6
<i>BaP</i>	3.4	0.8	2.5	1.1	0.8	8.8	1.0	0.6	0.7	0.7	1.6	0.7	0.7	3.0	2.1	0.8	1.0
<i>IcdP</i>	8.2	1.9	3.6	5.0	1.4	5.9	2.8	1.5	1.7	1.6	3.5	1.9	1.6	8.4	1.7	4.1	1.1
<i>DahA</i>	5.9	2.2	3.4	3.9	1.0	3.3	3.2	2.3	2.7	1.8	3.6	2.3	2.3	3.2	3.1	3.8	0.5
<i>BghiP</i>	11.6	2.1	7.6	5.9	0.7	6.4	6.6	1.3	1.9	2.1	4.3	2.4	1.4	8.3	1.4	2.3	1.5
Σ PAH	81.8	22.9	43.4	52.5	22.2	158.9	37.4	40.9	47.2	37.7	55.0	25.1	26.7	59.5	32.1	46.5	15.7
Σ 2ring	16.1	7.5	7.9	11.1	6.7	19.1	10.7	24.4	26.4	18.9	20.9	8.5	11.3	14.9	12.9	17.1	2.9
Σ 3-4ring	28.8	6.4	14.5	19.5	8.91	88.2	8.9	8.1	10.5	7.4	14.5	7.2	7.1	14.9	6.6	11.1	9.5
Σ 5-6ring	36.9	9.1	21.0	22.0	6.6	50.9	17.8	8.4	10.3	11.4	19.6	9.4	8.3	29.6	12.7	18.3	5.7
%Sand	36.9	49.3	51.6	15.5	40.0	28.0	16.8	14.7	13.5	21.2	71.6	66.8	47.5	52.2	32.3	38.4	8.7
%Mud	63.0	50.7	48.4	84.5	61.0	72.0	83.2	85.3	86.5	78.8	28.4	33.2	52.5	47.8	67.7	61.6	8.7
%OM	2.7	2.2	2.7	10.5	1.8	5.3	4.9	4.0	6.4	5.3	5.7	2.3	3.4	4.8	3.9	3.5	1.0

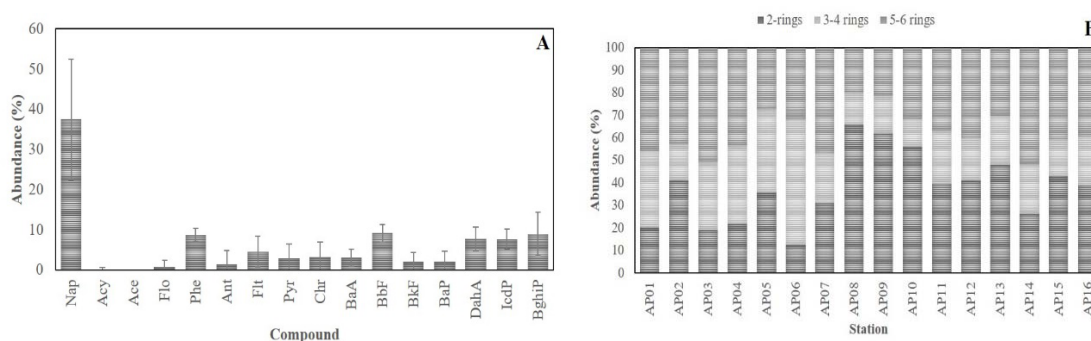


Fig. 2. Contribution of the individual PAH compounds to the total PAH (A) and composition pattern of PAH by ring size (B).

The fine-grained sediment (silt + clay) ranged from 28.4% (AP11) to 86.5% (AP9) with an average of 62.8% (Tab. 1). The organic matter content (%OM) ranged from 1.8% (AP5) to 10.5% (AP4) with a mean value of 4.3%. Pearson correlation analysis was applied to assess the relationship among individual PAH with bulk parameters and %OM. No significant correlation was observed between PAH and %Sand, %Mud, %OM (mV) ($r < 0.6$, $p > 0.01$). Therefore, concentration and distribution of PAH were influenced by local inputs. A significant positive correlation ($r > 0.46$, $p < 0.05$) was observed for %Mud and %OM, indicating that increase in %Mud will simultaneous result in an increase in %OM associated with the sediment. Moreover, no significant correlations were observed between *Nap*, *Ant*, *BaP* and *BghiP* with other compounds. The significant positive correlations ($r > 0.6$, $p < 0.01$) were observed for the most compounds, mainly PAH with 3-, 4- and 5-ring. This data indicates that PAH are sharing common origins (Rajput and Lakhani, 2009; Basavaiah et al., 2016).

PAH are distributed in environments throughout the world and are generated by many different pathways, so it is important to identify PAH sources in environmental monitoring studies. Various sources produce different compounds and lead to distinct concentrations in the environment. Therefore, the diagnostic ratios *Phe*/*Ant*, *Ant*/*(Ant+Phe)*, *Flt*/*Pyr*, *Flt*/*(Flt+Pyr)*, *BaA*/*(BaA+Chr)*, *IcdP*/*(IcdP+ BghiP)*, *LMW*/*HMW*, \sum *HMW*/ \sum *PAH* and $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)}$ have being useful in the identification of PAH sources.

PAH origins can be categorized into different groups (Cazier et al., 2016; Lakhani, 2012; Tobiszewski and Namiesnik, 2012; Yunker et al., 2002): *Phe*/*Ant* > 15 , *Ant*/*(Ant+Phe)* < 0.1 , *Flt*/*Pyr* > 1 , *Flt*/*(Flt+Pyr)* < 0.4 , *BaA*/*(BaA+Chr)* < 0.2 , *IcdP*/*(IcdP+ BghiP)* < 0.2 , *LMW*/*HMW* > 1.0 and \sum *HMW*/ \sum *PAH* < 0.2 : petroleum pollution; $0.1 < \text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0.5$, $0.4 < \text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) < 0.5$ and $0.2 < \text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP}) < 0.5$: petroleum combustion; *LMW*/*HMW* < 1.0 and \sum *HMW*/ \sum *PAH* > 0.2 : pyrogenic processes; *Ant*/*(Ant+Phe)* > 0.5 , $0.1 < \text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr}) < 0.5$ and *IcdP*/*(IcdP+ BghiP)* > 0.5 : grass, wood and coal combustion; *BaA*/*(BaA+Chr)* > 0.35 : vehicular emission. The ratio $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)} > 0.9$ suggests long distance transportation while $\text{PAH}_{(4)}/\text{PAH}_{(5+6)} < 0.9$ indicates a PAH origin from emissions of local sources (Liu et al., 2007).

Phe is thermodynamically more stable and its prevalence over *Ant* indicates that the sediment PAH were mainly from petrogenesis activities (Baumard et al., 1998; Qiao et al., 2006). Ratios *Phe*/*Ant* and *Ant*/*(Ant+Phe)* at most of sampling sites were lower than 15 and higher than 0.1, respectively, indicating that the main PAH source could be combustion activities. At other stations (AP4, AP7, AP9 nad AP15) these ratios were higher than 10 and lower than 0.1, respectively, suggesting the existence of petrogenic sources next to these sites. The ratio *Flt*/*Pyr* at 86% of the studied sites was higher than 1 and *Flt*/*(Flt+Pyr)* was higher

than 0.4 indicating that the main PAH source is fossil fuel combustion. Moreover, there was expressive presence of PAH from biomass combustion.

BaA/(BaA+Chr) and IcdP/(IcdP+ BghiP) ratios (Fig. 3A) indicated that: only AP9 was dominated by petroleum pollution such as oil or fuels spills; almost 70% of the stations presented PAH mainly originated by fossil fuel combustion; and sites AP5, AP13, AP15 and AP16 had PAH probably produced by grass, wood and charcoal combustion. These values may be associated with the intense vehicle and vessel traffic around the studies área, the common mangrove deforestation and biomass burning. *BaP* is a marker for some combustion-derived PAH, since its level in petroleum is usually negligible (Magi et al., 2002). In Fig. 3B is reported the measure concentration of *BaP* against the total PAH content. The significant correlation between *BaP* and Σ PAH ($r = 0.938$), at the 95% confidence level, confirmed a majory pyrolytic origin for PAH in surficial sediments from Amazon River Estuary.

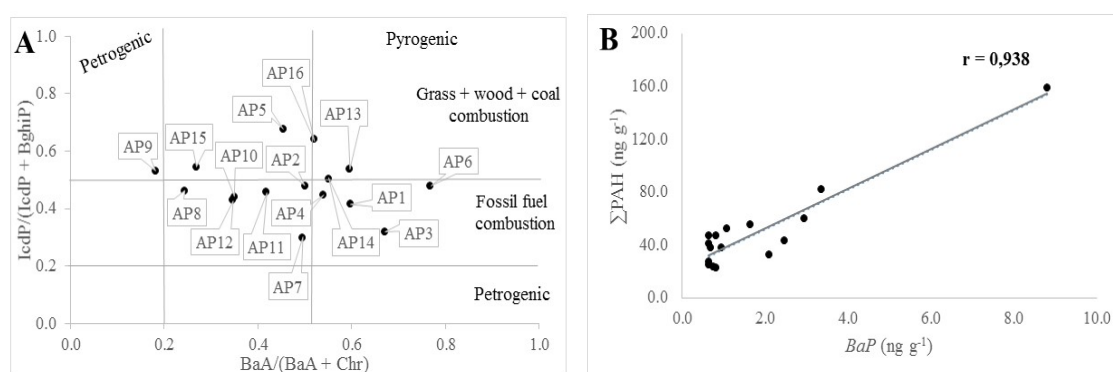


Fig. 3. PAH cross plots for ratios $IcdP/(IcdP + BghiP)$ vs. $BaA/(BaA + Chr)$ (A) and correlation between *BaP* and Σ PAH concentrations (B) in sediment samples from Amazon River Estuary.

A PAH concentration gradient was observed along Amazonian River Estuary surficial sediments, sampling sites closest to potential sources showed greater values tending to diminished with the distance, and the $PAH_{(4)}/PAH_{(5+6)}$ ratio ranged from 0.2 to 1.4, only site AP6 presented a value above 0.9. These results suggest that PAH in the sediments came primarily from emissions of local sources and it is an indicative of a relatively restricted transport of PAH and other organic pollutants in this area.

PCA was used to further examine the relationships between sampling sites PAH composition and the possible chemical sources for each factor by using the diagnostic ratios and index, such as Flt/Pyr (R1), Phe/Ant (R2), Ant/(Ant + Phe) (R3), Flt/(Flt + Pyr) (R4), LMW/HMW (R5), Σ COMB/ Σ PAH (R6) and $PAH_{(4)}/PAH_{(5+6)}$ (R7). The data matrix was therefore constituted by 112 elements (7 variables x 16 samples). The first principal component (Dim 1) accounted for 51.21% of the total variance and the second (Dim 2) for 19.78%, thus accounting for 70.99% of the total variance. Dim 1 was characterized by a high positive influence of R1 ($r = 0.80$), R4 ($r = 0.82$) and R5 ($r = 0.84$) and negative of R6 ($r = -0.85$). Dim 2 is characterized by a high positive correlation with R2 ($r = 0.69$) and negative with R3 ($r = -0.76$). The score plot of the first two components allows the characterization of the samples (Fig. 4).

Fig. 4A shows that R1, R4 and R5 ratios have a clear correlation, however, these indices are known to provide a little mutual correlation indicating that each one provides different information about the data set. The Fig. 4B indicates a good separation of the different source types. Sampling stations AP8, AP10, AP13, AP15 and AP16 presented a projection along the direction associated with the R1, R4 and R5 ratios, a mixture sources correspondent region (biomass combustion and petrogenic). Sites AP3, AP5 and AP12 are

projected along direction of R3 ratio, therefore they are influenced by pyrogenic sources. AP9 and AP11 association with the R2 ratio indicate a prevailing petrogenic source for PAH. Ultimately, sites AP1, AP2, AP4, AP6, AP7 and AP14 were correlated with ratios R6 and R7, indicating a combustion source related to long distance transportation.

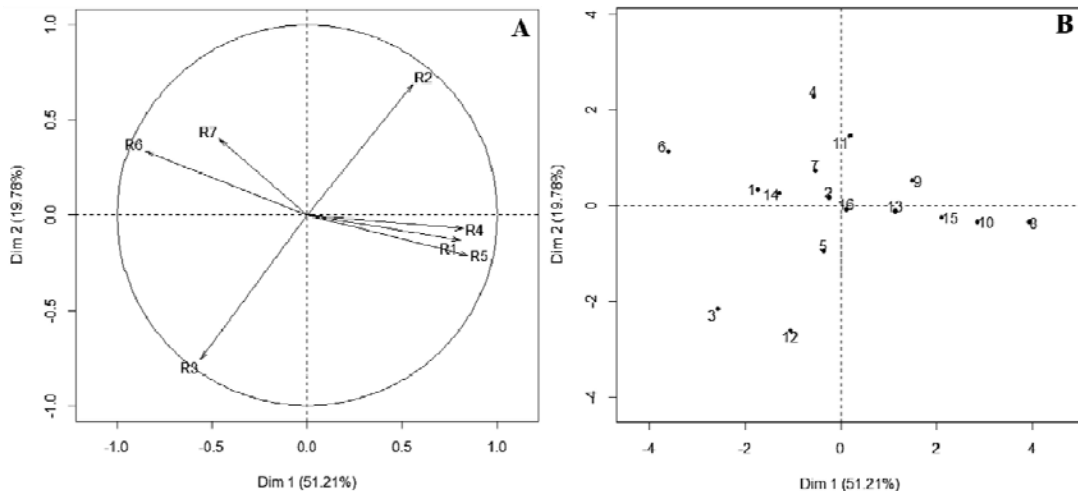


Fig. 4. Charts (A) variables of the PCA and (B) individual observations.

Ecological risk assessment of pollutants in various aquatic environments is widely investigated through Sediment quality guidelines (SQGs) (Long et al., 2006). SQGs are based on the Biological Effects Database for Sediments and they provide two sets of values: the effect range low (ERL)/effect range median (ERM) and the threshold effect level (TEL)/probable effect level (PEL) (Long et al., 1998; Long and MacDonald, 1995; CCME, 2002). The ERL, ERM, TEL and PEL values for some PAH compounds are listed in Tab. 2. These tools were used to evaluate the potential biological concerns of sedimentary PAH levels in the Amazon River Estuary. Results showed that \sum PAH along the studied area were below SQGs database, which indicate that PAH in the sediments should not cause any adverse effect on organisms. However the presence of *DahA* and *BaP*, considered powerful carcinogenic agents, in the surface sediment of Amazon River Estuary deserves more concerns.

The intense and unorganized economic development of cities located in the Northern Brazil results in industrial emissions, heavy traffic, diesel engine exhausts from shipping and burning of coal and biomass, which would raise PAH loadings through atmospheric deposition and freshwater run off. The ecological risk assessment revealed that the 16 PAH have a low probability of negatively affecting the surface sediments in the Amazon River Estuary.

Moreover, the rapid urbanization and industrial development, and the pollution drainage caused by human activity inputs should be properly managed to avoid further contamination by PAH and other pollutants. The results achieved in this work have shown that the sediment samples did not present significant PAH contamination compared to other coastal zones around the world, but may be considered as baselines for these pollutants in sediments from amazonic aquatic systems. The sources observed predict that the cities of Santana and Macapá have an influence on the environmental health and ecosystem quality.

Tab. 2. Standard pollution criteria of PAH components for sediment matrix (ng g⁻¹).

PAH	ERL	ERM	TEL	PEL	This study	
					Average	Maximum
<i>Nap</i>	160	2100	34.6	391	15.0	26.0
<i>Acy</i>	44	640	6.7	88.9	0.2	2.4
<i>Ace</i>	16	500	5.9	128	0.0	0.0
<i>Flo</i>	19	540	21.2	144	0.3	1.7
<i>Phe</i>	240	1500	86.7	544	3.7	7.9
<i>Ant</i>	853	1100	46.9	245	0.6	4.5
<i>Flt</i>	600	5100	113	1494	3.1	23.3
<i>Pyr</i>	665	2600	153	1398	2.4	19.0
<i>BaA</i>	261	1600	74.8	693	2.4	23.3
<i>Chr</i>	384	2800	108	846	1.5	7.0
<i>BbF</i>	NA	NA	NA	NA	4.6	20.9
<i>BkF</i>	NA	NA	NA	NA	1.1	5.5
<i>BaP</i>	430	1600	89	763	1.4	8.8
<i>IcdP</i>	NA	NA	NA	NA	3.4	8.4
<i>DahA</i>	63.4	260	6.22	135	3.0	5.9
<i>BghiP</i>	NA	NA	NA	NA	4.1	11.6
Σ PAH	4000	44.792	619	5.672	47.0	158.0

NA = not available.

Acknowledgements

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and the Laboratory of Organic Pollutants Compounds Analysis from Federal University of Sergipe.

References

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ahmed MM, Doumenq P, Awaleh MO, Syaktib AD, Asia L, Chiron S (2017) Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). *Mar Pollut Bull* 120(1-2):340–346. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.05.055
- Ananias DS, Souza EB, Souza PFS, Souza AML, Vitorino MI, Teixeira GM, Ferreira DBS (2010) Climatologia da estrutura vertical da atmosfera em novembro para Belém-PA. *Revista Brasileira de Meteorologia* 25(2):218-226. doi: 10.1590/S0102-77862010000200006
- Assunção MA, Frena M, Santos APS, Madureira LAS (2017) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Mar Pollut Bull* 119(1):439–445. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.071
- Barbosa JCS, Santos LGGV, Sant'Anna MVS, Souza MRR, Damasceno FC, Alexandre MR (2016) Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris estuarine system, Sergipe, Brazil. *Mar Pollut Bull* 104(1-2):343–346. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.037

- Basavaiah N, Mohite RD, Singare PU, Reddy AVR, Singhal RK, Blaha U (2016) Vertical distribution, composition profiles, sources and toxicity assessment of PAH residues in the reclaimed mudflat sediments from the adjacent Thane Creek of Mumbai. *Mar Pollut Bull* 118:112–124. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.049
- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Env Tox Chem* 17(5):765-776. doi: 10.1002/etc.5620170501
- Bouloubassi I, Roussiez V, Azzoug M, Lorre A (2012) Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Mar Chem* 142–144(0):18–28. doi: 10.1016/j.marchem.2012.07.003
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Mar Chem* 58(1–2):85-97. doi: 10.1016/S0304-4203(97)00028-5
- Callén MS, López JM, Iturmendi A, Mastral MA (2013) Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environ Pollut* 183:166–174. doi: 10.1016/j.envpol.2012.11.009
- Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME (2002) Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Carver JH, Machado ML, MacGregor JA (1986) Application of modified Salmonella/microsome prescreen to petroleum-derived complex mixtures and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). *Mutat Res* 174(4):247–253. doi: 10.1016/0165-7992(86)90042-4
- Cazier F, Genevray P, Dewaele D, Nouali H, Verdin A, Ledoux F, Hachimi A, Courcot L, Billet S, Bouhsina S, Shirali P, Garçon G, Courcot D (2016). Characterisation and seasonal variations of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas: organic compounds. *J Environ Sci* 44:45–56. doi: 10.1016/j.jes.2016.01.014
- Cunha AC (2004) Monitoramento, Parâmetros e Modelos de Qualidade da Água. Macapá: Ed. Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SEMA). 83 p.
- Dias AN, Simão V, Merib J, Carasek E (2013) Cork as a new (green) coating for solid-phase microextraction: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 772:33– 39. doi: 10.1016/j.aca.2013.02.021
- Duodu GO, Ogogo KN, Mummullage S, Harden F, Goonetilleke A, Ayoko GA (2017) Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia *Ecol Indic* 73:784–799. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.10.038
- Dume B, Ayele D, Regassa A, Berecha G (2017) Improving available phosphorus in acidic soil using biochar. *J Soil Sci Environ Manage* 8(4):87-94. doi: 10.5897/jssem2015.0540
- Frena M, Souza MRR, Damasceno FC, Madureira LAS, Alexandre MR (2016) Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of northeast Brazil. *Mar Pollut Bull* 109:619–623. doi: j.marpolbul.2016.05.022
- Gregório AMS, Mendes AC (2009) Batimetria e sedimentologia da baía de Guajará, Belém, Pará, Brasil. *Revista Amazônia Ciência e Desenvolvimento* 5(9):53-72.
- Harrison RM, Smith DJT, Luhana L (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ Sci Technol* 30(3):825 – 832. doi: 10.1021/es950252d
- Huang Y, Liu M, Wang R, Khan SK, Gao D, Zhang Y (2017) Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. *Chemosphere* 184:1334–1345. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.117

- Husson F, Josse J, Le S, Mazet J (2017) FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining. R package version 1.39 ed. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2017. <https://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/ap/macapa/panorama>.
- International Agency for Research on Cancer (2010) Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *Monogr Eval Carcinog Rsks Hum* 92:765-771.
- Kebede T, Ademe Y (2016) Evaluating land suitability for irrigation purpose in Abaya district, Borena zone, Ethiopia. *Afr J Agric Res* 11(46):4754-4761. doi: 10.5897/ajar2016.11438
- Lake JL, Norwood C, Dimock C, Bowen R (1979) Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 43:1847–1854. doi: 10.1007/s10661-008-0696-5
- Lakhani A (2012) Source apportionment of particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial location in Agra, India. *Sci World J* 2012:1–10. doi: 10.1100/2012/781291
- Lima EAR (2009) Fontes e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica: Regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP). Doctoral thesis, Federal University of Rio de Janeiro.
- Lindgren JF, Hassellöv IM, Dahllöf I (2014) PAH effects on meio- and microbial benthic communities strongly depend on bioavailability. *Aquatic Toxicol* 146(0):230–238. doi: 10.1016/j.aquatox.2013
- Liu M, Cheng SB, Ou DN (2007) Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai area, China. *Atm Env* 41:8785–8795. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.059
- Liu N, Li X, Zhang D, Liu Q, Xiang L, Liu K, Yan D, Li Y (2016) Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Nantong Coast, China. *Mar Pollut Bull* 114(1):571-576. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.020
- Long ER, Field LJ, MacDonald DD (1998) Predicting toxicity in marine sediments with numeral sediment quality guidelines. *Environ Toxicol Chem* 17(4):714–727. doi: 10.1002/etc.5620170428
- Long ER, Ingersoll CG, MacDonald DD (2006) Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotient: a critical review. *Environ Sci Technol* 40(6):1726–1736. doi: 10.1021/es058012d
- Long ER, MacDonald DD (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediments. *Environ Manage* 19(1):81–97. doi: 10.1007/BF02472006
- Magi E, Bianco R, Ianni C, Di Carro M (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ Pollut* 119(1):91–98. doi: 10.1016/S0269-7491(01)00321-9
- Matos FO, Pinheiro LPS, Morales GP, Vasconcelos RC, Moura QL (2011) Influência da maré na dissolução de poluentes gerados no depósito de resíduos sólidos da região metropolitana de Belém-PA. *Enciclopédia Biosfera* 7(13):1166-1176.
- Medeiros PM, Bicego MC (2004) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers: Santos, SP-Brazil. *Mar Pollut Bull* 49(9–10):761-769. doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.06.001
- Naes K, Knutzen J, Berglind L (1995) Occurrence of PAH in marine organisms and sediments from smelter discharge in Norway. *Sci Total Environ* 163(1):93–106. doi: 10.1016/0048-9697(95)04490-R

- Nascimento RA, Almeida M, Escobar NCF, Ferreira SLC, Mortatti J, Queiroz AFS (2017) Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Mar Pollut Bull* 119(2):223–230. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.069
- Neff JM (1979) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers, Barking, Essex, England.
- Nguyen TC, Loganathan P, Nguyen TV, Vigneswaran S, Kandasamy J, Stevenson DSG, Naidu R (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicol Environ Saf* 104:339–348. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.03.010
- Qiao M, Wang C, Huang S, Wang D, Wang Z (2006) Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ Int* 32(1):28–33. doi: 10.1016/j.envint.2005.04.005
- Rajput N, Lakhani A (2009) Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial site in India. *Environ Monit Assess* 150(1-4):273-284. doi: 10.1007/s10661-008-0229-2
- Ramdine G, Fichet D, Louis M, Lemoine S (2012) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicol Environ Saf* 79:80–89. doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.12.005
- Raney RW (1969) Organic carbon-organic matter conversion equation for Pennsylvania surface soils. *Soil Sci Soc Amer Proc* 33:809-811. doi: 10.2136/sssaj1969.03615995003300050049x
- Ramzi A, Habeeb RK, Gireeshkumar TR, Balachandran KK, Jacob C, Chandramohanakumar N (2017) Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of cochin estuary, India. *Mar Pollut Bull* 114(2):1081–1087. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.015
- Readman JW, Fillmann G, Tolosa I, Bartocci J, Villeneuve JP, Catinni C, Mee LD (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut Bull* 44(1):48–62. doi: 10.1016/S0025-326X(01)00189-8
- Ribani M, Bottoli CBG, Collins CH, Jardim ICSF, Melo LFC (2004) Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* 27(5):771-780. doi: 10.1590/S0100-40422004000500017
- Santos CC, Soares LS, Corrêa JAM (2016) Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil). *Geoch Brasil* 30(1): 26-32. doi: 10.21715/GB2358-2812.2016301026
- Soclo HH, Garrigues PH, Ewald M (2000) Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) áreas. *Mar Pollut Bull* 40(5):387-393. doi: 10.1016/S0025-326X(99)00200-3
- Sodré SSV, Santos CC, Corrêa JAM, Damasceno FC, Cavalcante RM (2017) Preliminary assessment of Miramar Petrochemical Harbor as PAHs source to Guajará bay (Belém-PA-Brazil) surface sediments. *Revista Escola de Minas* 70(4):415-420. doi: 10.1590/0370-44672016700082
- Souza MRR, Santos E, Suzarte JS, Carmo LO, Frena M, Damasceno FC, Alexandre MR (2018) Concentration, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Mar Pollut Bull* 127:478–483. doi: j.marpolbul.2017.12.045

- Tam NFY, Ke L, Wang XH, Wong YS (2001) Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamp. *Environ Pollut* 114(2):255-263. doi: 10.1016/S0269-7491(00)00212-8
- Tobiszewski M, Namieśnik J (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut* 162(0):110–119. doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.025
- Wilcke W, Amelung W, Martius C, Garcia MVB, Zech WJ (1999) Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J Plant Nutr Soil Sc* 163:27-30. doi: 10.1002/(SICI)1522-2624(200002)163:1<27::AID-JPLN27>3.0.CO;2-E
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Riedinger HM, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *J Org Chem* 33:489–515. doi: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5

6 CONCLUSÃO

A presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nos sedimentos superficiais da Baía de Guajará (Belém-PA) está diretamente relacionada ao teor de sedimentos finos (silte + argila) ou ao conteúdo de matéria orgânica (%MO) e as principais fontes desses contaminantes orgânicos para a área portuária desta baía são petrogênicas ligadas ao Terminal Petroquímico de Miramar (TEMIR) e às atividades relacionadas a ele como o intenso tráfego de embarcações e a venda de combustíveis em postos flutuantes, por exemplo. A contribuição petrogênica pontual foi evidente devido às altas concentrações de fenantreno e naftaleno observadas especificamente próximo ao TEMIR, além do predomínio de HPA de baixa massa molecular (LMW).

Entretanto, os dados apontam que o *input* de HPA pirogênicos (combustão de combustíveis, queima de lixo doméstico e descarga de esgoto doméstico e industrial) também é uma fonte considerável de contaminação para a Baía de Guajará visto que os HPA dibenzo[a,h]antraceno, benzo[k]fluoranteno e pireno foram os principais compostos nos sedimentos ao longo da margem urbanizada na Baía de Guajará e Rio Guamá (Belém-PA). A concentração total de HPA (Σ HPA) foi semelhante ou superior à encontrada em outros ambientes aquáticos considerados de moderado a altamente poluídos ($> 500 \text{ ng g}^{-1}$). Sobre a qualidade ambiental relacionada à biota nesses dois corpos hídricos, os HPA acenaftileno e dibenzo[a,h]antraceno excederam o ERM (*effects range median*), definidos pelos VGQS, podendo assim causar danos biológicos agudos.

Especificamente o Rio Aurá e a margem do Rio Guamá influenciada por este corpo hídrico menor, área localizada na Região Metropolitana de Belém (PA), apresentaram os maiores níveis de HPA. Foi também observado um gradiente na concentração de HPA ao longo do Rio Aurá, com uma tendência a redução nos valores conforme o aumento da distância de um aterro sanitário irregular. As razões diagnósticas indicaram para esta área o predomínio de fontes pirogênicas relacionadas à queima de resíduos sólidos (intencional ou não) no aterro sanitário. Os valores encontrados neste estudo sugerem um importante impacto ambiental local e possíveis efeitos tóxicos aos organismos que habitam o sedimento.

No Estuário do Rio Amazonas, ao longo das cidades de Macapá e Santana no estado do Amapá, os níveis totais de HPA nos sedimentos superficiais caracterizam a área como “fracamente contaminada” ($< 250 \text{ ng g}^{-1}$) e não demonstraram correlação com a granulometria e %MO. O naftaleno foi o HPA mais abundante. As razões diagnósticas e a PAC indicaram a

existência de fontes primariamente pirogênicas (queima de biomassa e de combustíveis fósseis). Um gradiente na concentração de HPA foi observado, os locais de amostragem mais próximos das fontes potenciais (canais de esgoto, portos e estaleiros) apresentaram valores maiores tendendo a diminuir com a distância das mesmas, sugerindo que os HPA são provenientes principalmente de emissões de fontes locais pontuais; e juntamente com os valores obtidos para a razão $HPA_{(4)}/HPA_{(5+6)}$ indica um transporte relativamente restrito de HPA e de outros poluentes orgânicos nesta área. O Σ HPA observado na área está abaixo dos VGQS, indicativo de que os HPA nos sedimentos não devem causar nenhum efeito adverso sobre os organismos. No entanto, a presença significativa de dibenzo[a,h]antraceno e de benzo[a]pireno, considerados agentes carcinogênicos poderosos, merece atenção.

Foram observados baixos níveis de hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais e nenhuma diferença significativa na composição de HPA ao longo da zona insular da Baía de Guajará e do Rio Guamá, assim como na Ilha de Santana (AP). Os resultados das análises estatísticas mostraram que esses locais de amostragem podem ser considerados como um conjunto de dados representativo da concentração de HPA de um sistema aquático não afetado por processos industriais nem esgoto urbano. As razões diagnósticas e PCA indicaram a influência de fontes tanto pirogênicas, principalmente a combustão de biomassa e de combustíveis utilizados em embarcações de pequeno porte e em geradores de energia elétrica, quanto petrogênicas relacionadas à atividade da população ribeirinha.

Logo, os níveis de HPA observados nesses sedimentos podem ser considerados como *baselines* para estes contaminantes em sedimentos superficiais de sistemas aquáticos com características hídrica, sedimentológica e hidrodinâmica semelhantes à Baía de Guajará, ao Rio Guamá e ao Estuário do Rio Amazonas. Entretanto, cabe às agências reguladoras reconhecer que existem níveis substanciais de PAH nos ambientes estudados e empregar essa informação no desenvolvimento de valores orientadores de qualidade de sedimentos quanto à presença de HPA.

REFERÊNCIAS

- Ab'Saber A.N. 2005. *Litoral do Brasil*. São Paulo, Ed. Metalivros, 287 p.
- Derramamento de óleo da Amazonas energia em lago de Parintins causa morte de animais. 2011. *A Crítica UOL*. Disponível em: <www.acritica.uol.com.br/amazonia/Derramento-Amazonas-Energia-Parintins-animais_0_482952058.html>. Acesso em: 02 ago 2016.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*. Atlanta, GA, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Aizenshtat Z. 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **37**: 559-567.
- Albers P.H. 1994. Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Hollman D.J., Rattner B.A., Burton Jr G.A., Cairns Jr J. (Eds.), *Handbook of ecotoxicology*. Boca Raton, Lewis Publishers, 330 p.
- Lebo J.A., Almeida F.V., Cranor W.L., Petty J.D., Huckins J.N., Rastall A., Alvarez D.A., Mogensen B.B., Johnson B.T. 2004. Purification of triolein for use in semipermeable membrane devices (SPMDs). *Chemosphere*, **54**: 1217-1224.
- Baek S.O., Field A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J. N., Perry R. 1991. Review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, Soil Pollution*, **20**: 279-300.
- Barbosa J.C.S., Santos L.G.G.V., Sant'Anna M.V.S., Souza M.R.R., Damasceno F.C., Alexandre M.R. 2016. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the vaza Barris estuarine system, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **104**: 343–346.
- Banjoo D.R. & Nelson P.K. 2005. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal Chromatography*, **1066**: 9-18.
- Bastos T.X., Pacheco N.A., Nechet D., Sá T.D.A. 2002. *Aspectos climáticos de Belém nos últimos cem anos*. Belém, MAPA/EMBRAPA, 29 p. (Documentos 128).
- Bendicho C., De La Calle I., Pena F., Costas M., Cabaleiro, N., Lavilla I. 2012. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, **31**: 50-60.
- Berrêdo J.F., Mendes A.C., Sales M.E., Sarmiento J.P. 2001. Nível de contaminação por óleo nos sedimentos de fundo e água no rio Pará, decorrente do acidente com a balsa Miss Rondônia. In: Prost M.T., Mendes A.C. (Ed.). *Ecossistemas costeiros: impactos e gestão ambiental*. 1 ed. Belém, MCT-Museu Paraense Emílio Goeldi, v. 1, p. 1-165.
- Borneff J., Selenka F., Kunte H., Maximos A. 1968. Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants. *Environmental Research*, **2**: 22-29.

Bouloubassi I., Roussiez V., Azzoug M., Lorre A. 2012. Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, **142–144**(0): 18–28.

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.

Bragato M., Joshi K., Carlson J.B., Tenório J.A.S., Levendis Y.A. 2012. Combustion of coal, bagasse and blends thereof: part II: speciation of PAH emissions. *Fuel*, **96**(0): 51–58.

Brisou J. 1969. Benzo[a]pyrene biosynthesis and anaerobiosis. *C. R. Société de Biologie*, **163**: 122-144.

Brito E.M.S., Vieira E.D.R., Torres J.P.M., Malm O. 2005. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil. *Química Nova*, **28**(6): 941-942.

Burchell B. & Coughtrie M.W.H. 1989. UDP-Glucuronosyltransferases. *Pharmacology and Therapeutics*, **43**: 261–289.

Cadée G.C. 1976. Sediment reworking by arenicola marina on tidal flats in the Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, **10**: 440–460.

Callén M.S., López J.M., Iturmendi A., Mastral M.A. 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*, **183**: 166–174.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 2002. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Disponível em: <<http://sts.ccme.ca/en/index.html>>. Acesso em: 13 out 2016.

Carver J.H., Machado M.L., MacGregor J.A. 1986. Application of modified Salmonella/microsome prescreen to petroleum-derived complex mixtures and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). *Mutation Research*, **174**(4): 247–253.

Chaillan F., Le Flèche A., Bury E., Phantavong Y., Grimont P., Saliot A., Oudot J. 2004. Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. *Research in Microbiology*, **155**: 587–595.

Chapman P.M. & Wang F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**(1): 3-22.

Chen C.W. & Chen C.F. 2011. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, **63**: 417–423.

Chen J., Henderson G., Grimm C.C., Lloyd S.W., Laine R.A. 1998a. Termites fumigate their nests with naphthalene. *Nature*, **392**: 558-560.

- Chen J., Henderson G., Grimm C.C., Lloyd S.W., Laine R.A. 1998b. Naphthalene in formosan subterranean termite carton nests. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**(1): 2337-2339.
- Clayden J., Greeves N., Warren S. 2012. *Organic Chemistry*. 2nd ed. Oxford University Press, 142 p.
- Cochrane M.A. 2000. O Grande Incêndio de Roraima. *Ciência Hoje*, **27**: 26-43.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 2001. *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. 177p (Relatório Técnico).
- Cordeiro C.A. 1987. *Estudo Da Salinização Do Estuário Do Rio Pará No Trecho Belém – Mosqueiro*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 109 p.
- Corrêa J.A.M. & Pereira K.R. 2002. Estudo da dispersão de metais pesados em sedimentos da orla N de Belém-PA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi: Ciências da Terra*, **14**: 79-101.
- Costa A.F. 2001. *Avaliação da contaminação humana a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs): determinação 1-hidroxipireno uninário com os trabalhadores do CESTE/FlOCRUZ*. MS Dissertation, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 81 p.
- Costa Neto S.V., Senna C.S.F., Coutinho R.S. 2006. *Vegetação das áreas Sucuriju e região dos lagos, no Amapá. In: inventário biológico das áreas do Sucuriju e região dos lagos no estado do Amapá*. Macapá, MMA/PROBIO, p. 41-79 (Relatório final). Disponível em: <http://www.iepa.ap.gov.br/probio/relatorios/Relatorio_Cap03.pdf>. Acesso em: 23 mai 2015.
- Culotta L., Stefano C.D., Gianguzza A., Mannino M.R., Orecchio S. 2006. The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry*, **99**: 117–127.
- Cunha A.C., Brito A.U., Pinheiro L.A., Cunha H.F.A., Brasil Júnior A.C.P. 2010. Simulação hidrodinâmica e avaliação de potencial hidrocínético: estudo da foz do Rio Matapi no Baixo Rio Amazonas - Amapá/Brazil. *Revista Brasileira de Energia Solar*, **1**(2): 139-148.
- Cunha A.C., Cunha H.F.A., Brasil Jr A.C.P., Daniel L.A., Schulz H. E. 2004. Qualidade microbiológica da água em rios de áreas urbanas e periurbanas no baixo Amazonas: o caso do Amapá. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **9**(4):322-328.
- Degani A.L.G., Cass Q.B., Vieira P.C. 1998. Cromatografia: Um Breve Ensaio. *Química Nova na Escola*, **7**: 21-25.
- De Lima-Zanghi C. 1968. Marine plankton fatty acids and pollution with benzo[a]pyrene. *Journal of Oceanography and Limnology*, **20**: 203-216.
- Deng W., Li X.G., Li S.Y., Ma Y.Y., Zhang D.H. 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. *Marine Pollution Bulletin*, **70**(1-2): 266-273.

Taveira L. 2017. Pará acumula histórico de naufrágios e mortes em rios: relembre casos. *Diário do Pará On Line*. Disponível em: <www.diarioonline.com.br/noticias/para/noticia-444997-para-acumula-historico-de-naufragios-e-mortes-em-rios;-relembre-casos.html>. Acesso em: 18 set 2017.

Fogo em lixão do Aurá causa transtornos em Belém. 2015. *Diário do Pará On Line*. Disponível em: <www.diarioonline.com.br/noticias/para/noticia-342246-fogo-em-lixao-do-aura-causa-transtornos-em-belem.html>. Acesso em: 02 ago 2016.

Duodu G.O., Ogogo K.N., Mummullage S., Harden F., Goonetilleke A., Ayoko G.A. 2017. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecological Indicators*, **73**: 784–799.

Environment Canada. 1995. *Protocol for Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables*. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Ceqg/Sediment/default.cfm#pro>>. Acesso em: 27 jul 2015.

Evangelista C.C.P. 2013. *Aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência na investigação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em testemunhos sedimentares*. MS Dissertation, Instituto De Geociências, Universidade Federal Do Pará, Belém, 104 p.

Ferguson P.L., Chandler G.T.A. 1998. Laboratory and field comparison of sediment polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation by the cosmopolitan estuarine polychaete *Streblospio Benedicti* (Webster). *Marine Environmental Research*, **45**: 387–401.

Fernandes M.E.B. 2003. *Os Manguezais da Costa Norte Brasileira*. São Luis, Ed. Fundação Rio Bacanga, 142 p.

Fernández P., Vilanova R.M., Grimalt J.O. 1999. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science & Technology*, **33**: 3716-3722.

Forbes T.L., Forbes V.E., Giessing A.M.B., Hansen R., Kure L.K. 1998. The relative role of pore water versus ingested sediment in the bioavailability of organic contaminants in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 2453–2462.

Garban B., Blanchoud H., Motalay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**: 5395-5403.

Geyer W.R., Beardsley R.C., Lentz S.J., Candela J., Limeburner R., Johns W.E., Castro B.M., Soares I.D. 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. *Continental Shelf Research*, **16**(5-6): 575-616.

Giessing A.M.B. & Lund T. 2002. Identification of 1-hydroxypyrene glucuronide in tissue of marine polychaete *Nereis diversicolor* by liquid chromatography/ion trap multiple mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **16**: 1521–1525.

Giessing A.M.B., Mayer L.M., Forbes T.L. 2003a. 1-Hydroxypyrene glucuronide as the major aqueous pyrene metabolite in tissue and gut fluid from the marine deposit-feeding polychaete *Nereis Diversicolor*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22**: 1107–1114.

Giessing A.M.B., Mayer L.M., Forbes T.L. 2003b. Synchronous fluorescence spectrometry of 1-hydroxypyrene: a rapid screening method for identification of PAH exposure in marine polychaetes. *Marine Environmental Research*, **56**: 599–615.

Embarcação afunda e bois tentam escapar de naufrágio em Barcarena. 2015. *Globo*. Disponível em: <www.g1.globo.com/pa/para/noticia/2015/10/embarcacao-afunda-e-bois-tentam-escapar-de-naufragio-em-barcarena.html>. Acesso em: 02 ago 2016.

Graef W. & Diehl H. 1966. The natural normal levels of carcinogenic PAH and the reasons therefor. *Arch for Hygiene und Bakteriologie (Munich)*, **150**: 49-59.

Gonçalves F.D., Souza Filho, P.W.M., Paradella, W.R., Miranda, F.P. 2006. Técnicas automáticas para geração de mapas de índices de sensibilidade ambiental a derramamentos de óleo na Baía de Guajará, Belém-PA. *Revista Brasileira de Cartografia*, **58**: 255-262.

Gschwend P.M., Chen P.H., Hites R.A. 1983. On the formation of perylene in recente sediments: kinetic models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**: 2115-2119.

Gschwend P.M. & Hites R.A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**: 2359-2367.

Gundlach E.R. & Hayes M.O. 1978. Vulnerability of coastal environments to oil spill impacts. *Marine Technology Society*, **12**(4): 18-27.

Guo G.H., Wu F.C., He H.P., Zhang R.Q., Li H.X., Feng C.L. 2012. Distribution characteristics and ecological risk assessment of PAHs in surface waters of China. *Science China Earth Sciences*, **55**(6): 914–925.

Guzzella L., Roscioli C., Viganò L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A. 2005. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environmental International*, **31**: 523–534.

Hajslová J. & Zrostlikova J. 2003. Matrix effects in (ultra) trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. *Journal of Chromatography A*, **1000**: 181-197.

Hase A. & Hites R.A. 1976. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recente sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**: 1141-1143.

Hancock J.L., Applegate H.G., Dodd J.D. 1970. Polynuclear aromatic hydrocarbons on leaves. *Atmospheric Environment*, **4**: 363-370.

Hedlund B.P., Geiselbrecht A.D., Staley J.T. 2001. Marinobacter strain NCE312 has a *Pseudomonas*-like naphthalene dioxygenase. *FEMS Microbiology Letter*, **201**: 47–51.

Hwang S. & Cutright T.J. 2002. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere*, **47**: 891-899.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2012. *Censo 2010*. Disponível em: <www.cidades.ibge.gov.br/painel/para/belem>. Acesso em: 25 ago 2017.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2010a. *População do Estado do Pará*. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 jan 2016.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2010b. *População do Estado do Amapá*. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 jan 2016.

Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá (IEPA). 2004. *Diagnóstico Sócio-Ambiental Participativo do Setor Costeiro Estuarino - Projeto Zoneamento Ecológico-Econômico Costeiro do Estado do Amapá*. Disponível em: <<http://www.iepa.ap.gov.br/htm>>. Acesso em: 25 out 2014.

Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). 2015. *Dados Históricos Sobre Clima das Principais Cidades Brasileiras*. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 05 mar 2016.

International Panel on Climate Change (IPCC). *Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. IPCC, Ginebra, Suíça, 104 p.

Jacques R.J.S., Bento F.M., Camargo F.A.O. 2007. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência e Natura*, **29**(1): 7-24.

James M.O. 1987. Conjugation of organic pollutants in aquatic species. *Environmental Health Perspective*, **71**: 97-103.

Johnston E.P., Baumann P.C. 1989. Analysis of fish bile with HPLC/Fluorescence to determine environmental exposure to benzo(a)pyrene. *Hydrobiologia*, **188**: 561-566.

Jørgensen A., Giessing A.M.B., Rasmussen L.J., Andersen O. 2005. Biotransformation of the polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene in the marine polychaete *Nereis virens*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24**: 2796-2805.

Jørgensen A., Giessing A.M.B., Rasmussen L.J., Andersen O. 2008. Biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine polychaetes. *Marine Environmental Research*, **65**: 171-186.

Ribeiro A. 2014. Capitania dos portos apreende 900 litros de combustível ilegal, em Macapá. *Jornal do Comércio do Brás*. Disponível em: <www.aribeiroadvogado.wordpress.com/tag/amapa/page/2/>. Acesso em 02 ago 2016.

Jumars P.A., Mayer L.M., Deming J.W., Baross J.A., Wheatcroft R.A. 1990. Deep-sea deposit-feeding strategies suggested by environmental and feeding constraints. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **85**: 85-104.

Jürgens A., Webber A.C., Gottsberger G. 2000. Floral scent compounds of amazonian annonaceae species pollinated by small beetles and thrips. *Phytochemistry*, **55**(1): 551-558.

Kennish M. J. 1996. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. Boca Raton, FL: CRC Press, 524 p.

Kennish M. J. 1997. *Pollution impacts on marine biotic communities*. Boca Raton, FL: CRC Press, 310 p.

Klaassen C.D., Doull J., Amdur M.O. 1996. *Casarett and doull's toxicology – the basic science of poisons*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1454 p.

Knorr M. & Schenk D. 1968. Synthesis of polycyclic aromatic compounds by bacteria. *Archives Hygiene Bakteriol*, **152**: 282-285.

Krauss M., Wilcke W., Christopher M., Ademar G.B., Marcos V.B.G., Wulf A. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, **135**: 143–154.

Lanças F. 2004. *Validação de métodos cromatográficos de análise*. São Paulo, Editora RiMa, 57 p.

Laws E.A. 1993. *Aquatic Pollution: An Introductory Text*. 2 ed. U.S.A.: John Wiley & Sons Inc., 611p.

Le B.K. & Dong T.T.T. 2011. Toxicity and source assignment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust from urban residential and industrial areas in typical industrial city in Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **13**: 34–48.

Lea-Langton A.R., Ross A.B., Bartle K.D., Andrews G.E., Jones J.M., Li H., Pourkashanian M., Williams A. 2013. Low temperature PAH formation in diesel combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **103**(0): 119–125.

Lewis C. & Galloway T. 2008. Genotoxic Damage in Polychaetes: A Study of Species and Cell-Type Sensitivities. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **654**: 69-75.

Li C.L.J. & James M.O. 1993. Glucose and sulfate conjugations of phenol, b-naphthol and 3-hydroxybenzo[a]pyrene by the american lobster (*Homarus Americanus*). *Aquatic Toxicology*, **26**: 57–72.

Li X., Hou L., Li Y., Liu M., Lin X., Cheng L. 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in intertidal sediments of China coastal zones: concentration, ecological risk, source and their relationship. *Science of the Total Environment*, **566–567**: 1387-1397.

Lima A.L.C. 2004. *Molecular and isotopic records of combustion inputs to the environment over the last 250 years*. PhD Thesis, Massachusetts Institute Technology/WHOI, Massachusetts, 267 p.

Lima E.A.R. 2009. *Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP)*. PhD Thesis, Instituto De Geociências, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 219p.

- Lindgren J.F., Hassellöv I.-M., Dahllöf I. 2014. PAH effects on meio- and microbial benthic communities strongly depend on bioavailability. *Aquatic Toxicology*, **146**(0): 230–238.
- Livingstone D.R. 1998. The fate of organic xenobiotics in aquatic ecosystems: quantitative and qualitative differences in biotransformation by invertebrates and fish. *Comparative Biochemistry and Physiology A – Molecular and Integrative Physiology*, **120**: 43–49.
- Liu L., Wang J., Wei G., Guan Y., Wong C.S., Zeng E.Y. 2012. Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the continental shelf of China: implications for evolving anthropogenic impacts. *Environmental Science and Technology*, **46**(12): 6497–6504.
- Liu M., Cheng S.B., Ou D.N. 2007. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai area, China. *Atmospheric Environment*, **41**: 8785–8795.
- Long E.R., McDonald D.D., Severn C.G., Hong C.B. 2000. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **19**(10): 2598–2601.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, **19**: 81–97.
- Lopez-Avila V. & Benedicto J. 1996. Microwave-assisted extraction combined with gas chromatography and enzyme-linked immunosorbent assay. *Trends in Analytical Chemistry*, **15**(8): 334–341.
- Luz M.P. 2010. *Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxGC) no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos*. PhD Thesis, Instituto De Geociências, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Rio Grande, 130 p.
- MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G., 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, **5**: 253–278.
- Macdonald R.W., Harner T.T., Fyfe J. 2005. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, **342**: 65–86.
- Mallet L. & Tissier M. 1969. Biosynthesis of polycyclic hydrocarbons of the benzo[*a*]pyrene type in forest soil. *Comptes Rendus des Seances de la Societe de Biologie et de Ses Filiales*, **163**: 62–65.
- Martins S.E.M. 2007. *Caracterização Sedimentológica de Fundo da Área de Influência do Porto de Vila do Conde – Margem Leste do Rio Pará, Barcarena/PA*. Dissertation, Instituto De Geociências, Universidade Federal Do Pará, Belém, 106 p.
- Martins C.C. & Figueira R.C.L. 2008. Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico da poluição ambiental. *Ambiente e Sedimentos*, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, **1**: 109–148.

- Matos F.O., Pinheiro L.P.S., Morales G.P., Vasconcelos R.C., Moura Q.L. 2011. Influência da Maré na Dissolução de Poluentes Gerados no Depósito de Resíduos Sólidos da Região Metropolitana de Belém-PA. *Enciclopédia Biosfera*, **7**:1166-1176.
- Medeiros, P.M. & Bicego, M.C. 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers: Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **49**(9–10):761-769.
- Ming-Ho Y. & Tsunoda H. 2005. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*. UK: CRC Press, 352 p.
- Monteiro S.M., El-Robrini M., Alves I.C.C. 2015. Dinâmica sazonal de nutrientes em estuário amazônico. *Mercator (Fortaleza. Online)*, **14**: 151.
- Moraes B.C., Costa J.M.N., Costa A.C.L., Costa M.H. 2005. Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará. *Acta Amazônica*, **35**(2): 207-214.
- Naes K., Knutzen J., Berglund L., 1995. Occurrence of PAH in marine organisms and sediments from smelter discharge in Norway. *Science of the Total Environment*, **163**(1–3): 93–106.
- Nascimento F.S., Fenzl N., Kralik M., Moraes A.C., Bentes M.H. 1998. Relação de distribuição entre os poluentes metálicos e orgânicos em sedimentos de fundo dos canais de Belém (PA). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **10**: 29-43.
- NCR. 1985. *Oil in the Sea Inputs, Fates and Effects*. Washington DC, National Academy Press, 601 p.
- Neff J.M. 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, Fate, and Biological Effects*. London, Applied Science Publishers, 45 p.
- Netto A.D.P., Dias J.C.M., Arbilla G., Oliveira L.F., Berek J. 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitratos: uma revisão metodológica, *Química Nova*, **23**(6): 765-773.
- Neves D.G., Cunha A.C., Souza E.B., Barreto N.J.C. 2011. Modelagem climática regional durante dois anos de extremos de precipitação sobre o Estado do Amapá: teste de sensibilidade aos esquemas convectivos. *Revista Brasileira de Meteorologia*, **26**(4): 569-578.
- Neves P.A., Ferreira P.A.L., Bicego M.C., Figueira R.C.L. 2013. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajará Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **8**(10): 1-11.
- Niaussat P., Auger C., Mallet L. 1970. Apperance of carcinogenic hydrocarbons in pure Bacillus Badius cultures relative to the presence of certain compounds in the medium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **268**: 1042-1045.
- Nittrouer C.A., Khuel S., Figueiredo Jr A., Allison M.A., Sommerfield C.K., Rine J.M., Faria Jr. L.E.C., Silveira O.F.M., Mendes A.C. 1999. The geological record preserved by Amazon shelf sedimentation. *Continental Shelf Research*, **16**(5-6): 817-841.

Ockenden W.A., Breivik K., Meijer S.N., Steinnes E., Sweetman A.J., Jones K.C. 2003. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, **121**: 75-80.

Orr W.L. & Grady J.R. 1967. Perylene in basin sediments of southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**: 1201-1209.

Otte J.C., Keiter S., Faßbender C., Higley E.B., Rocha P.S., Brinkmann M. 2013. Contribution of priority PAHs and POPs to Ah receptor-mediated activities in sediment samples from the river Elbe estuary, Germany. *Public Library of Science*, **8**(10): 1-11.

Page D.S., Boehm P.D., Douglas G.S., Bence A.E., Burns W.A., Mankiewicz P.J. 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, **38**: 247-266.

Pará. 1995. Secretaria de Indústria, Comércio e Mineração. Plano Diretor de Mineração em Áreas Urbanas. *Região metropolitana de Belém e Adjacências*. Belém, Relatório Final, 157 p.

Penry D.L. & Weston D.P. 1998. Digestive determinants of benzo[alpha]pyrene and phenanthrene bioaccumulation by a deposit-feeding polychaete. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 2254–2265.

Pereira W.E., Hostettler F.D., Luoma S.N., Van Geen A., Fuller C.C., Anima R.J. 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, **64**: 99-113.

Pinheiro R.V.L. 1988. Geologia e hidrodinâmica do estuário Guajará (PA). In: SBG-NO, 35º Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais...* Belém, p. 69-71.

Transporte ilegal de combustível em barcos causa três acidentes no Amapá neste ano. 2014. *Portal Amazônia*. Disponível em: <www.portalamazonia.com/detalhe/noticia/transporte-ilegal-de-combustivel-em-barcos-causa-tres-acidentes-no-amapa-neste-ano>. Acesso em 02 ago 2016.

Ravindra K., Sokhi R., Gieken R.V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environmental*, **42**: 2895-2921.

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*, **44**(1): 48–62.

Reish D.J., Gerlinger T.V. 1997. A review of the toxicological studies with polychaetous annelids. *Bulletin of Marine Science*, **60**: 584–607.

Rose N.L. & Rippey B. 2002. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in Noth-West Scotland. *Environmental Pollution*, **117**: 121-132.

Santos C.C. 2014. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e organismos bentônicos do Terminal de Miramar (Baía de Guajará - Belém - Pará - Amazônia)*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 104p.

Santos S.N., Lafon J.M., Corrêa J.A.M., Babinski M., Dias F.F., Taddei M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém - Pará). *Química Nova*, **35**(2): 249-253.

Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imrodem D.M. 2016. *Environmental organic chemistry*. 3rd ed. New York, Wiley-Interscience, 896 p.

Silva A.Q., Sodrê S.S.V., Costa W.J.P. 2000. *Relatório da qualidade ambiental dos recursos hídricos da região sul do Amapá (bacias do rio Jari até o rio Vila Nova)*. Macapá: MMA/PPG-7/GEA/SEMA, 59 p.

Silveira O.F. & Santos V.F. 2006. *Aspectos geológicos-geomorfológicos da região costeira entre o rio Amapá Grande e a região dos lagos do Amapá*. Macapá, MMA/PROBIO, p.17-40 (Relatório final). Disponível em: <http://www.iepa.ap.gov.br/probio/relatorios/Relatorio_Cap02.pdf>. Acesso em: 23 mai 2015.

Simoneit B.R.T. 2002. Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, **17**: 129–162.

Sisino C.L.S., Pereira Netto A.D., Rego E.C.P., Lima G.S. 2003. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. *Caderno de Saúde Pública*, **19**(2) :671-676.

Skoog D.A., Holler J.F. Crouch S.R. 2009. *Princípios de análise instrumental*. 6 ed. São Paulo, Bookman Companhia Editora LTDA, 1056 p.

Soclo H.H., Garrigues P.H., Ewald M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) áreas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**(5): 387-393.

Sodrê S.S.V. 2014. *Desenvolvimento metodológico e avaliação da contaminação por HPAs em sedimentos da Baía de Guajará, Belém-PA*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 133p.

Soliman Y.S., Ansari E.M.S.A., Wade T.L. 2014. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, **85**: 542–548.

Somar Meteorologia. 2015. *Belém: capital mais chuvosa do Brasil comemora 399 anos hoje*. Disponível em: <www.somarmeteorologia.com.br>. Acesso em: 29 jun 2016.

Souza Filho P.W.M., Sales M.E.DaC., Prost M.T.R.DaC., Costa F.R., Souza L.F.M.DeO. 2005. Zona Costeira Amazônica: O Cenário Regional e os Indicadores Bibliométricos em C&T. In: Souza Filho P.W.M., Cunha E.R.S.P., Sales M.E.C., Souza L.F.M.O., Costa F.R. (Org.). *Bibliografia da Zona Costeira Amazônica*. Belém, Museu Paraense Emilio Goeldi/Universidade Federal do Pará/Petrobras, 401p.

Souza M.R.R., Santos E., Suzarte J.S., Carmo L.O., Frena M., Damasceno F.C., Alexandre M.R. 2018. Concentration, distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **127**: 478–483.

Superintendência Do Desenvolvimento Da Amazônia (SUDAM). 2013. *Recursos hídricos e clima*. Disponível em: <www.sudam.gov.br/>. Acesso em: 28 jun 2016.

Thurman H.V., Trujillo A.P. 1999. *Essentials of oceanography*. New Jersey, Prentice Hall, 576 p.

Tobiszewski M. & Namieśnik J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, **162**: 110-119.

United Nations Environment Programme (UNEP). 2002. *Global environment outlook 3*, Earthscan Publications Ltd. 189 p.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2007. *Method 3550C: ultrasonic extraction*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em 19 jun 2015.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1996. *Method 3630C: silica gel Clean Up*. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 19 jun 2015.

Van Den Hurk P. & James M.O. 2000. Sulfation and glucuronidation of benzo(a)pyrene-7,8-dihydrodiol in intestinal mucosa of channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Marine Environmental Research*, **50**: 11–15.

Volkman J., O'leary T., Summons R., Benall M. 1992. Biomarker composition of some asphaltic coastal bitumens from Tasmania, Australia. *Organic Geochemistry*, **18**(5): 668-682.

Wakeham S.G., Schaffner C., Giger, W. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments— II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 415– 429.

Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., Boon J.J., De Leeuw J.W. 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1141-1144.

Wang Z., Fingas M., Pages D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography, A*, **43**: 369-411.

Warshawsky D. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, **107**: 317-319.

Weston D.P. 1990. Hydrocarbon bioaccumulation from contaminated sediment by the deposit-feeding polychaete *Abarenicola pacifica*. *Marine Biology*, **107**: 159–169.

Weston D.P. & Mayer L.M. 1998. In vitro digestive fluid extraction as a measure of the bioavailability of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons: source of variation and implications for partitioning models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 820–829.

Wilcke W. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review. *Soil Science and Plant Nutrition*, **163**: 229–248.

Wilcke W. & Amelung W. 2000. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Science Society of America Journal*, **64**: 2140-2148.

Wilcke W., Amelung W., Krauss M., Martius C., Bandeira A., Garcia M. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, **34**: 1405-1417.

Wilcke W., Amelung W., Martius C., Garcia M.V.B., Zech W. 2002. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in amazonian rain forest. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **163**(1): 27-30.

World Health Organization (WHO). 1983. Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical Environmental and Experimental Data, 32. *International Agency for Research on Cancer, World Health Organization*. 477p.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Ogyette D., Paton D.W., Fowler B.R., Sullivan D., Boyd J. 2000. *Natural and Anthropogenic inputs of hydrocarbons using PAH as tracers. The Fraser River Basin and Strait of Georgia 1987-1997*. Vancouver, BC, Environment Canada and Fisheries and Ocean Canada, 128 p.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S. 2002. PAH in the fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, **33**: 489-515.

ANEXOS

ANEXO A – PREPARO DO MATERIAL PARA O CLEAN UP

Material	Preparo
Alumina	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C; - Desativar a 2% em massa de água ultrapura (mili-Q) por 10 min sob agitação manual.
Sílica	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C; - Desativar a 5% em massa de água ultrapura (mili-Q) por 10 min sob agitação manual.
Sulfato de Sódio	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C

- **Ativação da Alumina a 2%:**

60 µL de água ----- 3 g de Alumina

X (µL) ----- n° de amostras

- **Ativação da Sílica a 5%:**

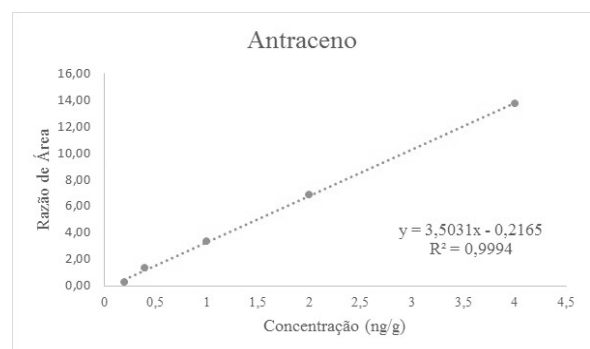
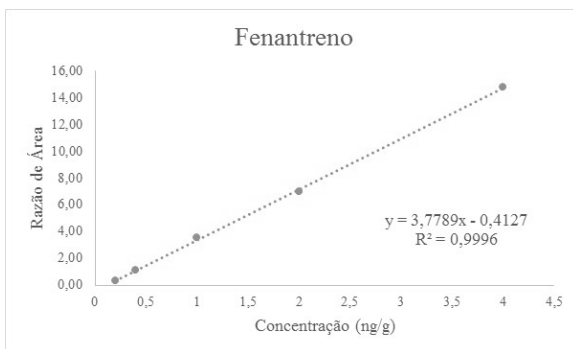
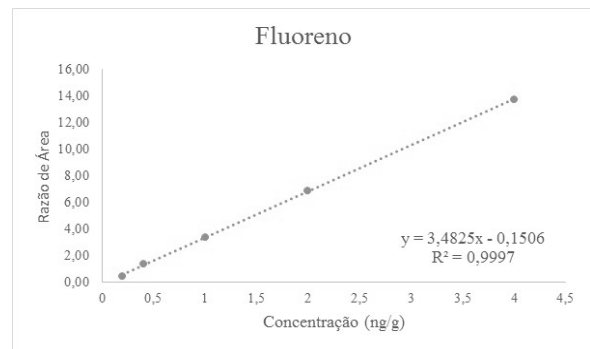
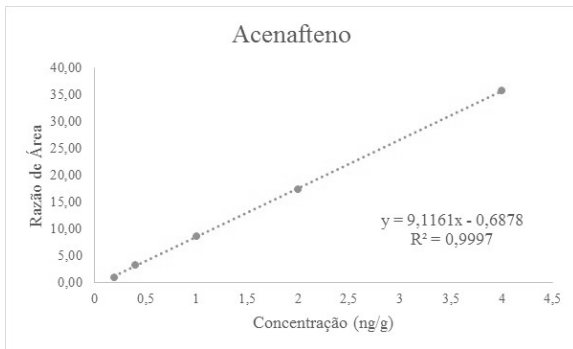
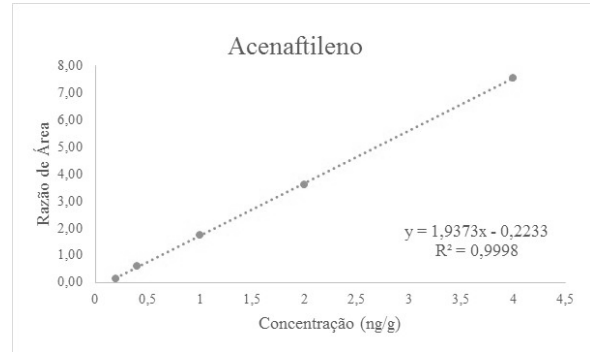
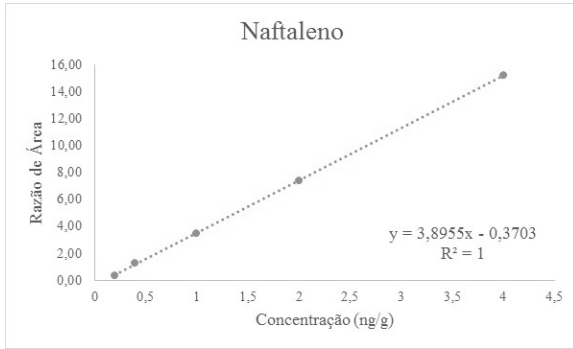
300 µL de água ----- 6 g de Sílica

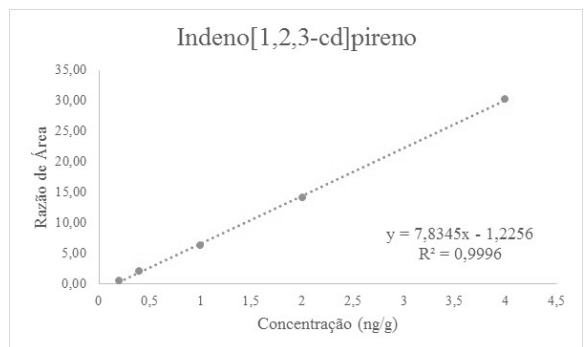
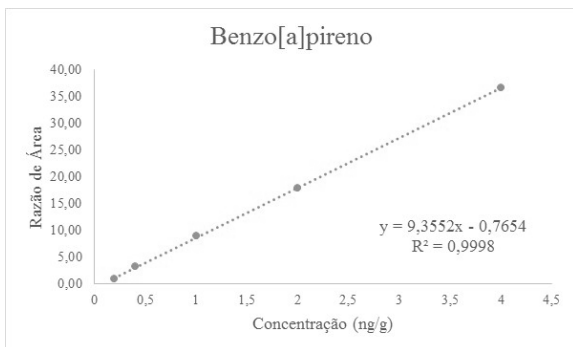
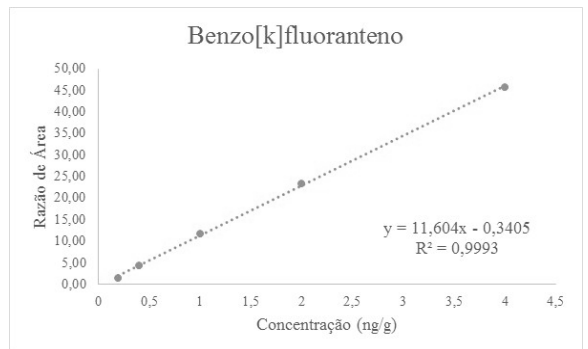
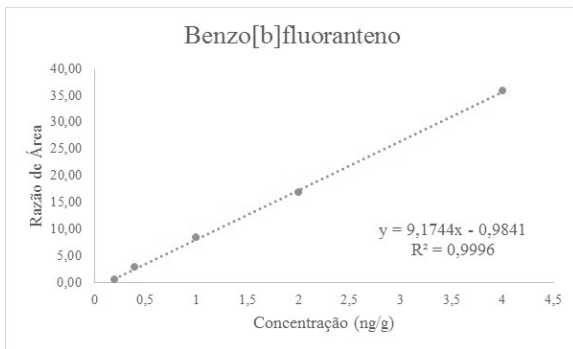
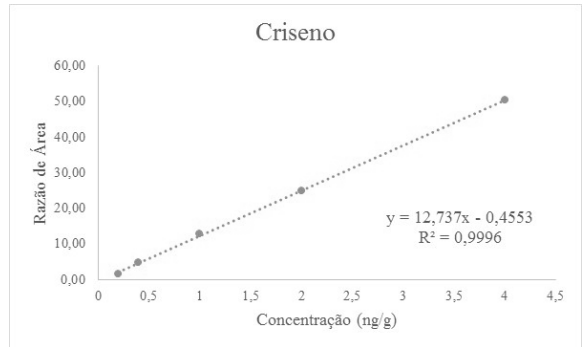
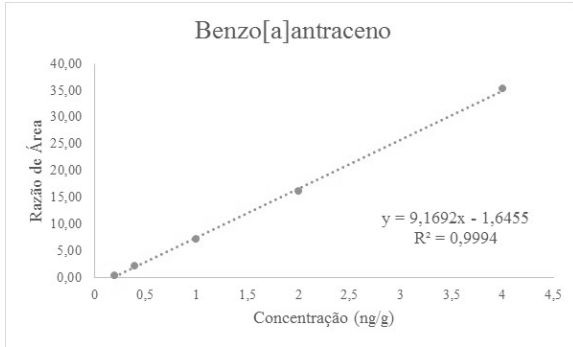
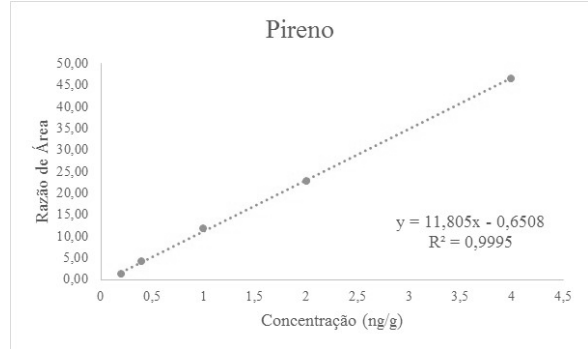
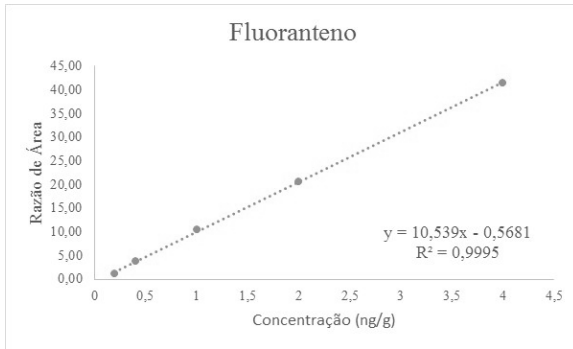
X (µL) ----- 2 x n° de amostras

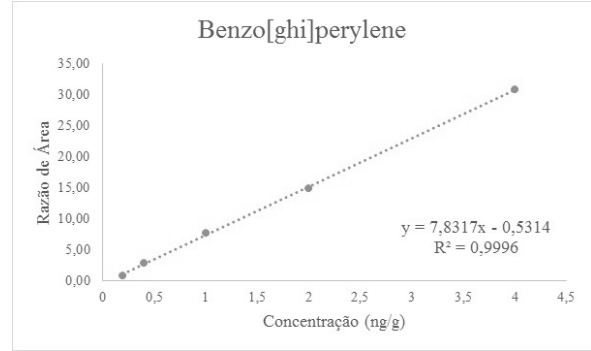
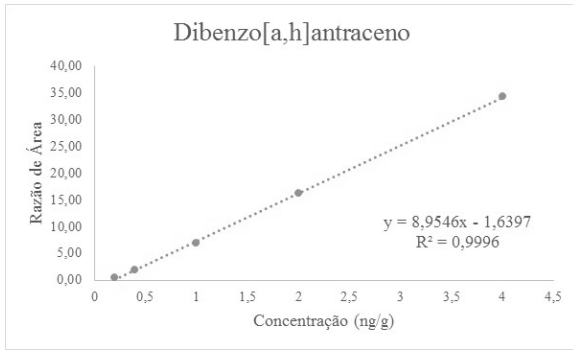
ANEXO B – OS TEMPOS MÉDIOS DE RETENÇÃO (T_R), AS TRANSIÇÕES DE MONITORAMENTO POR REAÇÃO MÚLTIPLA (MRM) E A ENERGIA DE COLISÃO (CE) PARA CADA TRANSIÇÃO

Composto	t _R (min)	Quantificação (m/z)	EC (V)	Qualificação 1 (m/z)	EC (V)	Qualificação 2 (m/z)	EC (V)
<i>Nap-d</i> ₈	7,365	136 → 108	18	136 → 134	18	136 → 84	18
<i>Nap</i>	7,390	128 → 102	18	128 → 78	18	128 → 76	24
<i>Acy</i>	9,890	152 → 126	24	152 → 150	27	152 → 102	24
<i>Ace-d</i> ₁₀	10,150	162 → 160	18	162 → 158	24	162 → 134	24
<i>Ace</i>	10,210	153 → 151	24	153 → 127	24	153 → 77	30
<i>Flo</i>	11,225	165 → 163	30	165 → 115	24	165 → 139	24
<i>Phe-d</i> ₁₀	13,235	188 → 160	24	188 → 158	30	188 → 186	18
<i>Phe</i>	13,290	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 150	42
<i>Ant</i>	13,405	178 → 152	18	178 → 176	24	178 → 128	24
<i>Flt</i>	16,320	202 → 200	30	202 → 152	30	202 → 176	30
<i>Pyr</i>	16,990	202 → 200	30	202 → 151	39	202 → 175	39
<i>p-Terp-d</i> ₁₄	17,585	244 → 240	30	244 → 242	18	244 → 226	18
<i>BaA</i>	20,940	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
<i>Chr-d</i> ₁₂	20,950	240 → 236	30	240 → 238	18	240 → 212	30
<i>Chr</i>	21,035	228 → 226	30	228 → 202	24	228 → 224	45
<i>BbF</i>	23,890	252 → 250	30	252 → 249	45	252 → 226	30
<i>BkF</i>	23,955	252 → 250	30	252 → 249	42	252 → 226	30
<i>BaP</i>	24,685	252 → 250	30	252 → 226	30	252 → 249	45
<i>IcdP</i>	27,955	276 → 274	30	276 → 273	45	276 → 250	30
<i>DahA</i>	28,055	278 → 276	30	278 → 274	45	278 → 252	30
<i>BghiP</i>	28,875	276 → 274	42	276 → 272	45	276 → 248	45

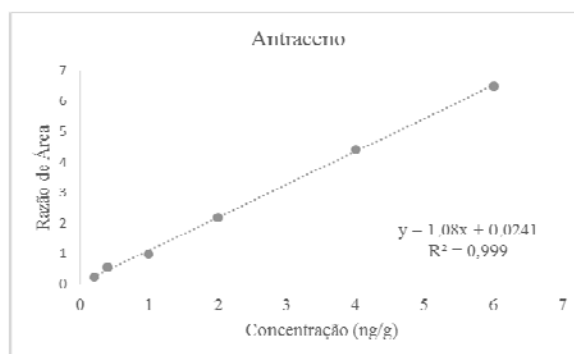
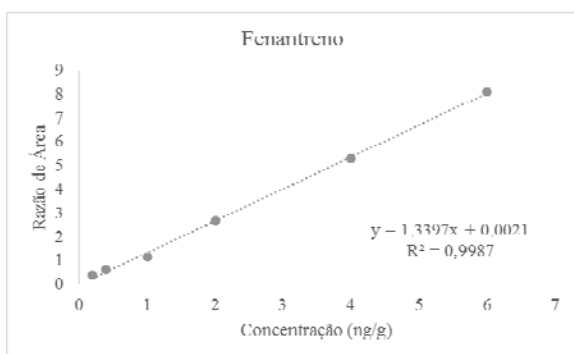
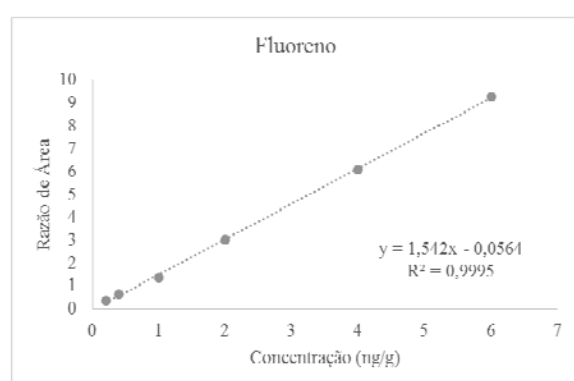
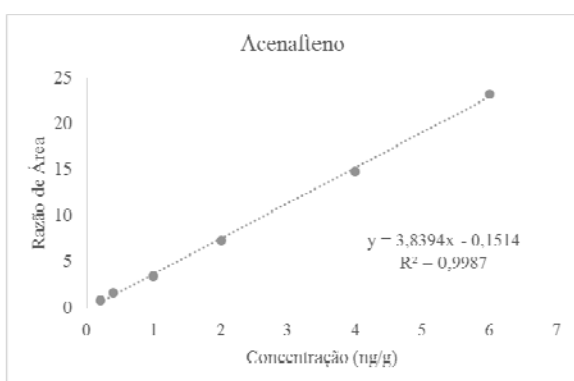
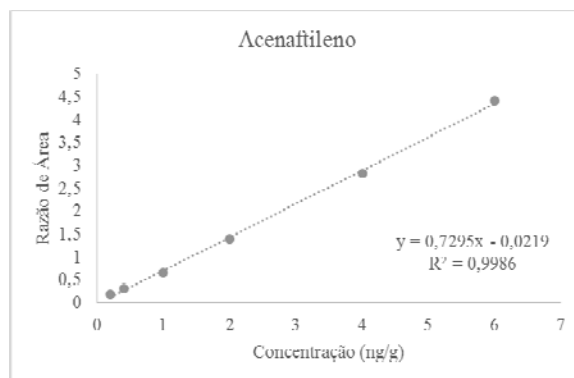
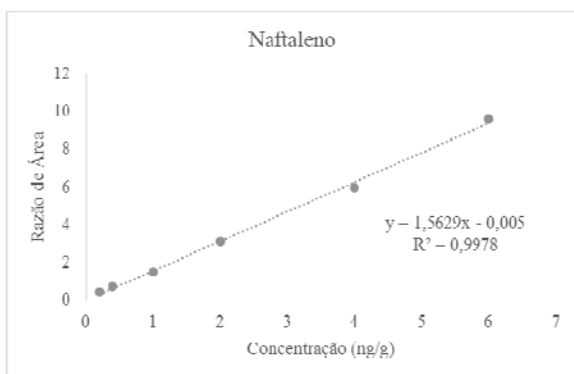
ANEXO C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DA REGIÃO DAS ILHAS EM BELÉM (PA)

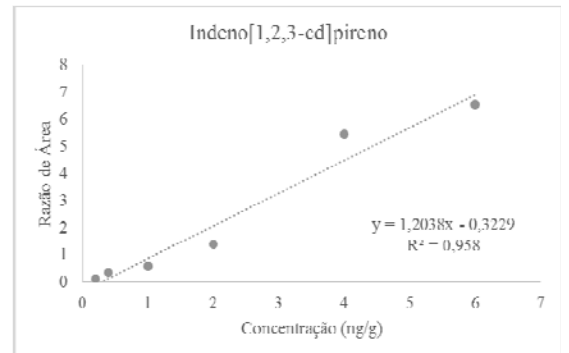
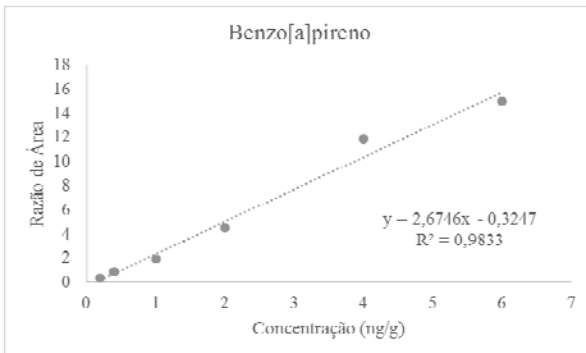
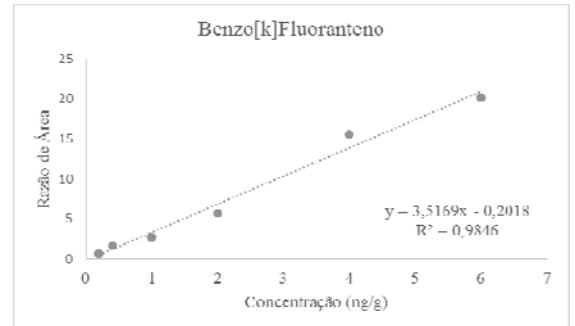
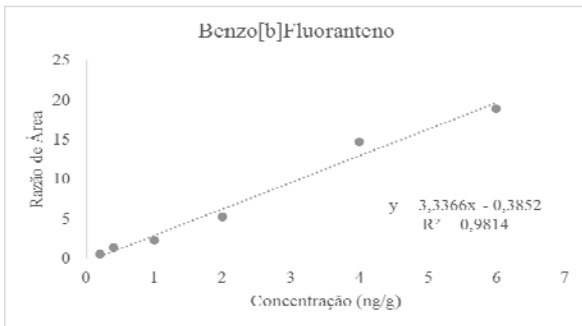
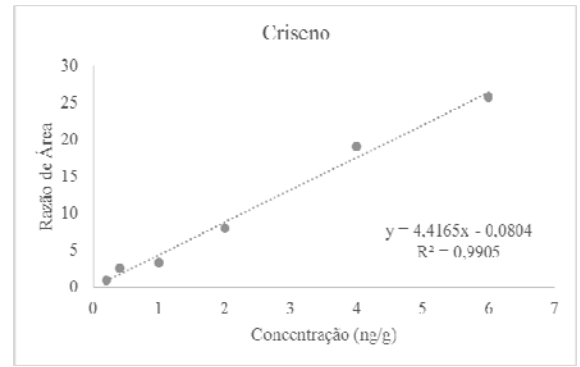
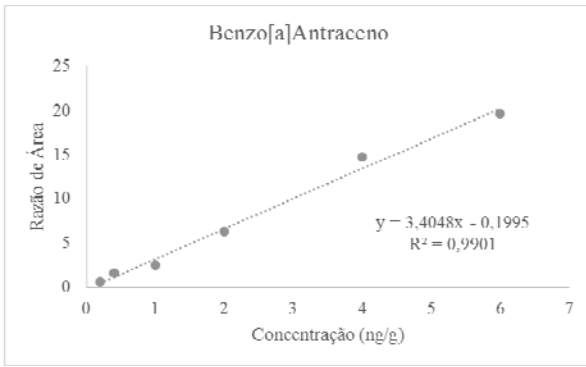
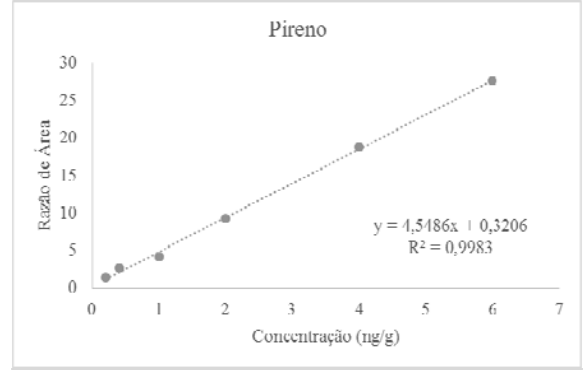
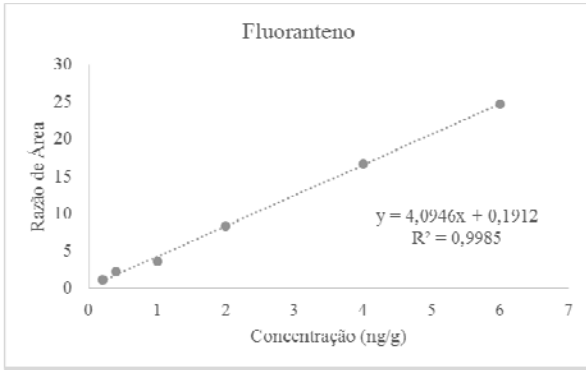


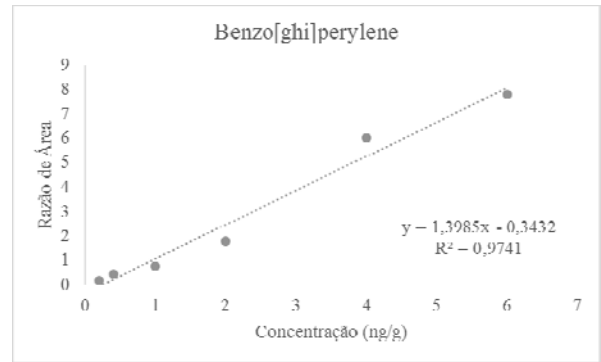
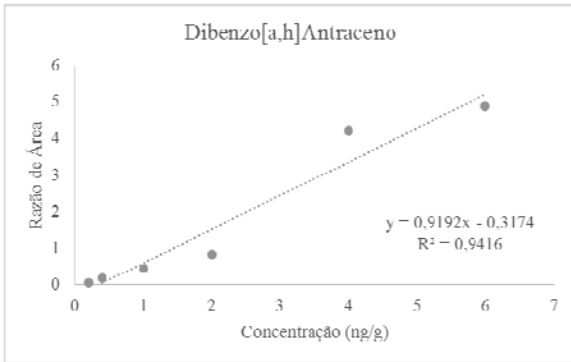




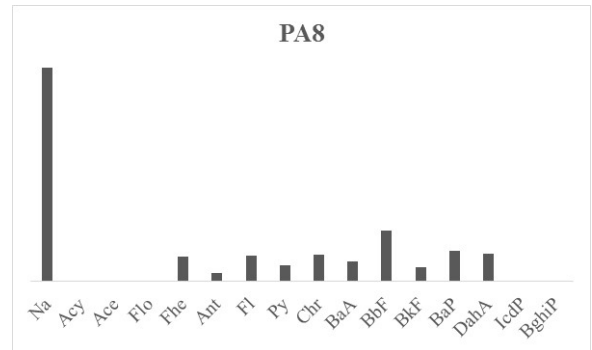
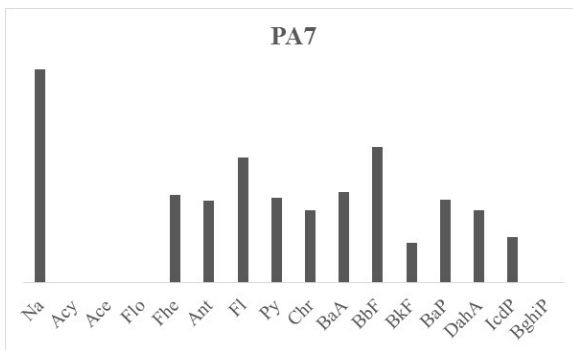
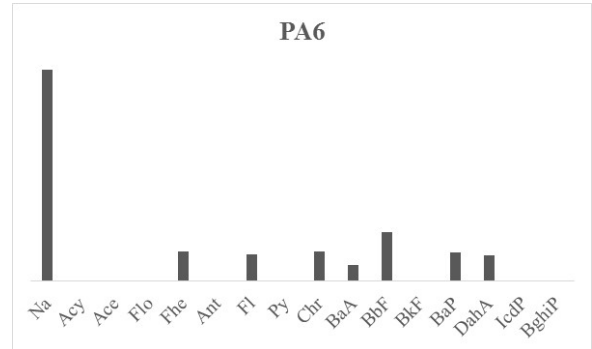
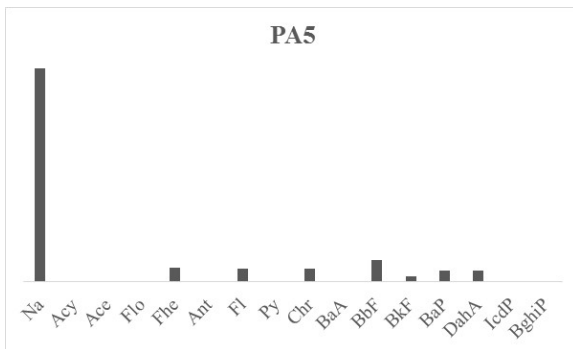
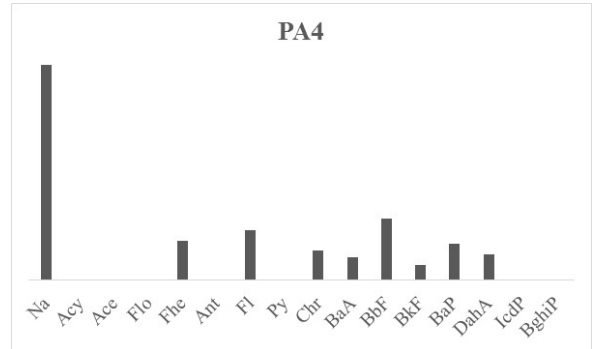
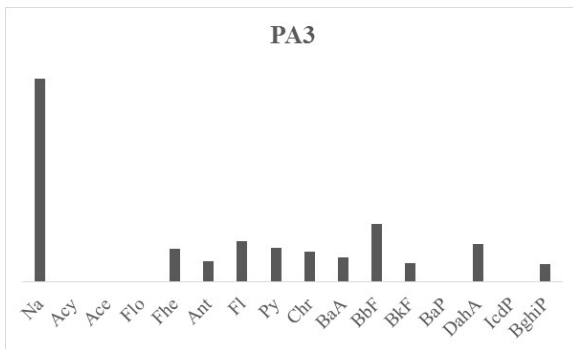
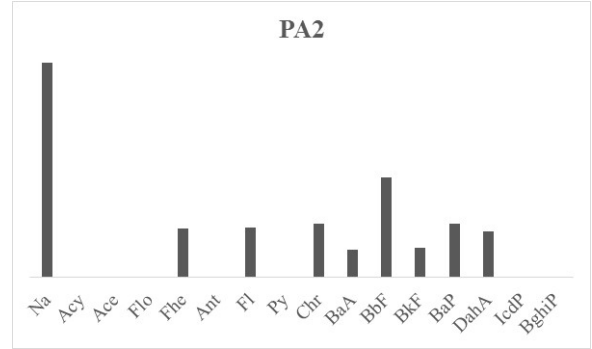
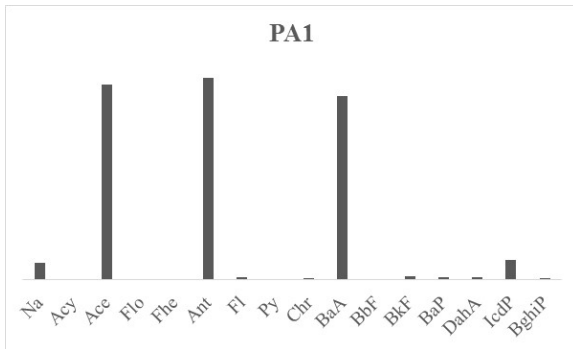
ANEXO D- CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MACAPÁ E SANTANA (AP)

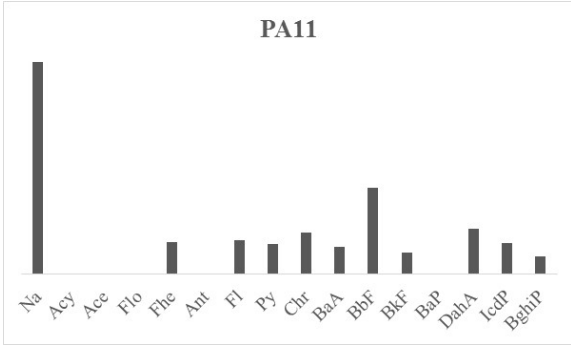
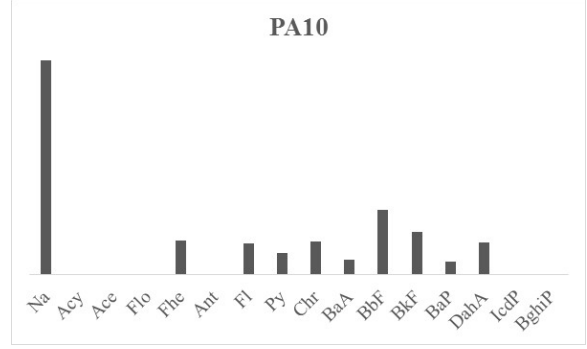
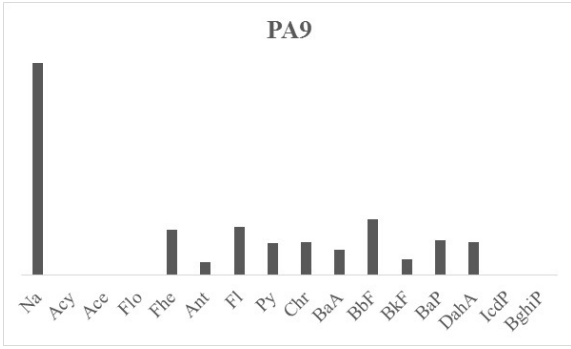






ANEXO E – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA REGIÃO DAS ILHAS EM BELÉM (PA) SOB A FORMA DE GRÁFICO DE BARRAS

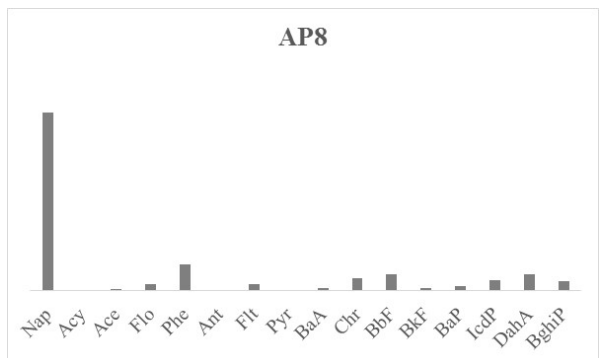
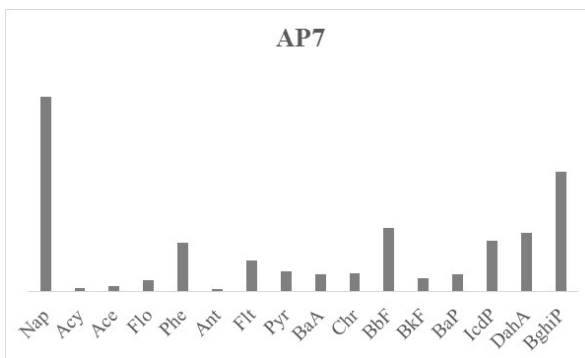
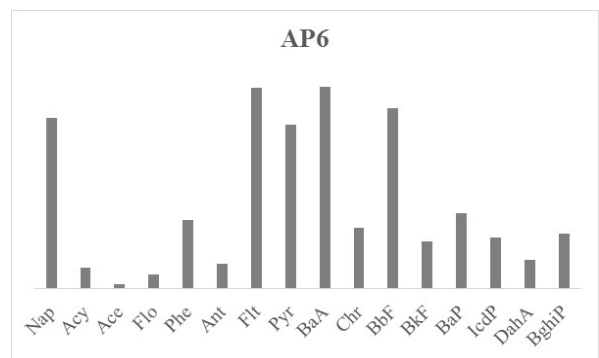
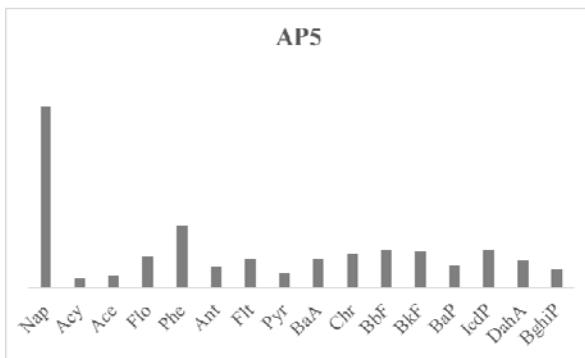
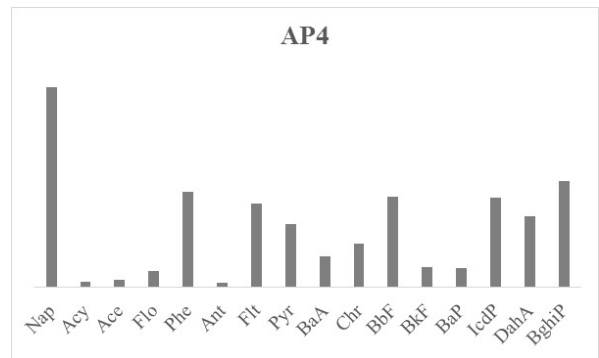
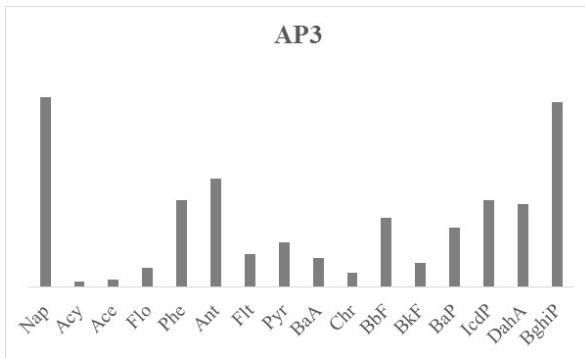
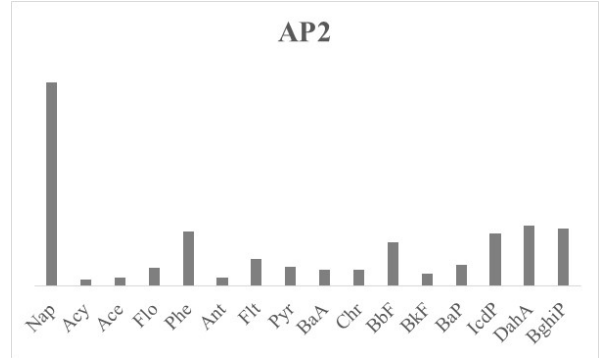
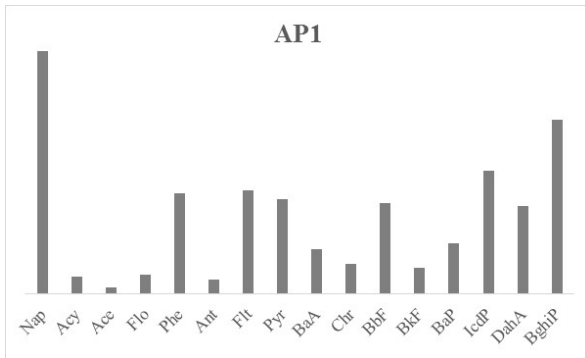


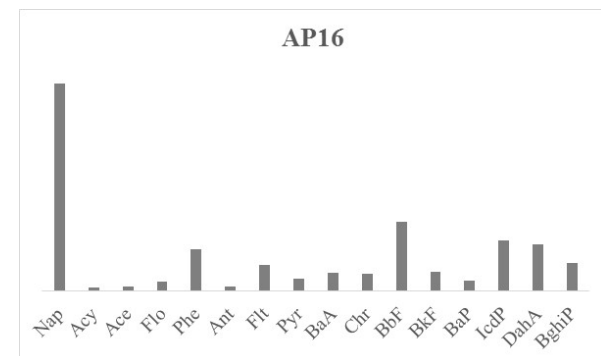
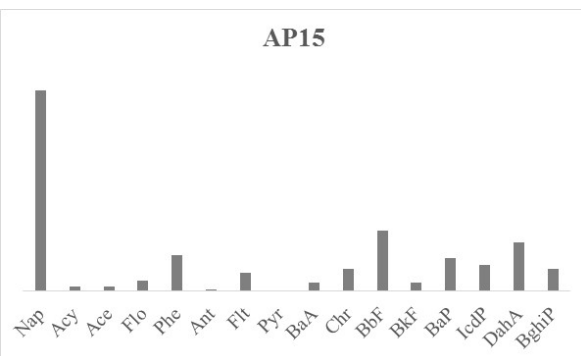
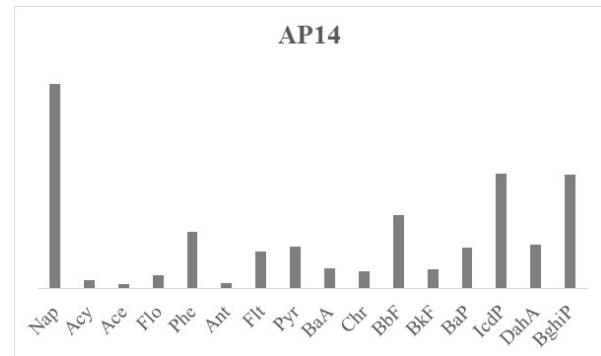
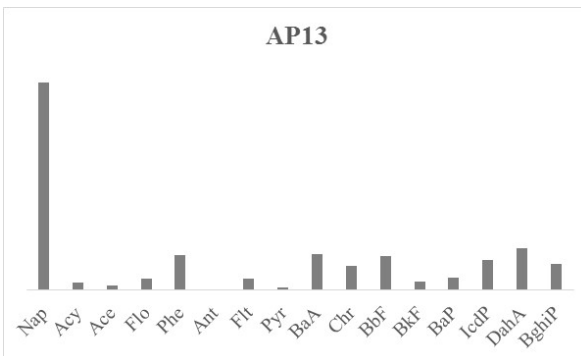
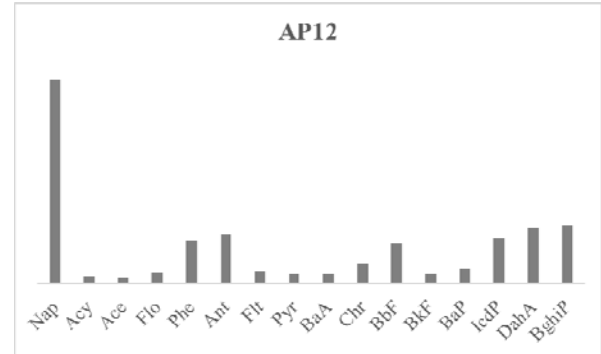
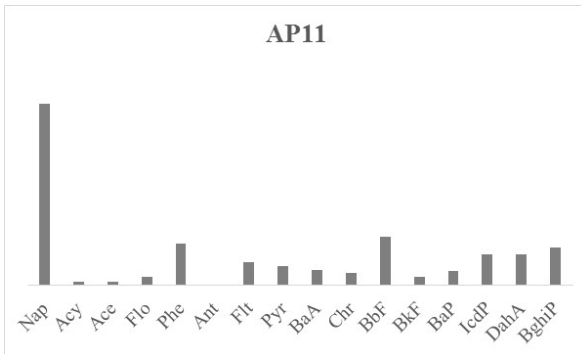
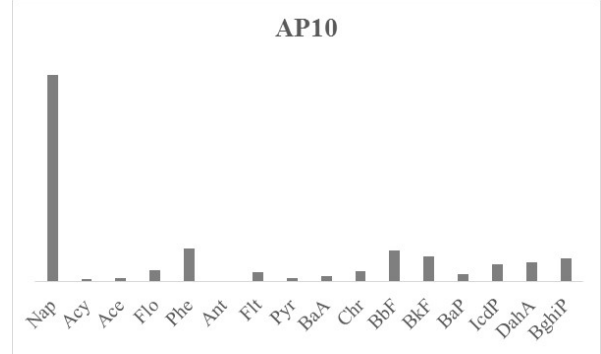
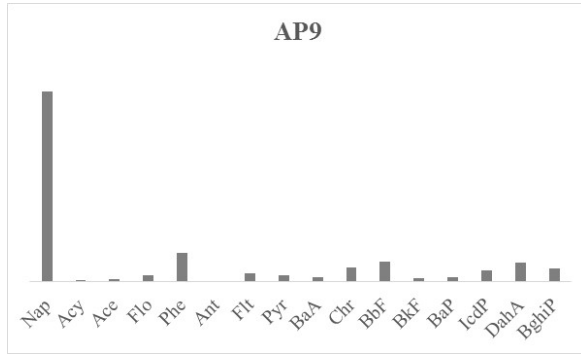


ANEXO F – CONCENTRAÇÃO DOS HPA (EM NG G⁻¹) E CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DA REGIÃO DAS ILHAS DA BAÍA DE GUAJARÁ E RIO GUAMÁ.

HPA	Nº de anéis	Pontos de amostragem										
		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7	PA8	PA9	PA10	PA11
Nap	2	10,41	5,13	9,57	8,35	16,27	7,86	5,41	9,98	7,29	7,04	8,06
Acy	3	0,67	0,63	0,58	0,60	0,58	0,60	0,66	0,68	0,58	0,65	0,73
Ace	3	0,51	0,38	0,53	0,46	0,46	0,44	0,45	0,47	0,51	0,45	0,49
Flo	3	0,48	0,41	0,41	0,40	0,36	0,37	0,40	0,38	0,40	0,34	0,40
Phe	3	1,68	1,12	1,53	1,46	1,07	1,09	2,05	1,17	1,50	1,10	1,20
Ant	3	0,57	0,43	0,97	0,47	0,40	0,39	1,94	0,37	0,43	0,39	0,55
Flt	4	1,46	1,15	1,87	1,88	0,99	0,99	2,95	1,20	1,60	1,00	1,27
Pyr	4	1,51	0,59	1,57	0,54	0,41	0,63	2,00	0,76	1,04	0,69	1,12
BaA	4	1,27	1,24	1,42	1,10	0,97	1,07	1,71	1,23	1,08	1,09	1,58
Chr	4	0,68	0,65	1,14	0,86	0,46	0,57	2,13	0,92	0,83	0,48	1,04
BbF	5	2,25	2,33	2,69	2,29	1,62	1,80	3,18	2,39	1,85	2,11	3,25
BkF	5	1,52	0,69	0,86	0,58	0,39	0,46	0,93	0,66	0,53	1,39	0,83
BaP	5	1,43	1,24	1,74	1,36	0,88	1,03	1,96	1,41	1,15	0,42	2,03
InP	6	1,34	1,07	1,76	0,97	0,87	0,93	1,71	1,31	1,08	1,03	1,71
DahA	5	1,11	1,15	1,40	1,12	1,01	0,98	1,08	1,07	1,13	1,04	1,18
BghiP	6	0,59	0,37	0,82	0,37	0,35	0,36	0,45	0,40	0,36	0,39	0,66
LMW	2-3	14,34	8,10	13,59	11,74	19,14	10,75	10,91	13,05	10,70	9,97	11,43
HMW	4-6	13,17	10,47	15,27	11,07	7,95	8,82	18,10	11,35	10,66	9,64	14,67
ΣHPA	-	27,5	18,6	28,9	22,8	27,1	19,6	29,0	24,4	21,4	19,6	26,1
%Areia		9,0	27,2	9,4	21,2	26,6	10,1	18,9	9,3	25,3	11,3	15,2
%Finos		91,0	72,8	90,6	78,8	73,4	89,9	81,1	90,7	74,7	88,7	84,8
%MO		16,1	5,1	15,5	7,5	5,5	14,0	6,5	5,0	15,5	5,0	13,5

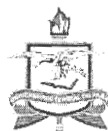
ANEXO G – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DE MACAPÁ E SANTANA (AP) SOB A FORMA DE GRÁFICO DE BARRAS





ANEXO H - CONCENTRAÇÃO DOS HPA (EM NG G⁻¹) E CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS DE MACAPÁ E SANTANA (AP).

HPA	Nº de anéis	Pontos de amostragem															
		AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8	AP9	AP10	AP11	AP12	AP13	AP14	AP15	AP16
Nap	2	16,15	7,49	7,85	11,06	6,70	19,81	10,69	24,41	26,42	18,91	20,92	8,46	11,33	14,92	12,86	17,09
Acy	3	1,13	0,23	0,23	0,32	0,34	2,42	0,23	ND	0,23	0,24	0,45	0,28	0,37	0,64	0,24	0,26
Ace	3	0,46	0,29	0,32	0,41	0,43	0,57	0,31	0,31	0,33	0,37	0,35	0,26	0,24	0,34	0,26	0,31
Flo	3	1,32	0,65	0,80	0,90	1,15	1,71	0,64	0,96	0,94	1,06	0,96	0,51	0,58	0,95	0,66	0,78
Phe	3	6,70	2,01	3,59	5,26	2,30	7,95	2,70	3,68	4,06	3,02	4,75	1,81	1,87	4,11	2,29	3,43
Ant	3	0,96	0,30	4,50	0,26	0,75	2,86	ND	ND	ND	ND	ND	2,08	ND	0,41	ND	0,33
Flt	4	6,91	0,99	1,37	4,66	1,09	23,32	1,70	0,95	1,18	0,90	2,61	0,56	0,62	2,70	1,12	2,09
Pyr	4	6,31	0,69	1,86	3,48	0,52	18,99	1,14	ND	0,93	0,31	2,19	0,42	ND	3,05	ND	1,02
BaA	4	2,96	0,60	1,22	1,74	1,06	23,33	0,99	0,37	0,65	0,51	1,71	0,45	1,93	1,51	0,52	1,51
Chr	4	2,00	0,60	0,60	2,42	1,27	7,05	1,01	1,67	2,00	0,96	1,45	0,84	1,31	1,23	1,43	1,39
BbF	5	6,06	1,59	2,87	5,03	1,37	20,86	3,53	2,32	2,83	2,90	5,55	1,67	1,85	5,34	3,88	5,67
BkF	5	1,78	0,44	1,02	1,15	1,36	5,53	0,74	0,37	0,48	2,34	1,00	0,42	0,44	1,37	0,50	1,54
BaP	5	3,35	0,76	2,46	1,07	0,81	8,81	0,96	0,65	0,65	0,68	1,64	0,66	0,66	2,96	2,11	0,81
IcdP	6	8,24	1,94	3,59	4,96	1,39	5,93	2,78	1,46	1,66	1,59	3,50	1,90	1,65	8,40	1,66	4,12
DahA	5	5,87	2,22	3,44	3,92	1,02	3,33	3,25	2,26	2,72	1,82	3,57	2,34	2,28	3,20	3,12	3,84
BghiP	6	11,58	2,11	7,64	5,86	0,67	6,44	6,58	1,29	1,93	2,12	4,30	2,41	1,43	8,32	1,39	2,30
LMW	2-3	26,71	10,97	17,29	18,21	11,67	35,32	14,70	29,53	32,15	23,62	27,44	13,41	14,40	21,37	16,39	22,20
HMW	4-6	55,06	11,96	26,08	34,30	10,56	123,58	22,67	11,34	15,02	14,12	27,51	11,68	12,29	38,09	15,74	24,29
ΣHPA	-	81,77	22,92	43,37	52,50	22,23	158,90	37,38	40,87	47,17	37,74	54,95	25,08	26,69	59,45	32,13	46,49
%Areia		36,92	49,26	51,61	15,51	39,96	27,96	16,79	14,66	13,50	21,21	71,64	66,83	47,47	52,19	32,29	38,35
%Finos		62,95	50,74	48,39	84,49	60,96	72,04	83,21	85,34	86,50	78,79	28,36	33,17	52,53	47,81	67,71	61,65
%MO		2,67	2,22	2,72	10,45	1,75	5,25	4,90	3,95	6,42	5,25	5,73	2,33	3,40	4,80	3,90	3,50



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA



PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS RODRIGUES** orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA), composta pelos professores doutores Morgana Frena (UFSC), Lílian Lund Amado (UFPA), Sílvia Keiko Kawakami (UFPA), e Marcelo de Oliveira Lima (IEC), após apresentação da sua tese intitulada “**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE SISTEMAS AQUÁTICOS AMAZÔNICOS (ESTADOS DO PARÁ E AMAPÁ)**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de cinco artigos, sendo dois já publicados em revistas nacionais e três submetidos a periódicos de impacto internacional. Dessa forma, todos os artigos atendem às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado com distinção.

Belém, 13 de abril de 2018.

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)

Prof.ª Dr.ª Morgana Frena (UFSC)

Prof.ª Dr.ª Lílian Lund Amado (UFPA)

Prof.ª Dr.ª Sílvia Keiko Kawakami (UFPA)

Prof. Dr. Marcelo de Oliveira Lima (IEC)