



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DAVID FARIAS LOCKWOOD

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO
RECÔNCAVO BAIANO:
EXPOSIÇÃO AMBIENTAL E RISCO DE CÂNCER EM HUMANOS

Salvador
2019

DAVID FARIAS LOCKWOOD

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO
RECÔNCAVO BAIANO:
EXPOSIÇÃO AMBIENTAL E RISCO DE CÂNCER EM HUMANOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tania Mascarenhas Tavares

Salvador

2019

FOLHA APROVAÇÃO

Tese de doutorado defendida por David Farias Lockwood e aprovada em ## de XXXXX de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Vânia Palmeira Campos

(Orientadora – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia)

Prof^a. Dr^a. Tania Mascarenhas Tavares

(Coorientadora – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia)

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Texeira

(Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia)

Prof. Dr. Fernando Martins Carvalho

(Faculdade de Medicina, Universidade Federal da Bahia)

Prof. Dr. Marco Antônio Vasconcelos Rêgo

(Faculdade de Medicina, Universidade Federal da Bahia)

Prof. Dr. Severino Soares Agra Filho

(Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia)

Salvador

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente à(o)(s):

Minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Tania Tavares e Prof^a. Dr^a. Vânia Campos pela orientação, confiança e viabilização do meu doutorado.

Prof. Dr. Fernando Carvalho pela disponibilização do software Oracle Crystal Ball.

Prof^a. Dr^a. Adelaide Nardocci pela disponibilização da tese, a orientação na alimentação do software Oracle Crystal Ball e a revisão com sugestões edificantes.

Banca examinadora pelas suas críticas construtivas que acrescentou muito à qualidade da tese.

Jorge Bispo dos Santos, que me auxiliou nos trabalhos de laboratório e campo.

Prof. Dr. Sérgio Oliva e minha prima que atuaram como meus procuradores durante os períodos de doença, cirurgia e recuperação.

Dalva Débora Fér e Rosemeire Gomes da Silva pelo seu apoio emocional e atenção.

Minhas primas Tatiana, Patrícia e Suzete pelo apoio moral e médico.

CNPq que custeou minhas idas ao campo pelo projeto universal da coorientadora: Qualidade ambiental e risco à saúde de corrente da exposição dos residentes de área de produção de óleo e gás no Recôncavo da Bahia, Brasil.

FAPESB pela bolsa de doutorado.

RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes geralmente emitidos por processos de combustão. Atividades petrolíferas e industriais são uma das fontes principais de HPAs por lançamentos no meio ambiente via emissões atmosféricas, efluentes líquidos, derramamentos e resíduos sólidos. A principal preocupação em relação à saúde é o câncer. O objetivo deste estudo foi avaliar o incremento do risco de câncer durante o tempo de vida devido à exposição a HPAs no material particulado do ar ambiente, água de beber e moluscos comestíveis em diversos pontos de diferentes municípios com atividades industriais do Recôncavo Baiano e região metropolitana de Salvador: Caípe, Candeias, Ilha de Maré, Jabequara e Madre de Deus, São Francisco do Conde, como áreas industriais e de atividades petrolíferas; Baiacu e Saubara, como áreas a jusante das emissões industriais, porém distantes; Salvador, como área urbana; Areembepe e Praia do Forte, como áreas de referência. A metodologia adotada foi uma avaliação probabilística usando o método Monte Carlo por meio do software Oracle Crystal Ball. Os resultados das simulações considerando 70 anos de vida (percentil 95%) mostraram que o maior incremento de risco de câncer durante um tempo de vida (70 anos) se encontra em Caípe com risco de $1,3 \times 10^{-3}$, o que significa entre um a dois casos adicionais de câncer numa população de mil pessoas, valor acima do tolerável; Ilha de Maré com risco de $9,4 \times 10^{-4}$, São Francisco do Conde com risco de $3,0 \times 10^{-4}$ e Madre de Deus com risco de $1,6 \times 10^{-4}$, todos valores acima dos máximos aceitos. Nessas localidades, quase todo o risco é associado ao consumo de moluscos locais. Dos municípios para os quais não existem dados de consumo de moluscos, Candeias apresentou o maior incremento de risco de câncer, $5,2 \times 10^{-5}$, associado à alta concentração de HPAs no material particulado atmosférico. Dentro da faixa aceita para incremento de risco de câncer encontram-se Jabequara ($6,5 \times 10^{-6}$), Saubara ($1,5 \times 10^{-6}$), Baiacu ($7,2 \times 10^{-7}$), Salvador ($4,9 \times 10^{-7}$), Praia do Forte ($2,3 \times 10^{-6}$) e Areembepe ($7,8 \times 10^{-9}$). As estimativas de incremento do risco de câncer associadas à exposição a HPAs para as populações consumidoras de mariscos situadas no norte e nordeste da baía de Todos os Santos requerem a atenção das agências de saúde e meio ambiente

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are pollutants that are usually emitted by combustion processes. Petroleum-related and industrial activities are main sources of environmental emissions of PAHs via atmospheric emissions, liquid effluent, spills and solid waste. The main health concern is cancer. The goal of this study was to assess the incremental lifetime cancer risk due to PAH exposure from ambient airborne particulate matter, drinking water and edible mollusks at different locations of various cities with industrial activity in the Recôncavo Baiano and the Salvador metropolitan area:

Caípe, Candeias, Ilha de Maré, Jabequara and Madre de Deus and São Francisco do Conde as industrial regions with petroleum operations; Baiacu and Saubara, areas downwind from industrial emissions, although relatively far; Salvador, an urban area; Arembepe and Praia do Forte as reference areas. The methodology used was a probabilistic assessment using the Monte Carlo method via the software Oracle Crystal Ball. The results of the simulations for a 70-year lifetime (95th percentile) showed a higher incremental lifetime cancer risk in Caípe with a risk of $1,3 \times 10^{-3}$, which corresponds to between one and two additional individuals with cancer in a population of 1,000, an unacceptably high risk; Ilha de Maré with a risk of $9,4 \times 10^{-4}$, São Francisco do Conde with a risk of $3,0 \times 10^{-4}$ and Madre de Deus with a risk of $1,6 \times 10^{-4}$, all values above the maximum acceptable. At these locations, the risk is associated to the consumption of mollusks from the local area. For the cities where mollusk data was not collected, Candeias had the highest incremental lifetime cancer risk, $5,2 \times 10^{-5}$, associated to the high concentration of PAHs in the airborne particulate matter. Acceptable incremental cancer risks were found in Jabequara ($6,5 \times 10^{-6}$), Saubara ($1,5 \times 10^{-6}$) Baiacu ($7,2 \times 10^{-7}$), Salvador ($4,9 \times 10^{-7}$), Praia do Forte ($2,3 \times 10^{-6}$) and Arembepe ($7,8 \times 10^{-9}$). The estimates for incremental cancer risk associated to PAH exposure for the mollusk-consuming populations to the north and the northeast of the All Saints Bay call for the attention of health and environmental regulatory agencies.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivo geral	5
2.2	Objetivos específicos	5
3	REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) no meio ambiente	6
3.2	Propriedades químicas dos HPAs	7
3.3	Fontes de HPAs	9
3.3.1	Fontes em geral	9
3.3.2	Atividades petrolíferas	10
3.4	Partição gás-partícula	11
3.5	Reações químicas na atmosfera	13
3.5.1	Fase gasosa	13
3.5.2	Reações heterogêneas	15
3.5.3	Fotoquímicas de HPAs	16
3.6	Transporte e destino de HPAs	16
3.6.1	Deposição seca e úmida	16
3.6.2	HPAs no solo e sedimento	18
3.6.3	Bioacumulação de HPAs no meio ambiente	20
3.7	Risco à saúde	21
3.7.1	Formas de exposição: Inalação, ingestão, e exposição dérmica	21
3.7.1.1	HPAs no ar	21
3.7.1.2	HPAs nos alimentos	24
3.7.1.3	HPAs na água de beber	26
3.7.2	Câncer	27
3.7.3	Outros efeitos na Saúde	27
3.7.4	Padrões internacionais de HPAs no Ar	28
3.7.5	Gás vs. partícula	32

3.7.6	Métodos de Avaliação de Risco à Saúde	32
3.7.6.1	Relação dose-resposta	32
3.7.6.2	Estimativa de Risco a Câncer por Inalação de HPAs	33
3.7.6.3	Avaliação Probabilística	34
3.7.6.3.1	Variabilidade e Incerteza	35
3.7.6.3.2	Interdependência de variáveis	35
3.7.6.3.3	Distribuição de probabilidade de parâmetros de entrada	36
3.7.6.3.4	Simulação Monte Carlo	36
3.7.6.3.5	Crystal Ball da Oracle	37
4	MÉTODO	38
4.1	Caracterização da área estudada	38
4.2	Desenho do estudo de risco	42
4.3	Descrição das localizações estudadas e dos dados existentes	46
4.3.1	Cidade do Salvador, Largo de Roma	46
4.3.2	Candeias	50
4.3.3	Madre de Deus	53
4.3.4	Arembepe	56
4.3.5	São Francisco do Conde	57
4.3.6	Ilha de Maré	59
4.3.7	Caípe	61
4.3.8	Jabequara	63
4.3.9	Saubara	65
4.3.10	Baiacu	66
4.3.11	Praia do Forte	67
4.4	Avaliação probabilística	69
4.5	Variáveis de entrada	74
4.5.1	Dados Populacionais	74
4.5.2	Dados de Inalação	75
4.5.3	Dados de Ingestão de Água	78
4.5.4	Dados de Ingestão de Moluscos	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83

5.1	Incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de cada localidade estudada	83
5.1.1	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de cada localidade estudada	83
5.1.1.1	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Caípe	84
5.1.1.2	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Ilha de Maré	92
5.1.1.3	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Madre de Deus	97
5.1.1.4	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de São Francisco do Conde	104
5.1.1.5	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) da cidade de Candeias	114
5.1.1.6	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Jabequara	118
5.1.1.7	Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Saubara	120
5.1.1.8	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Baiacu	122
5.1.1.9	Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Salvador	124
5.1.1.10	Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Praia do Forte	129
5.1.1.11	Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de (IRCT) de Arembepe	131
5.2	Considerações sobre as faixas de idade de exposição a HPAs e o IRCT	133
5.3	Considerações sobre as limitações, variabilidade e incertezas deste estudo	135
5.4	Comparação do incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de todas as localidades estudadas	139

5.5	Distribuição geográfica do incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de todas as localidades estudadas	143
6	CONCLUSÃO	149
7	RECOMENDAÇÕES	151
8	REFERÊNCIAS	153
	ANEXOS	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reações de acenafteno e acenaftileno com OH	14
Figura 2	Mecanismos potenciais para reação de naftaleno com NO ₃	15
Figura 3	Variação da eficiência de remoção de naftaleno por uma gota de neblina de acordo com o diâmetro da gota.	18
Figura 4	Diagrama do trato respiratório humano	21
Figura 5	Variação da deposição de partículas nas regiões naso-oro-faríngeo-laríngeo, pulmonar, e traqueobrônquica de acordo com o tamanho da partícula.	22
Figura 6	Absorção como função de lipofilicidade	23
Figura 7	Imagem aérea do Recôncavo da Bahia e do litoral norte, Bahia, Brasil	39
Figura 8	Mapa da divisão político-administrativa do Recôncavo da Bahia, Brasil	41
Figura 9	Mapa com as localizações das populações para as quais o risco probabilístico de incremento do número de cânceres (70 anos) foi estimada	45
Figura 10	Contorno da cidade do Salvador, Bahia, Brasil	47
Figura 11	Foto da cidade do Salvador, mostrando a ocupação urbana de parte da falha de Salvador (Cidade Alta e Cidade Baixa)	47
Figura 12	Região Metropolitana de Salvador: nível de desenvolvimento regional	48
Figura 13	Foto aérea de Salvador com direção dos ventos predominantes e localização do Largo de Roma	49
Figura 14	Vista aérea da cidade de Candeias, com inúmeras plantas de produção à direita e a refinaria de Mataripe (RLAM) no canto esquerdo	51
Figura 15	Vista aérea dos bairros de Candeias, mostrando Malemba onde foram tomadas as amostras para HPAs	52
Figura 16	Visão geral da cidade de Candeias, Bahia	53

Figura 17	Foto aérea da Cidade de Madre de Deus, com o terminal aquaviário a sudoeste da cidade e demais instalações da indústria de petróleo ao norte e leste da cidade e o local de amostragem de material particulado atmosférico	55
Figura 18	Foto aérea de Arembepé, Bahia, Brasil	56
Figura 19	– Foto aérea de São Francisco do Conde (SFC) em relação à RLAM (Mataripe), Candeias e parte do CIA, Bahia, Brasil	58
Figura 20	Ilha de Maré, e localização de Bananeiras, onde foram feitas as amostragens	59
Figura 21	Foto aérea de Caípe à margem da BTS, situada ao lado da RLAM	61
Figura 22	Foto de mariscagem em Caípe durante maré baixa	62
Figura 23	Vista aérea de Candeias, onde Jabequara foi marcada	63
Figura 24	Jabequara e sua posição na área de influência da antiga Companhia de Carbonos Coloidais	64
Figura 25	Foto aérea da cidade de Saubara em relação ao antigo campo petróleo de D.João, e alinhada de W-E com a cidade de Madre de Deus, com a vila de Bananeiras, na Ilha de Maré, e com o CIA, na margem oriental da BTS	65
Figura 26	Localização da vila de Baiacu, na Ilha de Itaparica	67
Figura 27	Localização de Praia do Forte, uma das estações tomadas como referência para ar no Recôncavo baiano	68
Figura 28	Foto aérea do farol de Praia do Forte	69
Figura 29	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em Caípe	85
Figura 30	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido à ingestão de moluscos contendo HPAs em Caípe	86
Figura 31	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido à ingestão de papa-fumo contendo HPAs em Caípe	87

Figura 32	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido à ingestão de pé de galinha contendo HPAs em Caípe	87
Figura 33	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido exposição de material particulado atmosférico contendo HPAs em Caípe	88
Figura 34	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido a exposição por consumo de água em Caípe	88
Figura 35	Resultado da análise de sensibilidade para o IRCT, incremento de risco de câncer no tempo de vida, para todos os caminhos de exposição considerados em Caípe	90
Figura 36	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Caípe	91
Figura 37	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) em decorrente da presença de HPAs no material particulado atmosférico, em Caípe	92
Figura 38	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para as vias de exposição a HPAs por inalação do ar e ingestão de alimentos na Ilha de Maré	93
Figura 39	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por ingestão de papa-fumo na Ilha de Maré	93
Figura 40	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs em Ilha de Maré	95
Figura 41	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em	

	inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Ilha de Maré	96
Figura 42	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em Madre de Deus	97
Figura 43	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por ingestão de papa-fumo em Madre de Deus	98
Figura 44	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por inalação de material particulado contendo HPAs em Madre de Deus	99
Figura 45	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), devido a exposição por consumo de água em Madre de Deus	100
Figura 46	Resultado da análise de sensibilidade para o IRCT, incremento de risco de câncer no tempo de vida, para todos os caminhos de exposição considerados em Madre de Deus.	101
Figura 47	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Madre de Deus	102
Figura 48	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) em decorrente da presença de HPAs no material particulado atmosférico, em Madre de Deus	103
Figura 49	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em São Francisco do Conde	105
Figura 50	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT, (ICLR, sigla em	

	inglês)), por ingestão de moluscos em São Francisco do Conde	105
Figura 51	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês)), por ingestão de pé de galinha em São Francisco do Conde	106
Figura 52	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de ostra do mangue em São Francisco do Conde	106
Figura 53	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total -IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de sururu de pedra em São Francisco do Conde	107
Figura 54	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de pé de galinha em São Francisco do Conde	107
Figura 55	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação de material particulado contendo HPAs em São Francisco do Conde	108
Figura 56	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs em São Francisco do Conde	109
Figura 57	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de todos os moluscos contendo HPAs em São Francisco do Conde	110
Figura 58	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em	

	inglês) decorrente do consumo de pé de galinha contendo HPAs em São Francisco do Conde	111
Figura 59	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de ostra de mangue contendo HPAs em São Francisco do Conde	112
Figura 60	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs na cidade de Candeias	114
Figura 61	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na cidade de Candeias	115
Figura 62	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na cidade de Candeias	115
Figura 63	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs na cidade de Candeias	116
Figura 64	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de ar contendo HPAs em Candeias	117
Figura 65	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na localidade de Jabequara	118
Figura 66	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em	

	inglês) decorrente da inalação de ar contendo HPAs em Jabequara	119
Figura 67	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês)), por ingestão de papa-fumo em Saubara	120
Figura 68	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de papa-fumo contendo HPAs em Saubara	121
Figura 69	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês)), por ingestão de papa-fumo em Baiacu	122
Figura 70	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de papa-fumo contendo HPAs em Baiacu	123
Figura 71	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico e água em Salvador (Largo de Roma)	125
Figura 72	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)	125
Figura 73	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por consumo de água em Salvador, Bahia	126
Figura 74	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)	127
Figura 75	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em	

	inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)	128
Figura 76	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar de Praia do Forte	130
Figura 77	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar na faixa de idade de 0 a 2 anos de idade na Praia do Forte	130
Figura 78	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Praia do Forte	131
Figura 79	Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar de Arembepe	132
Figura 80	Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Arembepe	133
Figura 81	Soma dos 8 HPAs carcinogênicos nas diferentes rotas de exposição: ar, moluscos comestíveis e água de beber em diferentes localidades no Recôncavo Baiano	146
Figura 82	Soma dos 8 HPAs carcinogênicos normatizados para BaP eq no ar, moluscos comestíveis e água de beber em diferentes localidades do Recôncavo da Bahia SARIA	147
Figura 83	Incremento do risco de câncer durante o tempo de vida (70 anos) devido à exposição a 8 HPAs em PM ₁₀ , água de beber e moluscos comestíveis em diferentes localidades do Recôncavo Baiano	148

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Estrutura química dos 16 HPAs prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)	8
Quadro 2	Massa molar, solubilidade em água a 25°C, logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), ponto de fusão, pressões de vapor do líquido subresfriado (Pa) a 25°C de HPAs	9
Quadro 3	Concentrações de HPAs medidos nas direções de vento noroeste e sudoeste de uma refinaria de petróleo na Índia	11
Quadro 4	Meia-vidas de antraceno, fluorateno, pireno e criseno em sedimento	20
Quadro 5	Regulamentos e diretrizes estadunidenses para HPAs em ar e água	29
Quadro 6	Unidade de risco de câncer estimada por exposição a BaP ao longo da vida	30
Quadro 7	Resumo de legislação ou diretrizes sobre limites de HPAs no ar ambiente de diversos países europeus	30
Quadro 8	Fatores de toxicidade equivalente (TEF) da USEPA de diferentes HPAs cancerígenos em relação a BaP e classificação de carcinogenicidade	31
Quadro 9	Parâmetros para calcular risco de câncer	34
Quadro 10	Localidades estudadas: população, tipos de dados disponíveis e fontes locais de HPAs	43
Quadro 11	Fatores de Toxicidade Equivalente derivados dos Slope Factors da OEHHA	71
Quadro 12	Fatores de Ajuste por Faixa de Idade	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Entradas para a avaliação probabilística Monte Carlo usando o software Oracle Crystal Ball	72
Tabela 2	Total de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) no Material Particulado Atmosférico e Benzo(a)pireno Equivalentes em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano	75
Tabela 3	Total de Concentrações de HPAs em material particulado atmosférico em diversos locais no mundo	77
Tabela 4	Total de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) na Água de Beber e Benzo(a)pireno Equivalentes em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano	78
Tabela 5	Soma de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nos Moluscos <i>Macoma constricta</i> (pé de galinha), <i>Anomalocardia brasiliana</i> (papa-fumo), <i>Mytella guyanensis</i> (sururu), <i>Brachidontes exustus</i> (sururu de pedra) e <i>Crassostrea rhizophorae</i> (ostra do mangue) em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano	80
Tabela 6	Benzo(a)pireno Equivalentes de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nos Moluscos <i>Macoma constricta</i> (pé de galinha), <i>Anomalocardia brasiliana</i> (papa-fumo), <i>Mytella guyanensis</i> (sururu), <i>Brachidontes exustus</i> (sururu de pedra) e <i>Crassostrea rhizophorae</i> (ostra do mangue) em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano	81
Tabela 7	Concentrações de HPAs em bivalvies no Canadá, Japão e Brasil	82
Tabela 8	Risco de câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs em material particulado atmosférico, água de beber e/ou nos moluscos comestíveis em diversos municípios do Recôncavo baiano e litoral norte de Salvador	134

Tabela 9	Risco de câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs nos moluscos comestíveis em diversos municípios do Recôncavo Baiano	140
Tabela 10	Risco de câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs em material particulado atmosférico em diversos municípios do Recôncavo Baiano e litoral norte de Salvador	141
Tabela 11	Risco de câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs na água de beber em diversos municípios do Recôncavo Baiano	141
Tabela 12	Risco de câncer (média) por faixa de idade devido à exposição de 8 HPAs em moluscos em diversos municípios do Recôncavo Baiano	142
Tabela 13	Risco probabilístico de incremento de casos de câncer por exposição a HPAs no mundo	143

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Coeficiente de Partição Gás-Partícula (K_p) para Adsorção	12
Equação 2	Coeficiente de Partição Gás-Partícula (K_p) para Absorção	12
Equação 3	Parâmetro W_p , a relação entre a concentração de um composto na chuva associada a material particulado (C_{cp}) e a concentração no ar ambiente associada a material particulado (C_{ap})	17
Equação 4	Risco de câncer a uma população por exposição a um determinado HPA por faixa de idade em um determinado intervalo de tempo	33
Equação 5	Cálculo de desvio padrão	70
Equação 6	Cálculo do fator de equivalência tóxica (TEF, sigla em inglês)	70

ANEXOS

ANEXO A	Amostragem de material particulado atmosférico	103
ANEXO B	Protocolo de análise de HPAs das amostras de material particulado atmosférico	104
ANEXO C	Amostragem de moluscos comestíveis	106
ANEXO D	Protocolo de análise de HPAs nas amostras de moluscos comestíveis	107
ANEXO E	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Arembepe, Bahia	111
ANEXO F	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Caípe, Bahia	112
ANEXO G	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Candeias, Bahia	113
ANEXO H	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Ilha da Maré, Bahia	114
ANEXO I	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Jabequara, Bahia	115
ANEXO J	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Madre de Deus, Bahia	116
ANEXO K	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Praia do Forte, Bahia	117
ANEXO L	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Salvador, Bahia	118

ANEXO M	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para São Francisco do Conde, Bahia	119
ANEXO N	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para moluscos comestíveis <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Baiacu	120
ANEXO O	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para moluscos comestíveis <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) e <i>Macoma constricta</i> (pé-de-galinha) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Caípe	121
ANEXO P	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para moluscos comestíveis <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Ilha da Maré	122
ANEXO Q	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para moluscos comestíveis <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Madre de Deus	123
ANEXO R	Benzo(a)pireno equivalentes (BaP _{eq}) para moluscos comestíveis <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Saubara	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH	Conferência Americana de Higienistas Industriais (EUA)
ADAF	um fator de ajuste para uma faixa de idade
AT	o tempo de vida médio (70 anos ou 25.550 dias)
ATSDR	Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (EUA)
B(a)P _{eq}	benzo(a)pireno equivalentes
BW	o peso corporal médio da faixa etária
C	a concentração do HPA em B(a)P _{eq} em mg kg ⁻¹
CF	o fator de conversão de 10 ⁻⁶ kg mg ⁻¹
COD	carbono orgânico dissolvido
DCM	diclorometano
ED	duração de exposição da faixa etária
EEA	Agência Ambiental Europeia
EF	a frequência de exposição (ex. dias por ano) da faixa etária
EUA	Estados Unidos da América
GC/MS/MS	cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas com um detector de massas
HPAs	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
IARC	Agência Internacional de Pesquisa de Câncer
ILCR	o risco de câncer durante um tempo de vida (70 anos)
IR	a taxa de ingestão da faixa etária
MASE	extração com solvente assistida por microondas
NIOSH	Instituto Nacional de Saúde e Seguridade Ocupacional (EUA)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (EUA)
OEHHA	Departamento de Avaliação de Danos à Saúde (Califórnia, EUA)
OSHA	Administração de Seguridade e Saúde Ocupacional (EUA)
SPE	extração em fase sólida
SRM	Matérias de Padrões de Referência
TEF	fatores de equivalência tóxica
TSP	material particulado total em suspensão
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UVA	ultravioleta A

Ace acenafteno
Aci acenaftileno
Ant antraceno
BaA benzo(a)antraceno
BaP benzo(a)pireno
BbF benzo(b)fluoranteno
BbjkF benzo(bjk)fluoranteno
BeP benzo(e)pireno
BghiP benzo(ghi)perileno
BkF benzo(k)fluoranteno
Cri criseno
DahA dibenzo(a,h)antraceno
DbT dibenzotiopeno
Fen fenantreno
Flt flouranteno
IcdP indeno(123-cd)pireno
Naf naftaleno
Per perileno
Pir pireno

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial moderno do Estado da Bahia teve início no quadrante norte e leste das áreas costeiras da baía de Todos os Santos (BTS), parte do denominado Recôncavo Baiano. Já na década dos 40 encontrou-se petróleo pela primeira vez no Brasil, em Lobato, nos subúrbios de Salvador e em 1950 era inaugurada a primeira refinaria da Petrobrás no município de São Francisco do Conde, ao norte da baía. Ao longo dos anos houve um desenvolvimento da cadeia de produção de petróleo, refino, produção de asfalto e outros derivados, com intenso transporte terrestre e marítimo de petróleo e seus derivados, estendendo-se pelos municípios de Madre de Deus e Candeias.

A presença do petróleo, juntamente com incentivos governamentais, impulsionou a criação, nos municípios de Simões Filho e Candeias, situados na costa leste da BTS, do Centro Industrial de Aratu (CIA) no fim da década de 60. Hoje o CIA conta com mais de 140 indústrias multisetoriais envolvendo segmentos químico, metalúrgico, metalomecânico, plástico, eletroeletrônico, de fertilizantes e de minerais não metálicos, entre outros. Posteriormente, a aproximadamente 30 km do CIA na direção leste, foi implantado o Polo Petroquímico, no município de Camaçari, estendendo-se até o município de Dias D'Ávila. O Polo Petroquímico é o maior do hemisfério sul e grande parte do transporte de insumos e produtos utiliza portos instalados na costa leste da BTS.

Salvador, capital do estado, se encontra a menos de 50 km ao sul destes polos industriais. O crescimento industrial alavancou o crescimento urbano de Salvador. No início da década dos sessenta, Salvador contava com 655 mil habitantes e hoje a grande Salvador conta com quase 2,9 milhões. O número de veículos atual registrados é de 866 mil, dos quais 34 mil são de veículos pesados e 131 mil são motos e motonetas.

Inúmeras são as fontes potenciais de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) a serem emitidos por essa intensa atividade industrial e urbana para o meio ambiente, tanto para a atmosfera, principalmente pela combustão incompleta de petróleo nos diversos processos de queima e de produção de energia, como para as águas da baía, quer seja por derramamentos de petróleo com inúmeros registros ao longo dos anos, quer seja via emissão contínua de efluentes industriais e esgotamento urbano. Inúmeros estudos foram realizados em épocas diferentes e em sítios diversos quanto a presença de HPAs no ar. (TAVARES, 1996b; COSTA, 2007; ROCHA et al., 2009, SILVA, 2009; ROCHA et al, 2012,) O sedimento da metade norte da baía de Todos os Santos é lodoso, com alto percentual de silt e argila e, portanto, com grande afinidade por HPAs, entre outras substâncias orgânicas. Diversos estudos comprovaram a presença de valores altos de HPAs nos sedimentos dessa parte da baía. (TAVARES, 1996a; CRA, 2004; SANT'ANNA, 2007; TAVARES, 2008; TAVARES et al., 2014)

HPAs são poluentes persistentes no meio ambiente que acumulam e biomagnificam ao longo da cadeia alimentar. Concentrações altas dessas substâncias vêm sendo registradas nos últimos 30 anos em moluscos comestíveis e, com menos frequência, em crustáceos e peixes. (TAVARES et al, 1988; TAVARES, 1996b; OLIVEIRA, 2003; CRA, 2004; SANT'ANNA, 2007; TAVARES et al., 2014)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são encontrados sempre na forma de mistura de compostos individuais, alguns dos quais são considerados carcinogênicos aos humanos. As vias de exposição humana são aérea, através da respiração, de ingestão, através da água de beber e dos alimentos e através da pele, via contato dérmico. A exposição aérea atinge, sem distinção, todos os residentes, e os níveis exposição aos HPAs vão depender, essencialmente da altura e distância das fontes, da topografia local e das condições meteorológicas, particularmente de chuva e ventos, da ventilação da residência, do modo de vida e dos costumes específicos dos indivíduos. A exposição oral, vai

dependem da origem, tratamento prévio e distribuição da água de beber, e também da dieta alimentar e sua qualidade. Em relação a dieta alimentar, existem estudos e valores máximos permitidos para HPAs apenas para certos alimentos, como azeite doce e carnes embutidas.

Em termos de risco aos humanos por exposição via oral, a zona costeira da BTS apresenta uma situação muito pouco estudada, uma vez que vivem aí comunidades tradicionais de pescadores artesanais e marisqueiras que, independentemente do desenvolvimento urbano e industrial, continuaram garantindo a sua subsistência essencialmente com base na mariscagem e na pesca artesanal, mantendo as mesmas tradições e costumes de vida centenários. Algumas dessas comunidades estão conscientes da presença de poluentes, mas ignoram os riscos envolvidos com a exposição aos poluentes pois são de difícil identificação visual ou odorífera, principalmente os de efeitos a longo prazo, como é o caso dos HPAs e sua associação com câncer.

A hipótese deste trabalho foi que, em algumas ou várias localidades do Recôncavo Baiano, está havendo um incremento no risco probabilístico de novos casos de câncer causado pela presença de HPAs, não apenas devido a exposição pelo ar e água, mas também por moluscos comestíveis consumidos por comunidades de mariscagem. A comprovação ou não desta hipótese permite subsidiar as tomadas de decisão de instituições governamentais responsáveis por serviços de saúde e gestão ambiental, assim como fazer recomendações às empresas responsáveis pela emissão de poluentes e as próprias comunidades afetadas.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos USA, o cálculo do risco de câncer mais indicado para tomada de decisão é o probabilístico, pois permite o cálculo das incertezas, dando oportunidade aos tomadores de decisão de usar um processo mais robusto e transparente que permite maior participação dos *stakeholders* para comentários externos e recomendações.

O método numérico mais comumente utilizado para calcular o risco probabilístico de substâncias cancerígenas é a análise de Monte Carlo, que é uma análise probabilística, e como tal, estima também as incertezas. Por mais que se aumente a precisão do cálculo da probabilidade da ocorrência do evento, no caso câncer, não haverá certeza da ocorrência desse evento, e nem conhecimento do momento em que ocorrerá. No entanto, a análise probabilística e suas incertezas permite que o gestor possa tomar decisões com base na probabilidade e sua avaliação. Em 2005, a Agência Ambiental dos Estados Unidos, USEPA, estabeleceu diretrizes para a avaliação de risco de incremento de câncer em humanos utilizando a análise de Monte Carlo.

Neste trabalho analisamos a probabilidade e incertezas correspondentes ao incremento de câncer devido a exposição a HPAs, utilizando a análise de Monte Carlo e seguindo as diretrizes da USEPA, em onze populações do Recôncavo da Bahia: três delas situadas à jusante na direção de ventos predominantes de áreas industriais e/ou urbanas, duas expostas a consumo de mariscos contaminados, quatro expostas simultaneamente a HPAs presente no ar e pelo consumo de mariscos contaminados e duas populações de referência situadas no litoral norte de Salvador, sem influência industrial, e recebendo diretamente massas de ar proveniente do Atlântico Sul.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi proceder uma avaliação de risco probabilística da exposição integrada de HPAs no ar, água consumida e mariscos contaminados em populações expostas no Recôncavo Baiano.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sistematizar os dados de HPAs na atmosfera, na água e nos moluscos comestíveis existentes no Recôncavo baiano e selecionar as localidades onde há maior exposição à HPAs
- Alimentar o modelo Monte Carlo com os dados sistematizados fazendo simulações do risco probabilístico de incremento de novos casos de câncer para cada localidade estudada
- Interpretar os dados à luz das incertezas e variabilidades assim como das possíveis fontes de cada localidade

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) NO MEIO AMBIENTE

Um grupo de poluentes atmosféricos que tem recebido mais atenção nos últimos anos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). As principais fontes de HPAs atmosféricos são processos de combustão, sendo a queima de combustíveis fósseis a principal fonte antrópica. HPAs estão presentes em carvão, petróleo bruto e gasolina. Usinas de gaseificação de carvão, a produção de coque de alcatrão de carvão e asfalto, a produção de coque e de alumínio, e o craqueamento de petróleo e outras atividades petrolíferas são grandes fontes de HPAs. Fontes naturais de HPAs também são incêndios florestais e atividades vulcânicas. (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016)

HPAs são hidrocarbonetos com estrutura de dois ou mais anéis aromáticos fundidos. A maioria deles, especialmente aqueles com três ou quatro anéis aromáticos, são semivoláteis e se dividem entre a fase gasosa e particulada. (HARRISON, 2013) A USEPA, órgão de proteção ambiental do Estados Unidos, identificou 16 HPAs, variando de HPAs com dois anéis aromáticos a 6 anéis aromáticos, como poluentes prioritários por causa da sua ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Desses se destaca o benzo(a)pireno, que é usado como referência para reportar a toxicidade de outros HPAs. Ou seja, existem fatores de toxicidade que são relacionados à toxicidade de benzo(a)pireno, e as toxicidades dos demais HPAs são reportados em relação a ele. (ATSDR, 2005)

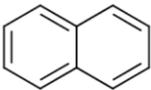
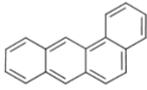
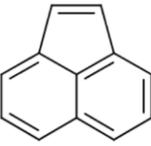
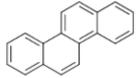
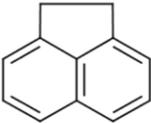
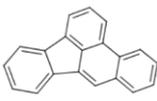
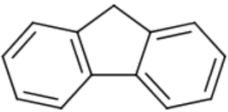
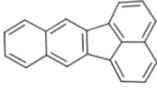
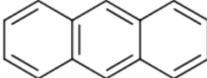
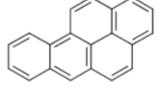
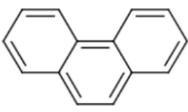
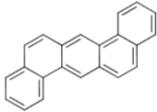
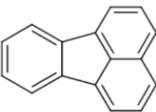
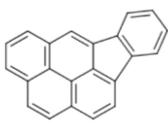
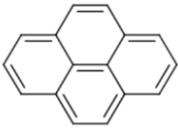
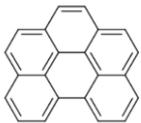
O problema principal apresentado pelos HPAs é sua carcinogenicidade. Para HPAs emitidos na atmosfera, a principal via de exposição humana é por respiração, porém como HPAs se encontram adsorvidos em material particulado ou os próprios HPAs formam partículas pequenas (na faixa de 0,01 a 1 μ m), podem depositar por via seca ou úmida para o solo ou corpos d'água podendo contaminar estes também. (HARRISON et al., 2013)

Atividades petrolíferas são uma fonte importante de HPAs. Como o petróleo bruto contem orgânicos aromáticos, as emissões atmosféricas de HPAs de uma refinaria podem ser fugitivas ou por combustão incompleta. O petróleo bruto passa pelos seguintes processos: armazenamento, separação, conversão, tratamento, processos auxiliares e de operação, transferência, e armazenamento do produto final. Em todos estes processos, pode ocorrer a emissão de HPAs, seja ela fugitiva ou por combustão. Outras emissões ocorrem nas atividades petrolíferas. Lançamentos de efluentes líquidos, vazamentos e derramamentos e descarte indevido são fontes de HPAs para o solo e corpos d'água.

3.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS HPAS

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos consistindo de anéis aromáticos fundidos. Exemplos são benzo(a)pireno, pireno, naftaleno, fenantreno e fluorantreno. A maioria dos HPAs são considerados semivoláteis (pressão de vapor entre 10^{-2} e 10^{-6} Pa) ou pouco voláteis. O Quadro 1 mostra a estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e o Quadro 2 apresenta parâmetros fisicoquímicos para este HPAs.

Quadro 1: Estrutura química dos 16 HPAs prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)

HPA	Estrutura química	HPA	Estrutura química
Naftaleno		Benzo(a)antraceno	
Acenaftileno		Criseno	
Acenafteno		Benzo(b)fluoranteno	
Floureno		Benzo(k)fluoranteno	
Antraceno		Benzo(a)pireno	
Fenantreno		Dibenzo(a,h)antraceno	
Fluoranteno		Indeno(123cd)pireno	
Pireno		Benzo(ghi)perileno	

Quadro 2: Massa molar, solubilidade em água a 25°C, logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), ponto de fusão, pressões de vapor do líquido subresfriado (Pa) a 25°C de HPAs

HPA	Massa Molar ^a (g/mol)	Solub. água 25°C ^a (g/L)	Log K_{ow} ^a	Ponto de fusão ^a (°C)	Ponto de ebulição ^a (°C)	Pressão de Vapor a 25°C ^b (Pa)
Naftaleno	128,2	$3,1 \times 10^{-2}$	3,3	80,2	218	38
Acenaftileno	152,2	$1,6 \times 10^{-2}$	3,94	92,5	280	2,6
Acenafteno	154,2	$3,9 \times 10^{-3}$	3,92	93,4	279	1,7
Floureno	166,2	$1,7 \times 10^{-3}$	4,18	114,8	295	0,54
Fenantreno	178,2	$1,2 \times 10^{-3}$	4,46	99,2	340	0,1
Antraceno	178,2	$4,3 \times 10^{-5}$	4,45	215	339,9	$5,9 \times 10^{-2}$
Fluoranteno	202,3	$2,6 \times 10^{-4}$	5,16	107,8	384	$6,8 \times 10^{-3}$
Pireno	202,3	$1,4 \times 10^{-4}$	4,88	151,2	404	$4,2 \times 10^{-3}$
Benzo(a)antraceno	228,3	$9,4 \times 10^{-6}$	5,76	84	437,6	$3,8 \times 10^{-4}$
Criseno	228,3	$2,0 \times 10^{-6}$	5,81	258,2	448	$1,3 \times 10^{-4}$
Benzo(b)fluoranteno	252,3	$1,5 \times 10^{-6}$	5,78	168	NR	$1,5 \times 10^{-5}$
Benzo(a)pireno	252,3	$1,6 \times 10^{-6}$	6,13	176,5	NR	$7,9 \times 10^{-6}$
Benzo(k)fluoranteno	252,3	$8,0 \times 10^{-4}$	6,11	217	480	$7,8 \times 10^{-6}$
Indeno(123cd)pireno	276,3	$1,9 \times 10^{-4}$	6,70	163,6	536	$6,6 \times 10^{-7}$
Benzo(ghi)perileno	276,3	$2,6 \times 10^{-4}$	6,63	278	550 ^b	$4,6 \times 10^{-7}$
Dibenzo(a,h)antraceno	278,4	$2,5 \times 10^{-6}$	6,75	269,5	524	$9,5 \times 10^{-8}$

^a ChemIDplus 2017, salvo indicado diferente

^b HARRISON 2013

3.3. FONTES DE HPAS

3.3.1 Fontes em Geral

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de origem antrópica são produtos de combustão. As principais fontes são a queima de carvão e lenha, usinas de geração de energia que queimam combustíveis fósseis e transporte veicular. Outras fontes antrópicas importantes são siderúrgicas e atividades

petrolíferas. Emissões naturais são provenientes de incêndios florestais e atividade vulcânica. Para o ano 2004, Zhang e Tao (2009) reportaram uma distribuição de emissões 16 HPAs prioritários da USEPA por fonte no Brasil: 66% de incêndios florestais, 17,7% por queima de biocombustíveis (como palha, lenha e esterco), 4,5% de incêndios em savanas, 3,0% de tráfego veicular, e 1,7% de refino de petróleo.

3.3.2 Atividades Petrolíferas

Atividades petrolíferas são uma fonte importante de HPAs. Como o petróleo bruto contém orgânicos aromáticos, as emissões atmosféricas de HPAs de uma refinaria podem ser fugitivas ou por combustão incompleta. O petróleo bruto passa pelos seguintes processos: armazenamento, separação, conversão, tratamento, processos auxiliares e de operação, transferência, e armazenamento do produto final. Em todos estes processos, pode ocorrer a emissão de HPAs, seja ela fugitiva ou por combustão. Outras emissões ocorrem nas atividades petrolíferas. Lançamentos de efluentes líquidos, vazamentos e derramamentos e descarte indevido são fontes de HPAs para o solo e corpos d'água.

Em 2008, Rao e colaboradores publicaram o trabalho onde mediram a concentração de cinco HPAs - flouranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, e benzo(a)pireno – associados a material particulado ao redor de uma refinaria na costa oeste da Índia. Medições foram feitas em seis locais que variaram entre 0,5 e 4 km da refinaria em diversas direções de vento (noroeste, sudoeste, sul e sudeste). Benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno não foram detectados em nenhuma amostra. As maiores concentrações ocorreram na direção de vento noroeste. A maior concentração de um HPA foi 89,51 $\mu\text{g m}^{-3}$ benzo(a)antraceno. O Quadro 3 apresenta valores dos HPAs medidos nas direções de vento noroeste e sudoeste. (RAO, 2008)

Quadro 3: Concentrações de HPAs medidos nas direções de vento noroeste sudoeste de uma refinaria de petróleo na Índia

Local de Medição	Fluoranteno ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Pireno ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Benzo(a)antraceno ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Total ^a ($\mu\text{g m}^{-3}$)
NW(0,5 km)				
máximo	4,184	19,78	89,51	113,47
Média	4,05	17,62	79,15	100,82
NW(2,5 km)				
máximo	16,46	31,40	18,52	66,38
Média	11,40	21,44	18,5	51,34
SW (4 km)				
máximo	32,398	10,4	ND ^b	42,79
Média	16,21	1,844	ND ^b	25,31

^a Total = soma de fluoraneno, pireno e benzo(a)antraceno

^bND = não detectado

(RAO, 2008)

3.4 PARTIÇÃO GÁS-PARTÍCULA

Já que a maioria dos HPAs é semivolátil, uma vez emitidos na atmosfera, esses compostos se distribuem entre a fase gasosa e particulada. Essa partição influencia o seu transporte, destino e as reações químicas sofridas. A partição ocorre de dois modos: adsorção na superfície de material particulado sólido. ou absorção em uma gotícula de aerossol, ou em um filme líquido na superfície de uma partícula. Em ambos os casos, a concentração de material particulado total

em suspensão (TSP sigla em inglês) em $\mu\text{g m}^{-3}$ é relacionado à pressão de vapor do líquido subresfriado, p_L° , pelo coeficiente de partição, K_p (PANKOW, 1994a; SIMCIK, 1998). No caso da adsorção, a pressão de vapor do líquido subresfriado é utilizado por causa da premissa que o processo de adsorção é melhor representado por um sistema de líquidos desordenados do que sólidos cristalinos altamente ordenados (PANKOW, 1994b). K_p é determinado experimentalmente com amostragem de HPAs na fase particulada capturado num filtro e HPAs na fase gasosa capturado num absorvente. K_p é definido como $(F/TSP)/A$, onde F é a concentração de HPAs na fase particulada retida no filtro, e A é a concentração de HPAs na fase gasosa retida no absorvente, ambos em ng m^{-3} . No caso de adsorção (Equação 1), K_p depende da concentração de sítios de adsorção na superfície em mol cm^{-2} , N_s , a área média de superfície por unidade de massa de material particulado em $\text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$, a_{TSP} , as entalpias de volatilização, Q_1 , e desorção Q_v , a temperatura, T em Kelvin, e a pressão de vapor de líquido subresfriado, p_L° em Pa: (PANKOW, 1994a; SIMCIK, 1998)

$$Kp = \frac{\left(\frac{F}{TSP}\right)}{A} = \frac{N_s a_{TSP} T e^{\frac{(Q_1 - Q_v)}{RT}}}{2133 p_L^\circ} \quad (1)$$

R é a constante de gás molar $8,314 \times 10^{-3} \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

No caso de partição por absorção (Equação 2), K_p depende da fração do material total em suspensão que é matéria orgânica, f_{mo} , a temperatura em Kelvin, T , o massa molar da matéria orgânica, PM_{mo} , o coeficiente de atividade do HPA na matéria orgânica, ζ , e a pressão de vapor de líquido subresfriado, p_L° em Pa (SIMCIK, 1998):

$$Kp = \frac{\left(\frac{F}{TSP}\right)}{A} = \frac{f_{mo} 760 RT}{PM_{mo} \zeta p_L^\circ 10^6} \quad (2)$$

A maioria das partículas de HPAs provenientes de fontes de processos de combustão incompleta, próximo às fontes, tem tamanho na faixa de Aitken (0,01-0,1 μm de diâmetro aerodinâmico) e na faixa de acumulação (0,1-1 μm de diâmetro aerodinâmico). (HARRISON et al., 2013) Em locais urbanos e rurais, os diâmetros medianos (baseados na massa das partículas) encontrados por diversos autores foram quase exclusivamente na faixa de acumulação. (CANCIO et al., 2004; CHRYSIKOU et al., 2009, KISS et al., 1996; SCHNELLE et al., 1995; VENKATARAMAN et al., 1994; KAWANAKA et al., 2009) Durante transporte

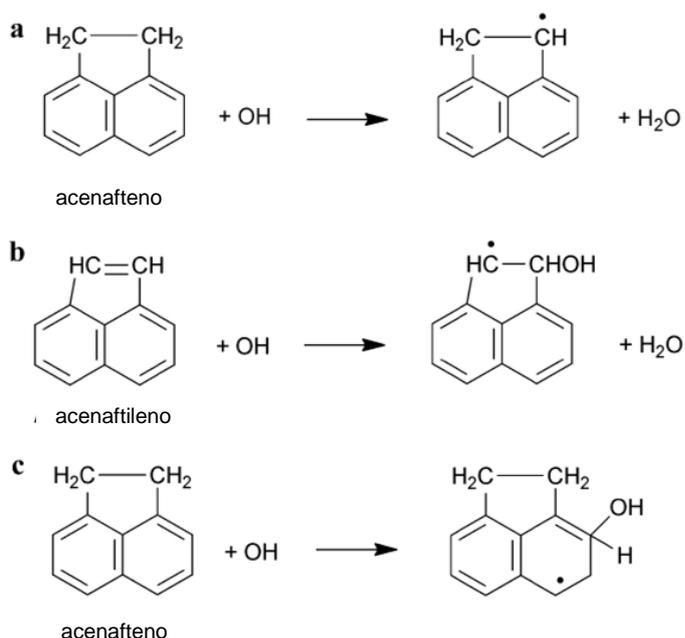
atmosférico ocorre redistribuição no aerossol, pelo menos dos HPA semivoláteis, no decorrer do processo dinâmico de partição gás-partícula. A sua distribuição de massa é determinada por condensação nas superfícies, o que leva a um máximo na faixa de acumulação, porém o diâmetro mediano baseado em número de partículas é na faixa de Aitken. (CANCIO et al, 2004; KAMEDA et al, 2005) Em locais urbanos, HPAs mais pesados (e menos voláteis) estão mais presentes nas partículas finas ($< 2 \mu\text{m}$) emitidas por processos de combustão, pois não volatilizam e condensam em partículas maiores como os HPAs semivoláteis. (ALLEN et al.,1996, ZHANG, 2012) Já em um local rural, os HPAs mais pesados estão igualmente distribuídos entre partículas grossas ($> 2 \mu\text{m}$) e finas ($< 1 \mu\text{m}$), talvez porque há mais tempo para os processos de volatilização ocorrerem. (ALLEN et al.,1996)

3.5 REAÇÕES QUÍMICAS NA ATMOSFERA

3.5.1 Fase Gasosa

Para a maioria de HPAs na fase gasosa, o mecanismo principal de reação é adição de $\text{OH}\cdot$ ou $\text{NO}_3\cdot$ ao anel aromático. A Figura 1 mostra reações de acenafteno e acenaftileno com o radical $\text{OH}\cdot$.

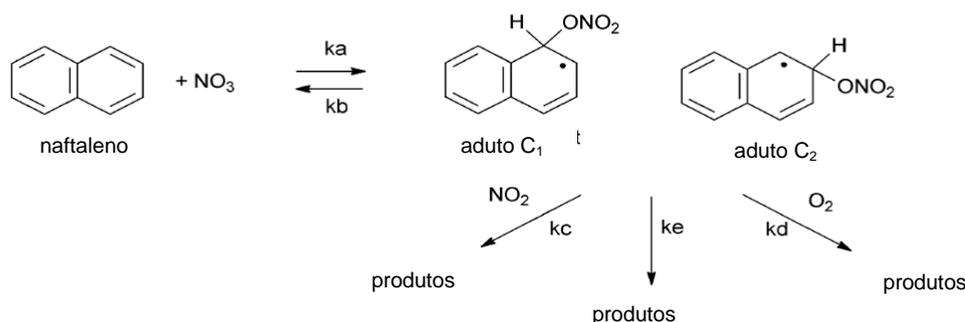
Figura 1: Reações de acenafteno e acenaftileno com OH



Fonte: adaptado de HARRISON et al, 2013; ATKINSON e AREY, 1994; ATKINSON, 1989

Reação deste produto com NO₂ gera nitro-HPAs enquanto reação com O₂ gera intermediários de radicais peróxidos que reagem ou se decompõem para compostos com anéis tais como as quinonas, ou produtos que desfazem o anel. O principal sumidouro de HPAs na fase gasosa é a reação com o radical OH•, com constantes de velocidade bem maiores (até 5 ordens de grandeza maiores) do que reações com NO₃• para a maioria de HPAs de 3-4 anéis. (HARRISON, 2013) Porém, há mais produtos de nitro-HPAs o que sugere que reações com NO₃ à noite podem contribuir significativamente para a geração destes compostos na atmosfera. A Figura 2 mostra mecanismos potenciais para a reação de naftaleno com NO₃•. A reação com O₃ é considerada ser desprezível pela reação lenta com o anel aromático.

Figura 2: Mecanismos potenciais para reação de naftaleno com NO_3 .



Fonte: adaptado de HARRISON et al, 2013; ATKINSON e AREY, 2007

Os mecanismos das reações de HPAs na fase gasosa não são totalmente esclarecidos. Para a maioria dos HPAs, a maioria dos produtos de reações não estão identificados. Há incerteza nas observações de estudos experimentais na atmosfera ambiental.

3.5.2 Reações Heterogêneas

As reações principais de HPAs associados a material particulado são fotólise, e reações com radicais OH, radicais NO_3 , NO_2 e O_3 . (HARRISON, 2013) A reatividade de HPAs associados a partículas de grafite, de escape de motores diesel e a material particulado urbano com ozônio, $\text{OH}\cdot$ e NO_2 atingem um *plateau*, ou seja, não há mais reação depois de um determinado tempo de exposição (ESTÈVE et al., 2004; ESTÈVE et al., 2006, RINGUET et al., 2012). Essas reações procedem de forma rápida na superfície da partícula, porém uma fração significativa do HPA não fica disponível, seja por causa de mal difusão do oxidante pela partícula, ou por causa da difícil acessibilidade do HPA. (HARRISON, 2013)

Em um estudo feito com grafite e sílica, o *plateau* de reatividade dos HPAs em grafite foi entre 40-60%. Já com sílica, frações entre 10-90% dos HPAs não reagiram (PERRAUDIN et al., 2007). A reação de HPAs com NO_2 e $\text{OH}\cdot$ é mais lenta ou há menos degradação em partículas de diesel do que de grafite (ESTÈVE et al., 2006). A reação de HPAs com ozônio é mais rápida quando

ocorre na superfície de substratos sólidos como sílica ou grafite do que quando ocorre em filmes orgânicos. Esta observação foi atribuída ao potencial de formação de dímeros de HPAs numa superfície sólida o que pode modificar a reação com o oxidante alterando a cinética da reação. (KAHAN et al., 2007)

3.5.3 Fotoquímica de HPAs

HPAs podem absorver radiação na região UVA (320-400 nm) e da luz visível (entre 400 e 750 nm). Os HPAs de três ou quatro anéis aromáticos tendem a absorver na região UVA e os HPAs de cinco ou mais anéis aromáticos absorvem luz visível. (DABESTANI, 1999, YU, 2013) A reação fotoquímica principal é com oxigênio molecular, resultando em compostos oxigenados que são mais solúveis em água.

3.6 TRANSPORTE E DESTINO DE HPAS

3.6.1 Deposição Seca e Úmida

Deposição úmida de substâncias hidrofóbicas é de baixa eficiência, a não ser que seja associada a uma partícula. O tempo de vida na atmosfera em relação a deposição seca e úmida em um local na Europa central foram < 2 semanas e > 2 semanas respectivamente. (SKRDILOVA et al, 2011) Estes resultados sugerem que a deposição seca pode ser mais importante do que a deposição úmida em climas temperados, porém isso não pode ser afirmado com certeza. No caso do tempo de vida em relação à deposição seca, geralmente a deposição de partículas tem mais importância do que deposição da fase gasosa. Porém para HPAs individuais, deposição seca da fase gasosa pode ter mais influência, como foi o caso de antraceno, fluoranteno, e pireno no inverno num local suburbano da cidade de Izmir na Turquia. Neste estudo, Demircioglu (2011) e colaboradores mediram o fluxo de deposição seca de material particulado usando 5 placas (22,5 cm x 7,5 cm) entre maio de 2003 e maio de 2004, e simultaneamente coletaram amostras de ar, tudo numa plataforma 4 m acima do solo. Também coletaram amostras de solo para fazer análise de HPAs e determinar se houve fluxo de HPAs para o solo (absorção) ou para o ar

(volatilização). No caso de antraceno, fluoranteno, e pireno, houve absorção no inverno e os fluxos foram aproximadamente 9.000, 36.000 e 8.600 ng m⁻² dia⁻¹ respectivamente. Já os fluxos de deposição seca de material particulado no mesmo período foram aproximadamente 1.300, 170 e 800 ng m⁻² dia⁻¹ respectivamente. (DEMIRCIOGLU et al, 2011)

A varredura de partículas por chuva (*washout*) depende do tamanho da partícula, das propriedades químicas da superfície da partícula, a intensidade da chuva, o diâmetro da gota de chuva, e a eficiência de colisão. A varredura por chuva de HPAs associados a partículas representou 14-100% em um clima temperado (Europa central) e 86-100% em clima tropical (Singapura). (SKRDILOVA et al, 2011; BALASUBRAMANIAN et al, 2009) Ligocki (1985) e colaboradores estudaram varredura de HPAs por chuva. O parâmetro de W_p (Equação 3) descreve a relação entre a concentração de um composto na chuva associada a material particulado (C_{cp}) e a concentração no ar ambiente associada a material particulado (C_{ap}):

$$W_p = \frac{C_{cp}}{C_{ap}} \quad (3)$$

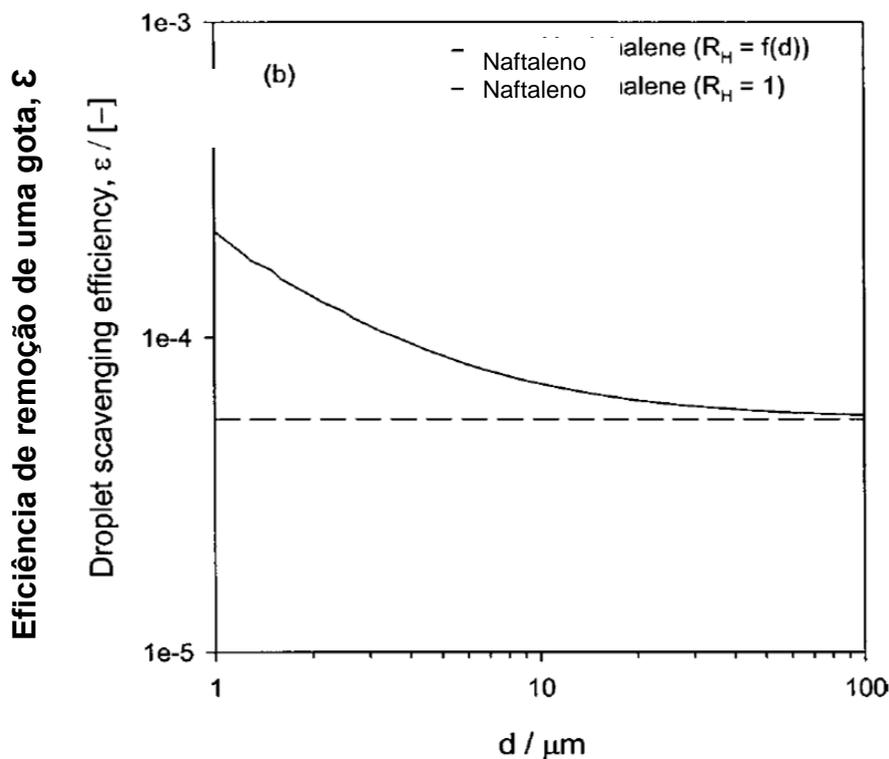
W_p é uma medida da varredura úmida de um composto associado a material particulado. Ligocki (1985) e colaboradores mediram a concentração de vários HPAs associadas a material particulado, filtrando água de chuva coletada para retirar o material particulado a ser analisado. Também coletaram material particulado no ar e mediram a concentração de HPAs neste material particulado. Para os HPAs semivoláteis antraceno e fenantreno, a média de W_p foi 17.000. Já para o HPA menos volátil benzo(a)pireno, o W_p foi 1.700.

A neve é mais eficiente do que a chuva na varredura de compostos orgânicos apolares, devido à alta área de superfície e baixa temperatura (HOFF et al., 1995). Esta eficiência tem correlação negativa com pressão de vapor, indicando que adsorção na interface ar-gelo é o processo responsável por varredura da fase gasosa. (WANIA et al., 1999)

A neblina também aumenta remoção de HPAs. Em 2004, Valsaraj publicou um trabalho demonstrando que a adsorção em gotas de neblina

aumenta a remoção de HPAs além do equilíbrio pelo constante de Henry. A Figura 3 mostra como a eficiência de remoção de naftaleno por gotas de neblina varia com o diâmetro da gota.

Figura 3: Variação da eficiência de remoção de naftaleno por uma gota de neblina de acordo com o diâmetro da gota. A linha quebrada representa a eficiência de remoção sem considerar adsorção de naftaleno na superfície da gota. A linha sólida mostra a eficiência de remoção de naftaleno considerando adsorção de naftaleno na superfície da gota



Fonte: adaptado de VALSARAJ, 2004

3.6.2 HPAs no solo e sedimento

HPAs chegam ao solo por deposição seca ou úmida da atmosfera, emissões líquidas de esgoto doméstico, escoamento de rodovias e derramamentos de petróleo/gasolina. Já que a maioria de HPAs estão adsorvidos em partículas, os fatores mais importantes da mobilidade de PAH no solo/sedimento são o coeficiente de partição de substância solo-água corrigido

pela fração de matéria orgânica, K_{oc} , o tamanho da partícula e o tamanho de poros no solo. Quando não há dados de K_{oc} , o coeficiente de partição octanol-água K_{ow} , que tem relação linear com K_{oc} , pode ser usado para estimar mobilidade de PAHs no solo/sedimento. (ABDUL-SHAFY e MANSOUR, 2016; FERNANDES, 1997) Por conta de sua estrutura não-polar, os HPAs têm baixa solubilidade em água. Os HPAs mais voláteis tendem a ser mais solúveis. A presença de colóides orgânicos na água de poro pode aumentar a concentração de HPAs além da sua solubilidade aquosa porque os HPAs podem estar adsorvidos nos colóides. Os colóides são transportados entre os poros aumentando a mobilidade dos HPAs e conseqüentemente aumentando sua biodisponibilidade. (ABDUL-SHAFY e MANSOUR, 2016)

Carbono orgânico dissolvido (COD) pode aumentar a concentração dissolvida total de compostos hidrofóbicos e em geral, HPAs sorvidos em COD não são biodisponíveis. (MCCARTHY et al., 1985)

Uma vez no sedimento, os HPAs podem ser degradados por fotooxidação ou biodegradação. A sorção de HPAs a sedimento ou colóides pode aumentar ou diminuir a taxa de fotólise. David e Boule (1993) reportaram que a sorção a partículas de sílica aumentou a taxa de fotólise de antraceno, fenantreno, e benz(a)antraceno. Argila e sorbentes de celulose diminuem a taxa de fotólise. HPAs associados a fuligem ou carbono negro são resistentes a reações de fotooxidação. (NEFF, 2002)

Enquanto as frações leves de petróleo podem ser degradadas mais rapidamente, as frações mais pesadas tendem a ser mais persistentes. O Quadro 4 mostra as meia-vidas de antraceno, fluoranteno, pireno e criseno em sedimento na superfície do Golfo do México.

Quadro 4: Meia-vidas de antraceno, fluorateno, pireno e criseno em sedimento no Golfo do México

HPA	Massa molar (g mol ⁻¹)	Meia-vida no sedimento (dias)
Antraceno	178,24	5
Fluoranteno	202,25	99
Pireno	202,25	2.371
Criseno	228,28	1.954

TANSEL et al., 2011

3.6.3 Bioacumulação de HPAs no ambiente marinho

HPAs bioconcentram em fauna marinha. (MEADOR et al., 1995a; MEADOR et al., 1995b; JOHNSEN et al., 1989) O fator mais importante na biodisponibilidade de HPAs é o carbono orgânico. Para concentrações iguais de HPAs no sedimento, a concentração do HPA na água diminui a proporção que a hidrofobicidade do HPA aumenta. Vários autores reportaram uma diminuição em disponibilidade com um aumento em carbono orgânico dissolvido. (LANDRUM et al., 1985, 1987; LEVERSEE et al. 1983; MCCARTHY et al., 1989)

Roesijadi et al., 1978 reportam que uma lambreta comedora de depósito (*Macoma inquinata*) acumulou mais naftaleno que uma lambreta filtradora (*Protothaca staminea*) quando exposta a sedimento contaminado com HPAs em um sistema de bioensaio. Concluíram que a rota primária de assimilação é a água intersticial, pois a comedora de depósito está exposta ao HPAs na água de poro enquanto a lambreta filtradora não está.

3.7 RISCO À SAÚDE

3.7.1 Formas de Exposição: Inalação, ingestão, e exposição dérmica

Existem três vias de exposição à HPAs: inalação, ingestão, e exposição dérmica. A principal via de exposição de HPA atmosférico é inalação, porém as outras duas vias também proporcionam um risco à saúde.

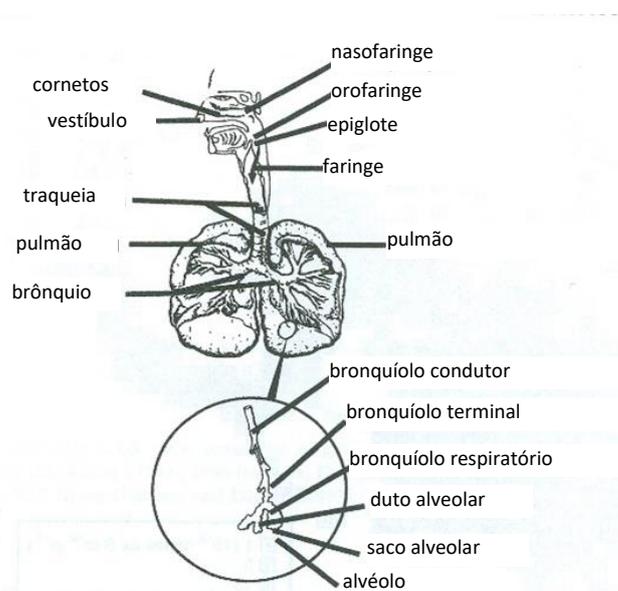
3.7.1.1 HPAs no Ar

O material particulado atmosférico afeta a saúde humana, influenciando a qualidade de vida. (KAVOURAS, 1999; CIFUENTES, 2001)

As partículas ingressam no organismo através do aparelho respiratório, depositando-se em maior profundidade à medida que diminui seu tamanho. Depois da absorção, os HPAs se distribuem por diversos órgãos e tecidos, em especial aqueles com alto conteúdo lipídico.

A Figura 4 mostra os locais em que partículas podem ficar alojadas entre a laringe, a faringe, e o pulmão.

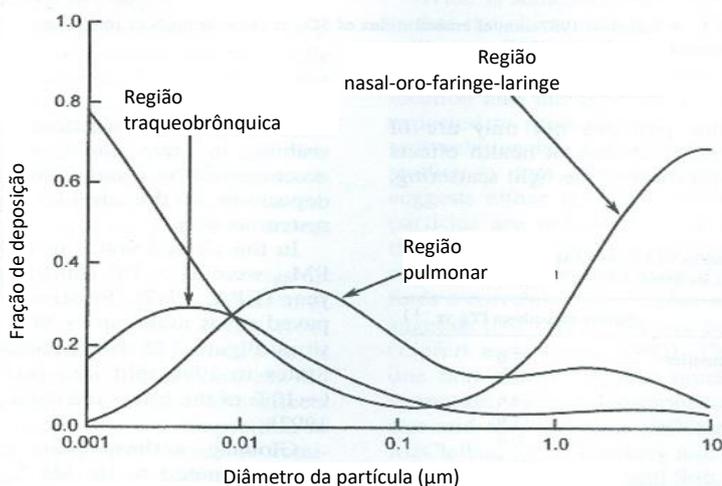
Figura 4: Diagrama do trato respiratório humano



Fonte: FINLAYSON- PITTS e PITTS, 2000

O tamanho da partícula influencia o destino dela no trato respiratório. A maioria das partículas menores que $0,01 \mu\text{m}$ e maiores que $1,0 \mu\text{m}$ se alojam na região da laringe e faringe. A região traqueobrônquica tende a receber partículas entre $0,001$ e $0,01 \mu\text{m}$. Já na região pulmonar, há um pico na faixa de $0,01$ a $0,05 \mu\text{m}$. A Figura 5 mostra a distribuição de partículas entre $0,001$ e $10 \mu\text{m}$ no trato respiratório humano.

Figura 5: Variação da deposição de partículas nas regiões naso-oro-faríngeo-laríngeo, pulmonar, e traqueobrônquica de acordo com o tamanho da partícula.



Fonte: FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000

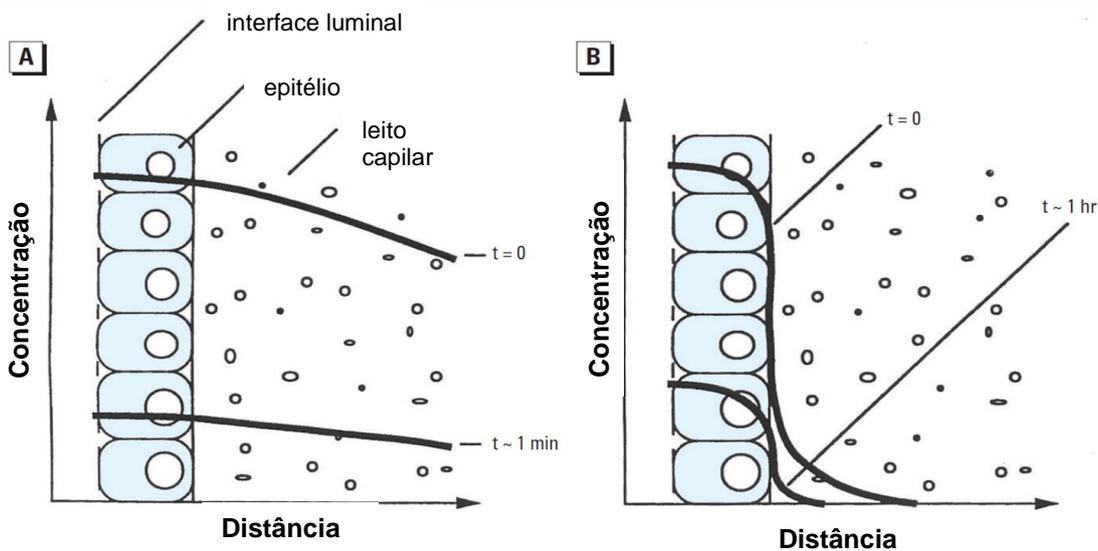
Uma vez no trato respiratório humano, os HPAs podem danificar o local de depósito da partícula, ou desorver e ser absorvido pelo sangue do epitélio. No caso do epitélio alveolar que é mais fino, a absorção acontece em minutos; já nas vias aéreas condutoras, a absorção é mais lenta devido ao epitélio mais grosso. (BOSTRÖM et al., 2002, GERDE et al, 1993) Partículas também podem ser fagocitadas por macrófagos e os HPAs serem absorvidos. (BECKER et al., 1996; GOULAOUIC et al., 2008, NG et al, 1998; VAN GREVENYNGHE, 2003)

A lipofilicidade de compostos orgânicos determina as suas taxas de absorção pelo epitélio traqueobrônquico. Quanto mais lipofílico o composto,

menor a taxa de difusão pelo epitélio traqueobrônquico para o sistema circulatório, causando uma dosagem maior para as células-alvo no trato respiratório. Quando o composto chegar ao sistema circulatório após difusão pela membrana base do epitélio e do endotélio, a alta capacidade de transporte do sangue rapidamente o dilui a um nível baixo ao qual os tecidos distais serão expostos. (BOSTRÖM et al., 2002) A Figura 6 mostra a variação da taxa de absorção como função de lipofilicidade.

Figura 6: Absorção como função de lipofilicidade

(A) Comportamento de um composto menos lipofílico; passa mais rápido pelo epitélio que tem alto teor de lipídio. Inicialmente ($t=0$), é absorvido no sangue em concentração elevada. (B) comportamento de um composto mais lipofílico; é retido no epitélio e é absorvido no sangue em baixa concentração.



Fonte: adaptado de BOSTRÖM et al., 2002; GERDE et al., 1993

Um composto com uma lipofilicidade menor será removido mais rápido para o sangue capilar, saindo do trato respiratório. Devido ao longo tempo de retenção de compostos lipofílicos no epitélio, a conversão metabólica pode ser substancial mesmo em baixos níveis de atividade enzimática. (BOND e HARKEMA, 1988) Os metabolitos cancerígenos são também lipofílicos (OOI et al., 1994), e devem ser retidos no epitélio das vias aéreas. Assim, concentrações altas locais são esperadas. Mesmo quando HPAs são inalados em níveis baixos, os intermediários reativos dos HPAs gerados no epitélio da via aérea

provavelmente tem uma contribuição maior do que os metabólitos correspondentes formados no fígado e subsequentemente transportados para os pulmões via o sistema circulatório. Já quando a exposição é alta, o fígado parece ser o contribuinte dominante de metabólitos ativos nos pulmões. (WALL e GAO, 1991; WIERSMA e ROTH, 1983) O indicador biológico de exposição a HPAs é a dosagem urinária de 1-hidroxipireno (1-OHPy urina). (DOR et al., 1999; REGO, 2009)

Antes de funcionar como alterador endócrino, neurotóxico ou carcinógeno, os HPAs necessitam ser ativados. Após entrar no organismo, sofrem uma oxidação enzimática pela Oxidase de Função Mista (MFO), principalmente no fígado e formam epóxidos e di-hidrodióis. Estas são as formas tóxicas dos HPAs e podem formar aductos covalentes com proteínas e ADN, induzindo mutações genéticas, possivelmente causando câncer. (SHIMADA, 1996, NEILSON, 1998)

Em relação a exposição prolongada aos HPAs, consequências incluem alterações no desenvolvimento neural infantil, câncer cutâneo (escroto e face), problemas respiratórios, câncer em vias respiratórias, câncer de bexiga, e câncer no sistema hematopoiético, originando leucemia e linfoma. Os produtos de reações de HPAs na atmosfera incluem derivados oxigenados e nitratos que podem desencadear os mesmos problemas de saúde. (WHO, 1998; AL-DAGHRI, 2008; PELTONEN, 1995; DACHS, 2000; PERERA, 2008)

3.7.1.2 HPAs nos alimentos

O preparo de comida, especialmente defumação, assadura, e fritura é responsável pela formação de HPAs. A defumação produz níveis elevados de benzo(a)pireno. O teor da gordura nos alimentos não-defumados tem correlação direta com o teor de HPAs. Os HPAs são formados principalmente por pirólise das gorduras, quando os alimentos são aquecidos a temperaturas acima de 200°C. A queima de proteínas e carboidratos também pode ocasionar produção de HPAs. (CAMARGO e TOLEDO, 2002) Azeites, particularmente de origem

vegetal, tem um dos mais altos níveis de HPAs entre os alimentos com alto teor de gordura, com concentrações superando $2 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Outra via de incorporação de HPAs é sob a forma de partículas atmosféricas sobre vegetais, além de produtos animais, pelo cultivo em solos contaminados ou rega com água contaminada. A concentração de HPAs varia entre $0,01 - 350 \mu\text{g kg}^{-1}$ em verduras e frutas, cereais e seus produtos, carne, peixe, laticínios, doces, bebidas e gorduras vegetais e animais. As concentrações mais altas de HPAs têm sido encontradas em carne grelhada: até cerca de $350 \mu\text{g kg}^{-1}$ de pireno e cerca de $300 \mu\text{g kg}^{-1}$ de fluoranteno. Produtos defumados também tem concentrações altas: até cerca de $110 \mu\text{g kg}^{-1}$ de fenantreno em peixe defumado. Até cerca de $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ de fenantreno foi encontrado em azeite de oliva. (EUROPEAN COMMISSION, 2002)

No mar, os organismos marinhos absorvem e acumulam HPAs de água, material particulado em suspensão e do sedimento, nesse caso a fauna bentônica. Os níveis achados nos organismos dependem da proximidade a centros urbanos ou industriais, intensidade de tráfego, especialmente barcos e navios. Concentrações típicas de HPAs em animais aquáticos que vivem em áreas contaminadas variam entre $1-500 \mu\text{g kg}^{-1}$, porém níveis de 7 mg/kg já foram encontrados em organismos vivendo próximos a efluentes industriais. Em locais onde as fontes de HPAs não foram identificadas, a concentração de HPAs em animais aquáticos variou entre $1-100 \mu\text{g kg}^{-1}$, porém em lagostas no Canadá foram encontradas concentrações até 1 mg kg^{-1} . (NAGPAL, 1993)

Após ingeridos, alimentos contaminados com HPAs são absorvidos no trato gastrointestinal e distribuídos por todo o organismo pela corrente sanguínea. Os metabólitos são transformados e são eliminados ou depositados em aductos ligados ao DNA das células onde potencializam os efeitos cancerígenos e mutagênicos. (NTP, 2002)

Os HPAs são emitidos em conjunto. O benzo(a)pireno, que representa entre 1-15% da concentração total, é tomado como referência quando se trata de controle de HPA totais. A União Europeia adotou um limite de benzo(a)pireno de $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ para alimentos consumidos sem preparação. Ainda não há limites

para alimentos defumados, porém a concentração $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ é usada em países como França, Alemanha, Suíça e Áustria como limite máximo aceitável. A toxicidade de HPAs individuais é relacionada à toxicidade de benzo(a)pireno utilizando fatores de equivalência tóxica (TEFs). Estes são utilizados para fazer avaliações de risco à saúde humana para exposição de um conjunto de HPAs.

Nos Estados Unidos, em 1987, o Ministério do Interior sugeriu limites de ingestão diária máxima de 1,6 - 16 μg para adultos de 70 kg e de 1,4 - 14 μg para adultos de 60 kg. Porém, a sugestão não entrou em vigor. Mesmo assim, alguns pesquisadores utilizaram estes limites para interpretar os seus dados, por falta de outra recomendação. (EISLER, 1987)

No Brasil, em 2003, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu um limite de tolerância para alfa-benzopireno em óleo de bagaço e/ou caroço de oliva de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ seguindo exemplo da Espanha (BRASIL, 2003). Ainda não há limites máximos de HPAs estabelecidos no Brasil para carnes, porém a ANVISA pode se basear em padrões internacionais de forma semelhante.

3.7.1.3 HPAs na água de beber

A principal fonte de HPAs na água é o escoamento urbano que contém partículas depositadas da atmosfera e provenientes da abrasão do asfalto. As partículas atmosféricas podem ser transportadas a longa distâncias. Uma vez emitidos na atmosfera, os HPAs contaminam águas superficiais ao se depositar, ou por deposição seca ou úmida (chuva). No inverno da Europa, a queima de lenha e combustível para aquecimento de domicílios ocasiona um aumento de emissões de HPAs. As fontes de HPAs variam para corpos d'água diferentes. As principais fontes de HPAs nos lagos da Suíça são processos de combustão

e escoamento urbano, esse consistindo de partículas depositadas, e partículas provenientes de pneus, asfalto, exaustão condensada, óleos e graxa.

Níveis de HPAs encontrados em água de chuva na Europa foram mais altos do que em águas superficiais porque a chuva tem o efeito de lavar a atmosfera. As concentrações mais elevadas de HPAs na chuva foram encontrados em Leidschendam, na Holanda: benzo(a)pireno e benzo(b)fluoranteno ≤ 390 ng/litro, fluoranteno ≤ 1700 ng L⁻¹, pireno ≤ 2000 ng L⁻¹. O nível de HPAs individuais na maioria das águas superficiais foi ≤ 50 ng L⁻¹. A concentração de HPAs na água de chuva variou tipicamente entre 10 e 200 ng L⁻¹. (WHO, 1998)

3.7.2 Câncer

O efeito na saúde mais importante de exposição a HPAs é o câncer. A carcinogenicidade de alguns HPAs foi comprovada em teste com animais de laboratório. Pesquisadores têm relatado aumento na incidência de câncer de pele, pulmão, bexiga, fígado, e estômago, assim como sarcomas em animais. (ESTENSEN et al. 2004; ESTENSEN e WATTENBERG, 1993; MARSTON et al., 2001; ROLLER, KAMINO E ROSENBRUCH 1992; DE VRIES, 1997) Um aumento na incidência de câncer do pulmão, pele, bexiga e sistema gastrointestinal são associados à exposição no trabalho. (ALEXANDRIE et al., 2004; HOU et al., 2005; HUNG et al., 2004, WANTANABE et al., 2000) Estudos nos EUA entre trabalhadores de forno de coque confirmaram um excesso de mortes por câncer de pulmão, e indicaram mortalidade excessiva por câncer do sistema geniturinário (ATSDR, 2008; ZEDECK, 1980). Outras fontes importantes de câncer causado por HPAs decorre do costume de fumar e da exposição às emissões veiculares, principalmente urbanas e das emissões industriais, entre essas, o refino de petróleo.

3.7.3 Outros Efeitos na Saúde

Efeitos na saúde relatados por exposição à HPAs incluem bronquite crônica, tosse crônica, dermatite, fotossensibilização cutânea, e reações

pilossebáceas. Efeitos na saúde relatados por exposição crônica, por via dérmica, a alcatrão de carvão e os seus produtos secundários (e.g. HPAs) incluem eritema, queimaduras e verrugas na pele em áreas expostas ao sol com progressão para câncer. Os efeitos tóxicos de exposição a alcatrão são aumentados por exposição a raios ultravioleta. Outros efeitos incluem irritação e fotossensibilidade dos olhos; no sistema gastrointestinal, leucoplasia; no sistema geniturinário, hematúria. (ATSDR, 2009) Mais recentemente danos ao desenvolvimento cognitivo infantil têm sido associados a HPAs. (Perera et al, 2004; Perera et al., 2008)

Como na maioria dos casos uma pessoa é exposta a HPAs junto com outros poluentes agravantes da saúde, é difícil saber se os efeitos maléficos são exclusivamente por causa dos HPAs ou por causa dos outros poluentes ou uma combinação. Também é difícil determinar a contribuição de cada poluente ao estado de saúde do indivíduo.

3.7.4 Padrões Internacionais de HPAs no Ar e Água

Os limites de HPAs no ar surgiram primeiramente em ambientes de trabalho. Nos Estados Unidos foi estabelecido o limite de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ pelo Instituto Nacional de Saúde e Seguridade Ocupacional (*NIOSH*) durante uma jornada de 10 horas em uma semana de trabalho de 40 horas. Outra agência reguladora nos EUA, a Conferência Americana de Higienistas Industriais (*ACGIH*), recomenda um limite de exposição de $0,2 \text{ mgm}^{-3}$ numa jornada de 8 horas durante 40 horas na semana, o mesmo recomendado pela Administração de Seguridade e Saúde Ocupacional (OSHA). (ATSDR, 1995)

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, sigla em inglês) estabeleceu limites máximos para água de beber para: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)flouranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(123cd)pireno.

O Quadro 5 resume regulamentos e diretrizes estadunidenses para HPAs em ar e água.

Quadro 5: Regulamentos e diretrizes estadunidenses para HPAs em ar e água.

Agência	Compartimento em questão	Limite	Diretriz/Legislação
Conferência Americana de Higienistas Industriais (ACGIH)	Ar no ambiente de trabalho	0,2 mg m ⁻³	Diretriz para média de exposição durante turno de 8 horas
Nacional de Saúde e Seguridade Ocupacional (NIOSH)	Ar no ambiente de trabalho	0,1 mg m ⁻³	Diretriz para média de exposição durante turno de 8 horas
Administração de Seguridade e Saúde Ocupacional (OSHA)	Ar no ambiente de trabalho	0,2 mg m ⁻³	Legislação para média de exposição durante turno de 8 horas
Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA)	Água de beber	0,0001 mg L ⁻¹	Legislação para benzo(a)antraceno
		0,0002 mg L ⁻¹	Legislação para benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno
		0,0003 mg L ⁻¹	Legislação para dibenzo(a,h)antraceno
		0,0004 mg L ⁻¹	Legislação para indeno(123cd)pireno

Fonte: ATSDR, 2008

Mais recentemente foram cogitados padrões de HPAs no meio ambiente considerando o risco a saúde humana. A Organização Mundial da Saúde (OMS, sigla em inglês WHO) avaliou o risco de exposição a benzo(a)pireno como indicador do conteúdo total de HPAs e estimou uma unidade de risco de câncer em $8,7 \times 10^{-5}$ ng m⁻³ ao longo da vida. Dessa forma exposição a um aumento de 1 ng m⁻³ de BaP no ar ambiente durante um período entre 40-70 anos causa

cerca de 9 casos adicionais de câncer em uma população de 100.000. O Quadro 6 apresenta as unidades de risco de câncer estabelecidas pela OMS.

Quadro 6: Unidade de risco de câncer estimada por exposição a BaP ao longo da vida

ng m ⁻³ BaP	Aumento de Risco de Câncer
0.01	1 x 10 ⁻⁶
0.1	1 x 10 ⁻⁵
1.0	1 x 10 ⁻⁴

Fonte: WHO,1998

O Quadro 7 resume limites de HPAs no ar propostos e vigentes em alguns países europeus. A Suécia propôs um limite de fluoranteno de 2 ng m⁻³ porque o potencial cancerígeno de fluoranteno é 20 vezes maior do que o de BaP.

Quadro 7: Resumo de legislação ou diretrizes sobre limites de HPAs no ar ambiente de diversos países europeus.

País	Padrões de Ar Ambiente	Referência
Alemanha	BaP 1,3 ng m ⁻³	BRUCKMANN et al., 2014
EEA ^a	BaP 1 ng m ⁻³	EEA, 2012
Itália	BaP 1 ng m ⁻³	ISPRA, 2013
Holanda	BaP 1 ng m ⁻³ como valor "limite" 0,5 ng m ⁻³ como valor "guia"	GURGAR et al., 2010
Suécia	BaP 0,1 ng m ⁻³ Fluoranteno 2 ng m ⁻³	BOSTROM et al, 2002
Reino Unido	BaP 0,25 ng m ⁻³	UKDEFRA, 2001
WHO	BaP: 8,7 x 10 ⁻² [µgm ⁻³] ⁻¹ b	WHO, 2000

^aEuropean Environment Agency; ^b unidade de risco

O potencial cancerígeno de HPAs individuais é relacionado ao potencial cancerígeno de BaP. O Quadro 8 apresenta os fatores de equivalência tóxica (TEF sigla em inglês) de HPAs individuais em relação a BaP, e as suas classificações pela USEPA e Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (sigla IARC em inglês).

Quadro 8: Fatores de equivalência tóxica (TEF) de diferentes HPAs cancerígenos em relação a BaP e classificação de carcinogenicidade

HPA	TEF (USEPA)	Classificação USEPA ^a	Classificação IARC ^b
Benzo(a)pireno	1	B2	1
Dibenz(a,h)antraceno	1	B2	2A
Benzo(a)antraceno	0,1	B2	2B
Benzo(b)fluoranteno	0,1	B2	2B
Benzo(k)fluoranteno	0,1	B2	2B
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1	B2	2B
Antraceno	0,01	D	3
Benzo(ghi)perileno	0,01	D	3
Criseno	0,01	B2	2B
Acenafteno	0,001	D	3
Acenaftileno	0,001	D	-
Fenantreno	0,001	D	3
Fluoranteno	0,001	D	3
Fluoreno	0,001	D	3
Naftaleno	0,001	C	2B
Pireno	0,001	D	3

^aUSEPA classificação: Grupo A – carcinógeno humano, B1 – carcinógeno provável, evidência limitada em humanos, B2 – carcinógeno provável, evidência suficiente em animais, C – possível carcinógeno humano, D – não é possível classificar, E – evidência de não-carcinogenicidade

^bIARC classificação: Grupo 1 – cancerígeno a humanos, 2A – provavelmente cancerígeno a humanos, 2B – possivelmente cancerígeno a humanos, 3 – não possível classificar em relação à carcinogenicidade a humanos

Fonte: USEPA, 1993; USEPA, 2014; IARC 2005; IARC, 2014

O uso de TEFs possibilita uma avaliação de risco de câncer para um conjunto de HPAs. Atualmente no Brasil não há padrões de controle para HPAs no ar ambiente.

3.7.5 Gás vs. Partícula

Durante 1 ano, entre junho 2008 e junho 2009, Ramírez e colaboradores monitoraram 18 HPAs na fase gasosa e particulada próximo à maior sede de indústria química no sul da Europa, a *European Chemical Regions Network* na região da Tarragona na Espanha. Utilizando fatores de equivalência de toxicidade para calcular equivalentes de benzo(a)pireno, determinaram que a contribuição da fase gasosa variou entre 34% e 86% (RAMÍREZ, 2011).

3.7.6 Métodos de Avaliação de Risco à Saúde

3.7.6.1 Relação Dose-Resposta

A relação dose-resposta descreve a mudança de efeito num organismo ou população (resposta) com a mudança no nível de exposição a um agente (dose). No caso dos poluentes cancerígenos, é relatado uma concentração correspondente a uma unidade de risco a câncer, ou seja, uma concentração tal que, quando uma população é exposta a esta concentração ao longo de uma vida causaria mais um caso de câncer. (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000)

Em 2005, a agência de proteção ambiental norte americana USEPA divulgou diretrizes para a avaliação de risco de câncer. Onde há estudos com animais, a dose equivalente humana é estimada utilizando modelos toxicocinéticos quando existem, e quando não existem estes modelos, escala-se as doses orais diárias usando o peso corporal elevado à potência de 0,75 (USEPA, 2005a). Para inalação, a metodologia padrão é de estimar a deposição relativa ou a dose gasosa na região respiratória, o que depende das propriedades físicas e químicas do gás. Dados de resposta dos efeitos dos agentes em processos cancerígenos, ou seja, os dados não tumorais, são analisados juntamente com os dados de incidência de tumor. (USEPA, 2005a).

3.7.6.2 Estimativa de Risco de Câncer por Exposição a HPAs

A USEPA (2006; 2012) calcula o risco de câncer em uma população por exposição a solo contaminado por um determinado HPA por faixa de idade em um determinado intervalo de tempo utilizando a Equação 4:

$$risco_j = C \times \frac{IR_j \cdot CF \cdot EF_j \cdot ED_j}{BW_j \cdot AT} \times SF \times ADAF_j \quad (4)$$

onde $risco_j$ é o risco de câncer por exposição ao HPA à j -ésima faixa etária da população, C é a concentração do HPA em B(a)P_{eq} em $mg\ kg^{-1}$, IR_j é a taxa de ingestão da j -ésima faixa etária, CF é o fator de conversão de $10^{-6}\ kg\ mg^{-1}$, EF_j é a frequência de exposição (ex. dias por ano) da j -ésima faixa etária, ED_j é a duração da exposição da j -ésima faixa etária, BW_j é o peso corporal médio da j -ésima faixa etária, AT é tempo de vida médio (70 anos ou 25.550 dias), SF é o fator potencial de câncer por inalação de B(a)P em $(mg/kg\text{-}dia)^{-1}$, e $ADAF_j$ é um fator de ajuste para a j -ésima faixa de idade. Como crianças são consideradas mais suscetíveis a contaminantes, na ausência de dados específicos para o contaminante, a potência do contaminante (ou seja, a concentração), é multiplicado por 10 para crianças com menos de 2 anos, e por 3 para crianças e adolescentes entre 2 e 16 anos (USEPA, 2005b). Para inalação de HPAs, a unidade da concentração C é $ng\ m^{-3}$, IR é a taxa de inalação em $m^3\ d^{-1}$ e o fator de conversão CF é $10^{-9}\ mg\ ng^{-1}$.

Por exemplo, podemos estimar o risco de câncer por exposição a uma concentração de $3\ ng\ m^{-3}$ de benzo(b)fluoranteno durante 30 anos. O Quadro 9 mostra os parâmetros necessários para fazer o cálculo. Como benzo(b)fluoranteno tem um fator de equivalência de toxicidade de 0,1 em relação a B(a)P, a concentração utilizada seria $0,3\ ng\ m^{-3}$.

Quadro 9: Parâmetros para calcular risco a câncer

Parâmetro	Unidade	Faixa de Idade				Referência
		0<2	2<6	6<16	16<30	
C	ng/m ³	0,3	0,3	0,3	0,3	d
IR	m ³ /dia	8	10	15	16	e
CF	mg/ng	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	
BW	kg	8	15	70	70	e
EF	dias/ano	365	365	365	365	
ED	anos	2	4	10	14	
AT	dias	25.550	25.550	25.550	25.550	a,b, e
SF	(mg/kg-dia) ⁻¹	3,9	3,9	3,9	3,9	f
ADAF	em dimensão	10	3	3	1	a,b,c

a) USEPA, 2012; b) USEPA, 2006; c) USEPA 2005b d) BOSTRÖM, 2002; e) USEPA 2011; f) OEHHA, 2017

O risco total de câncer durante 30 anos seria a soma do risco dos quatro intervalos de tempo.

$$risco_{(0-<2)} = 0,3 \times \frac{8 \cdot 10^{-6} \cdot 365 \cdot 2}{8 \cdot 25.500} \times 3,9 \times 10 = 3,34 \times 10^{-6}$$

$$risco_{(2-<6)} = 0,3 \times \frac{10 \cdot 10^{-6} \cdot 365 \cdot 4}{15 \cdot 25.500} \times 3,9 \times 3 = 1,34 \times 10^{-6}$$

$$risco_{(6-<16)} = 0,3 \times \frac{15 \cdot 10^{-6} \cdot 365 \cdot 10}{70 \cdot 25.500} \times 3,9 \times 3 = 1,07 \times 10^{-6}$$

$$risco_{(16-<30)} = 0,3 \times \frac{16 \cdot 10^{-6} \cdot 365 \cdot 14}{70 \cdot 25.500} \times 3,9 \times 1 = 5,35 \times 10^{-6}$$

$$\text{Risco Total}_{(0-<30)} = 3,34 \times 10^{-6} + 1,34 \times 10^{-6} + 1,07 \times 10^{-6} + 5,35 \times 10^{-6} = 6,29 \times 10^{-6}$$

Este resultado significa uma estimativa de 6 casos adicionais de câncer numa população de um milhão.

3.7.6.3 Avaliação Probabilística

Avaliação probabilística de risco é um grupo de técnicas que incorpora incerteza e variabilidade na avaliação. Numa avaliação probabilística, a variável de interesse (ex. risco de câncer devido a exposição a um poluente) é reportada

como um intervalo de confiança ou percentil e os parâmetros de entrada do modelo assumem uma distribuição probabilística (ex. normal, lognormal, triangular, uniforme, etc.).

3.7.6.3.1 Variabilidade e Incerteza

Variabilidade refere-se a variação, diversidade e heterogeneidade naturais inerentes ao longo do tempo, espaço ou individuais dentro de uma população ou estágio de vida. (USEPA, 1997; NARDOCCI, 2010) Exemplos de fontes de variabilidade são características fisiológicas (ex. peso corpóreo, taxa de inalação), fatores comportamentais (taxa de ingestão de moluscos), e fatores ambientais (concentração de um poluente).

A incerteza refere-se a conhecimento imperfeito ou falta de conhecimento preciso do mundo físico, seja pelos valores de interesse específico ou na descrição do sistema. (USEPA, 2011) Em outras palavras, surge de uma lacuna de conhecimento de um parâmetro, modelo ou cenário. Fontes de incerteza são erros de medida, de amostragem e sistêmicos. Incerteza em relação a modelos surge a partir de simplificações de processos reais, erros de especificação, erros de uso e a escolha de variáveis inadequadas. A incerteza de cenários surge de descrições incorretas e análise incompleta. (USEPA, 1997; NARDOCCI, 2010)

Variabilidade e incerteza tem o potencial de obter-se resultados superestimados ou subestimados do risco previsto. A análise probabilística de risco fornece estimativas da faixa e expectativa de um risco ao invés de uma estimativa pontual.

3.7.6.3.2 Interdependência de variáveis

Um possível problema com avaliação probabilística é não considerar a interdependência de variáveis. Por exemplo, no caso de exposição por via dermal, o peso corpóreo e área de superfície da pele são interdependentes. Neste caso, o risco de nível alto (percentil 95) é superestimado e o risco de nível baixo (percentil 5) é subestimado. Já que muitas vezes as variáveis fisiológicas

dependem da idade da pessoa, uma maneira de abordar esta interdependência é dividir a análise por faixa de idade. Finley e Paustenbach reportaram que dividir uma análise em 3 ou mais faixas de idade durante um tempo de vida resolve esta questão. (FINLEY e PAUSTENBACH, 1994).

3.7.6.3.3 Distribuição de probabilidade de parâmetros de entrada

Numa análise quantitativa de incerteza, distribuições de probabilidade são definidas para os parâmetros incertos. As distribuições podem ser resultados de dados experimentais, como também podem ser definidas fruto de determinação subjetiva baseada no conhecimento de um perito. Quando há dados limitados mas a incerteza é relativamente baixa (menos de uma ordem-de-magnitude), pode utilizar-se uma distribuição uniforme. Se sabe o valor mediano, uma distribuição triangular é apropriada. Quando a incerteza é maior do que um fator de 10, sugere-se usar uma distribuição lognormal ou logtriangular. (HAMMONDS et al, 1994).

Finley e Paustenbach reportaram que a distribuição (normal, lognormal, etc.) da função densidade de probabilidade (FDP) é geralmente menos importante do que a validade e aplicabilidade da base de dados. Usando uma base de dados para a ingestão de água de torneira potável, compararam o risco de câncer dos percentis 50 e 95 usando dois FDPs diferentes: o lognormal e o *bootstrap*. A diferença dos resultados foi de menos de 1%. (FINLEY e PAUSTENBACH, 1994)

3.7.6.3.4 Simulação Monte Carlo

Numa simulação Monte Carlo, distribuições (eg. normal, lognormal, triangular, uniforme) são definidas para alguns parâmetros de entrada. Amostras aleatórias são puxadas respeitando as distribuições definidas. O algoritmo utilizado gera dados pseudo-aleatórios, pois os dados seguem uma sequência repetida. (CULLEN E FREY, 1999; NARDOCCI, 2010). Desta forma, a partir de poucos dados e uma distribuição definida, uma simulação pode ser feita como se estivesse um número de amostras maior. Os resultados são

interpretados de forma probabilísticas dentro de um intervalo de confiança (eg. 95%) ou percentil.

A primeira instância conhecida em que se utilizou amostras aleatórias para fins determinísticos foi o experimento do francês Georges Louis LeClerc, o Conte de Buffon (1708-1788) em que ele jogou uma agulha com o mesmo comprimento do espaço entre linhas paralelas. Ele jogou a agulha várias vezes e determinou que a probabilidade da agulha atravessar uma linha é $2/\pi$. (HARRISON, 2010)

Nos anos 40 do século 20, John von Neumann e Stanislaw Ulam trabalhavam no desenvolvimento de armas nucleares e investigavam a difusão de neutrons em certos materiais para fins de proteção da radiação. Eles estudavam a probabilidade que os neutrons passariam por um certo comprimento do material em questão. Não conseguindo progresso com métodos determinísticos, von Neumann desenvolveu um método de gerar números pseudo-aleatórios. Um colega sugeriu dar o nome de “Método Monte Carlo”, onde o tio de Ulam jogava. (HARRISON, 2010)

3.7.6.3.5 Crystal Ball da Oracle

Em 2008, uma revisão de três pacotes de software foi feita por Sugiyama. (SUGIYAMA, 2008). Os pacotes revisados foram: 1) o Crystal Ball da empresa Oracle; 2) @RISK da empresa Palisade; e 3) Risk Solver da empresa Frontline Systems, Inc. Os critérios técnicos avaliados foram:

- poder simular milhares de casos, permitindo a análise da probabilidade de eventos extremos
- modelar a interdependência estatística entre variáveis incertas
- identificar as variáveis incertas que mais afetam as distribuições dos resultados
- mostrar de forma clara as distribuições dos resultados
- lidar com otimização e incerteza

A conclusão da revisão foi que o Crystal Ball é o pacote mais completo para simulação e otimização usando o método Monte Carlo. (SUGIYAMA, 2008)

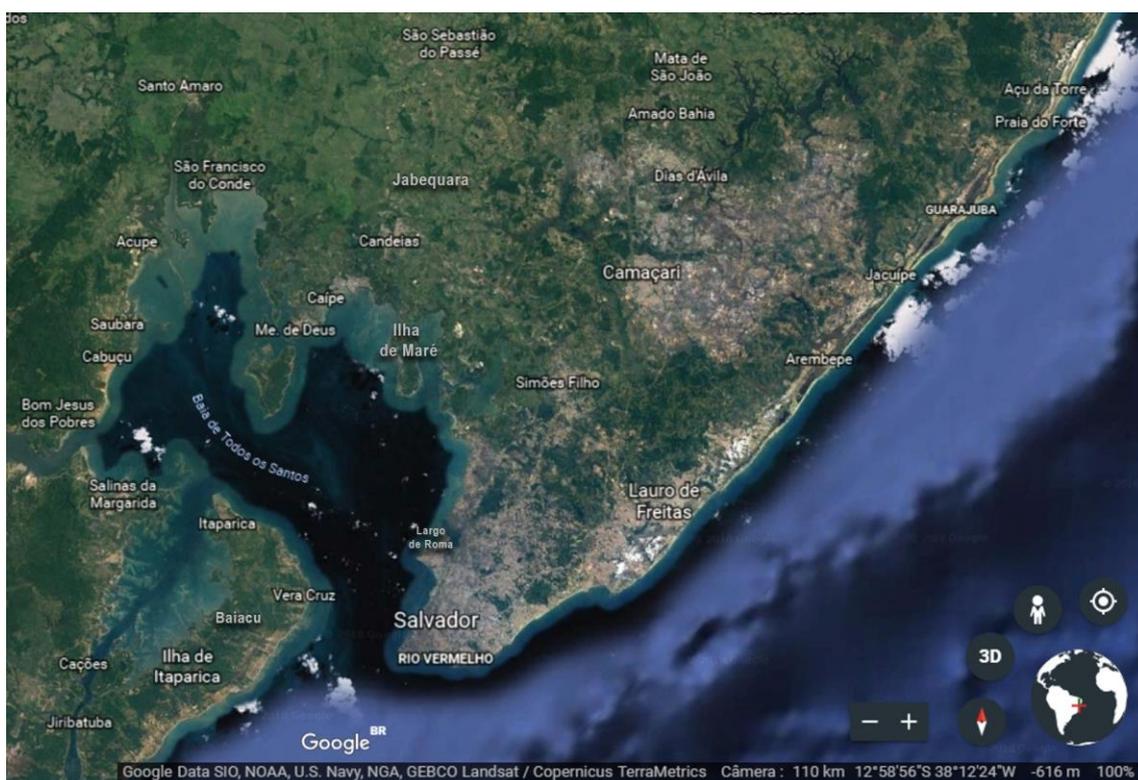
4 MÉTODO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

O Recôncavo Baiano é a região geográfica entorno do litoral da Baía de Todos os Santos (BTS), englobando também o seu interior onde existem mais de 50 ilhas. A altimetria da parte terrestre do Recôncavo varia de 0 a 200 m acima do mar, e os municípios costeiros que fizeram parte deste estudo apresentam as mais baixas altimetrias, de 0 a 50 m. (NASCIMENTO; SANTOS, 2014) A Figura 7 apresenta a imagem aérea do Recôncavo Baiano e do litoral norte da zona metropolitana de Salvador, onde se pode ver as áreas urbanizadas e industriais e as áreas de cobertura vegetal (natural ou agropastoril) na zona terrestre. Observa-se que as áreas marginais dentro da baía apresentam baixa profundidade numa faixa larga o que indica baixa energia ou seja, baixa dinâmica das águas.

O sedimento da parte norte da BTS é constituído, predominantemente, de lama, com algumas pequenas áreas de mistura de areia fina e muito fina na margem oeste e de mistura de areia média com areia muito grossa em parte das margens da Ilha dos Frades e a Ilha de Maré. (LESSA et al., 2000) A presença de lama favorece a adsorção de substâncias orgânicas, entre elas os HPAs, na superfície das partículas de sedimento.

Figura 7: Imagem aérea do Recôncavo da Bahia e do litoral norte, Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth

O clima no Recôncavo é tropical úmido, com temperatura média anual variando entre 24-25 °C e pluviosidade média de 1600 a 2200 mm, sendo a faixa litorânea a mais úmida do Recôncavo e com a maior pluviosidade. Os ventos alísios, que são ventos constantes e em escala planetária, dominam no Recôncavo, vindo do leste e do sudeste predominantemente, e velocidade média variando entre 2,0 e 2,5 m/s na região litorânea. Dentro do padrão típico de circulação atmosférica do Recôncavo, os períodos de calmaria ocorrem geralmente na madrugada, quando os poluentes emitidos não se dispersam, permanecendo nas áreas acima das próprias fontes emissoras. No início da manhã os ventos amenos que sopram provenientes, principalmente, do leste e nordeste transportam a carga emitida na madrugada pelo Polo Petroquímico e CIA para o oeste e sudoeste do Recôncavo, passando pela BTS. Durante o dia, quando os componentes eólicos do sudeste também sopram, os poluentes aéreos de Salvador, inclusive os resultantes do tráfego veicular, são transportados para a baía e para as áreas do quadrante noroeste do Recôncavo. Dessa forma, as substâncias atmosféricas emitidas ao norte são levadas pelos ventos para as cidades e vilas localizadas a noroeste da baía, como São

Sebastião do Passé e Lamarão do Passé, sendo em parte captadas pelas bacias dos rios Subaé e Paraguaçu e daí drenadas ao seu destino final nas águas da BTS.

O Recôncavo Baiano abriga três polos industriais principais:

- Petróleo e gás, situado na costa norte da Baía de Todos os Santos (BTS), compreendendo exploração (cerca de 2.000 poços produzindo aproximadamente 32.000 barris por dia); refino (Refinaria Landulfo Alves-Mataripe-RLAM, no município de São Francisco do Conde com capacidade instalada de 323 mil barris por dia, onde são refinados petróleos de diversas procedências) com produção de diesel, gasolina, querosene de aviação, nafta, petroquímica, gases petroquímicos, entre outros; produção de energia termoelétrica, tancagem e movimentação através do terminal marítimo no município de Madre de Deus TEMADRE).
- Centro Industrial de Aratu (CIA), na parte nordeste da BTS, nos municípios de Simões Filho e de Candeias, com mais de 140 indústrias multissetoriais, com metalurgias ferrosa e não ferrosas, indústrias químicas, alimentícias, eletroeletrônicas, equipamentos, plásticos, produtos acabados, entre outras; 2 portos ambos na margem nordeste da BTS: o Terminal Portuário Miguel de Oliveira, privativo da Ford, no canal de Cotegipe da baía de Aratu e o porto de Aratu, por onde entram os insumos industriais e são escoados os produtos.
- Polo Petroquímico de Camaçari, situado no município de Camaçari, a cerca de 31 km na direção nordeste da margem nordeste da BTS, com cerca de 90 empresas relacionadas à produção do setor petroquímico, têxtil, bebidas, equipamentos para energia eólica, metalurgia (de cobre), uma planta de celulose solúvel além de serviços associados, representando 20% do produto interno bruto do estado e 30 % das exportação da Bahia. O escoamento dos produtos voláteis e semivoláteis do polo é feito no porto TEQUIMAR, próximo ao porto de Aratu, na BTS

A divisão político-administrativa do Recôncavo está apresentada no mapa da Figura 8, o qual consta do Atlas Sócioambiental do Recôncavo da Bahia. (TAVARES; NASCIMENTO, 2014) Observa-se que duas das maiores ilhas, Ilha dos Frades e Ilha de Maré, pertencem ao município de Salvador, que é a capital do Estado. Por outro lado, a ilha de Itaparica, a maior do Recôncavo, é dividida em dois municípios. É também interessante notar que as águas da baía são divididas politicamente, pertencendo a municípios diversos, o que pode constituir um fator dificultador para a gestão ambiental.

Figura 8: Mapa da divisão político-administrativa do Recôncavo da Bahia, Brasil



Fonte: CERQUEIRA; NASCIMENTO, 2014

4.2 – DESENHO DO ESTUDO DE RISCO

Vários estudos foram realizados em épocas diferentes e de forma independente, medindo as concentrações de HPAs em material particulado atmosférico (TAVARES, 1996b; SILVA, 2009; ROCHA et al, 2009; ROCHA et al, 2012), água de beber (MONTEIRO, 2016), e moluscos comestíveis em diversos pontos do Recôncavo. (TAVARES, 1996a; OLIVEIRA, 2003; CRA, 2004; SANT'ANNA JUNIOR, 2007; TAVARES, 2008) Os resultados desses estudos serviram como base de dados para fazer uma análise probabilística de risco de câncer devido à exposição de HPAs por essas três vias.

Os critérios adotados para a seleção das localidades foram:

1. Localidades com exposição comprovada por medidas de ar, água ou pescados.
2. Posição geográfica a jusante dos ventos predominantes ou das correntes marinhas de diferentes fontes, industriais e portuárias.
3. Existência de comunidades de pescadores e marisqueiras próximos a potenciais fontes de HPAs.
4. Posição geográfica fora da área de influência de fontes industriais ou urbanas para localidades de referência.
5. Metodologia analítica adequada em termos de limite de detecção e com controle de qualidade da precisão e exatidão rastreável internacionalmente (comprovação com análise de amostra de referência certificada).

O quadro 10 mostra os locais selecionados para a análise de risco probabilística com exposição humana a HPAs no material particulado atmosférico, moluscos comestíveis e/ou água de beber no Recôncavo Baiano, juntamente com os dados da população local e principais influências ambientais. Um mapa com a distribuição geográfica das localidades está apresentado na Figura 9. O mapa foi construído utilizando-se o mesmo formato dos mapas de distribuição de poluentes utilizados no Atlas Socioambiental do Recôncavo Baiano (TAVARES; NASCIMENTO, 2014) para facilitar correlações com os demais dados nele registrados e a eventual inserção em edições futuras do mesmo. O mapa

apresenta o ponto central dos polos industriais e das localidades com os respectivos tipos de dados disponíveis; a posição dentro de Salvador selecionada dentre os locais que dispõem de dados atmosféricos de HPAs; as rodovias (tráfego representa uma das fontes de HPAs).

Quadro 10: Localidades estudadas: população, tipo de dados disponíveis e fontes locais de HPAs.

Localidade (população)	Dados de ar	Dados de água de beber	Dados de moluscos comestíveis	Fontes locais de HPAs
Arembepe (*) Latitude: 12°76' Longitude: 38°17'	X			Não há. À longa distância, partículas dos navios
Baiacu (*) Latitude: 12°59'33" Longitude: 38°42'23"			X	Potencial aporte, via aquática de vazamentos de poços de petróleo no norte da ilha de Itaparica
Caípe (*)	X	X	X	Local de mariscagem mais próximo da RLAM
Candeias (90.000 hab) Latitude: 12°68' Longitude: 38°55'	X	X		Fontes industriais variadas, inclusive de fábrica de eletrodos de grafite
Ilha de Maré-Bananeiras (6.435 hab; Vila de Bananeiras 600 hab) Latitude: 12°46'30" Longitude: 38°30'56"	X		X	Local de mariscagem. Área de influência da RLAM, do CIA e dos portos industriais.
Jabequara (*)	X			Fontes industriais do CIA
Madre de Deus (17.374 hab) Latitude: 12°74'	X	X	X	Local de mariscagem. Área de influência da RLAM, fábrica de

Longitude: 38°61'				asfalto e porto TEMADRE
Praia do Forte (1800 hab)	X			Não há. À longa distância, partículas dos navios
Salvador – L. Roma - (2,9 milhões hab) Latitude: 12°94' Longitude: 38°51'	X	X		Jusante da direção predominante dos ventos que atravessam Salvador
Saubara (11 mil) Latitude: 12°44'08" Longitude:38°45'00"			X	Local de mariscagem. Sem influências diretas
S. Francisco do Conde (39.338 hab) Latitude: 12°52'12" Longitude: 38°44'48"	X		X	Local de mariscagem. Área de influência da RLAM

*Vila pesqueira, com menos de 1000 habitantes.

As 11 localidades selecionadas do Recôncavo que preenchem os critérios foram: Salvador, a capital da Bahia, de natureza urbana, localizada na parte baixa da cidade, onde foi selecionado um local que corresponde a um bolsão de estagnação de vento, onde existe tráfego intenso local, incluindo ônibus e caminhões, e onde as massas de ar vindas do Atlântico e que aí chegam já passaram por grande parte da cidade; Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde, de características urbana-industrial, por serem cidades situadas na área de influência direta das indústrias do CIA e/ou refinaria de petróleo; Jabequara, por ser uma vila próxima ao CIA, ao norte de Candeias, e fora da direção dos ventos predominantes; Caípe, por ser a área de mariscagem mais próxima da refinaria RLAM; Bananeiras, na ilha de Maré, por ser uma área de mariscagem que está sob a influência direta dos derramamentos de petróleo da RLAM e do porto da Petrobrás, TEMADRE, dos derramamentos dos portos dedicados as áreas industriais do CIA e Polo Petroquímico e das emissões aéreas das indústrias e áreas de estocagem do CIA; Saubara, por estar a

jusante dos ventos predominantes que passam pelo CIA, do outro lado da baía em relação a área industrial, na costa oeste da baía; Baiacu, por estar na área sudeste da baía, com baixa influência aérea da área industrial, porém à jusante das correntes marinhas durante a maré enchente provenientes de alguns poços de exploração de petróleo situados ao norte da ilha de Itaparica; Arembepe e Praia do Forte, vilas costeiras de pesca e turismo, onde as massas ar aportam diretamente do Atlântico Sul, longe da influência industrial ou urbana, escolhidos como sítios de referência, sem influência direta de fonte de contaminação.

Figura 9: Mapa com as localizações das populações para as quais o risco probabilístico de incremento do número de cânceres (70 anos) foi estimado.



4.3 DESCRIÇÃO DAS LOCALIZAÇÕES ESTUDADAS E DOS DADOS EXISTENTES

4.3.1. Cidade do Salvador, Largo de Roma

Salvador, capital do Estado da Bahia, primeira capital do Brasil, situada em uma península de forma triangular situada na entrada da Baía de Todos os Santos. O lado leste do triângulo é banhado pelo Oceano Atlântico, e o lado oeste pelas águas da BTS (Figura 10). A cidade do Salvador possui uma superfície aproximada de 693 mil km², sendo aproximadamente 343 mil km² de território emerso dos quais 30 km² corresponde a 4 ilhas, e aproximadamente de 350 mil km² de território molhado, ou seja, de águas da Baía de Todos os Santos. Conta hoje com cerca de 2,9 milhões de habitantes.

A cidade foi fundada em cima de uma falha geológica denominada de falha de Salvador, sendo que uma parte da cidade se situa na altitude 85 m (Cidade Alta) e outra parte ao nível do mar (Cidade Baixa). A figura 11 mostra a ocupação urbana nos dois níveis e também na encosta. Os ventos predominantes são os alísios provenientes dos quadrantes sudeste, este e nordeste. O número atual de veículos registrados em Salvador é de 866 mil, dos quais 34 mil são de veículos pesados e 131 mil são motos e motonetas.

Figura 10: Contorno da cidade do Salvador, Bahia, Brasil



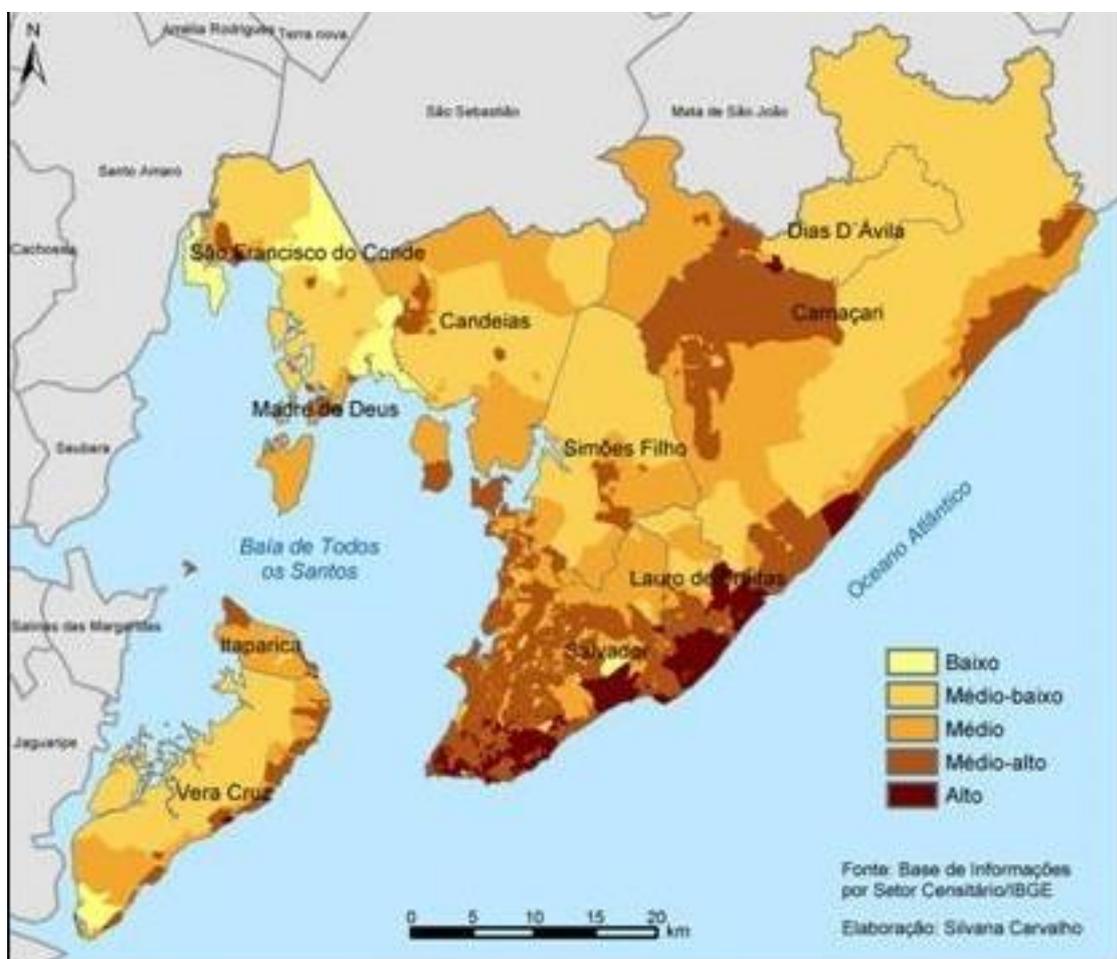
Fonte: Google Earth

Figura 11: Foto da cidade do Salvador, mostrando a ocupação urbana de parte da falha de Salvador (Cidade Alta e Cidade Baixa)



Com o desenvolvimento industrial ao norte de Salvador, desde a margem norte da BTS, com a instalação da refinaria Landulfo Alves em 1950, à borda nordeste da BTS, com a criação do Centro Industrial de Aratu em 1969 e com a implantação do Pólo Petroquímico na década dos 70 à nordeste do CIA e de Salvador, a área urbana de Salvador e dos municípios ao norte se expandiram formando a região metropolitana de Salvador, conhecida como Grande Salvador. Hoje a Grande Salvador ocupa uma área de 4,375.123 km² e conta com população aproximada de 4 milhões de habitantes. A figura 12 mostra a Grande Salvador e o nível de desenvolvimento regional.

Figura 12: Região Metropolitana de Salvador: nível de desenvolvimento regional



Fonte: CARVALHO, S.S.; SILVA, B.V.N., 2008

Os dados de HPAs selecionados para a análise de risco de Salvador foram obtidos de um estudo procedido no Largo de Roma, na Cidade Baixa,

próximo a margem leste da BTS. Selecionou-se esse ponto por ser um dos poucos existentes na cidade dispondo de dados de HPAs numa área passível de exposição alta da população, por ser uma área de estagnação de ventos, com grande movimentação de veículos leves e pesados, e potencialmente receber aporte de grande parte do restante da cidade devido aos ventos predominantes vindo da costa do Atlântico. Essa área de cidade Baixa apresenta a maior densidade de clínicas dedicadas a problemas respiratórios. A figura 13 apresenta uma foto aérea de Salvador tirada do extremo sul da cidade (Farol da Barra) para o norte. A localização do largo de Roma está mostrada com uma seta vermelha, e a direção predominante dos ventos está representada à direita, de onde se infere que as massas de ar vêm do Atlântico sul, das direções SE, E e NE, percorrem parte da cidade até passarem no local onde foram amostradas.

Figura 13: Foto aérea de Salvador com direção dos ventos predominantes e localização do Largo de Roma



As amostras de material particulado atmosférico foram coletadas durante 5 dias na estação chuvosa, com precipitação diária de 0,2 a 3,0 mm e com temperatura média diária de 23,2 a 24,1°C, entre os dias 2 e 7 de agosto de 2007, com ventos predominantemente de SE com velocidade de 2,0 a 2,9 m s⁻¹ e 5 dias na estação seca, sem precipitação, com temperatura média diária de 26.6 a 27,0°C, entre os dias 11 a 16 de janeiro de 2008, com ventos predominantemente de NE, com velocidade entre 1,4 e 2,6 m s⁻¹. As coletas foram feitas em dias consecutivos com amostrador de grande volume PM10, com

diâmetro de corte de 10 ± 5 % um, durante o período de 24 horas. (SILVA, 2009) Os 16 HPAs prioritários foram determinados individualmente sendo a precisão e exatidão das análises comprovadas por análise em iguais condições do material de referência certificado de poeira urbana NIST-1649a (SILVA, 2009). Para o estudo de risco, apenas os 8 carcinogênicos adotados pelo EPA foram considerados, normatizados para benzo(a) pireno utilizando os fatores de toxicidade, somados para cada estação e obtidas as médias para os dois períodos de medição. Para os dados abaixo do limite de detecção foram considerados, para a soma, $\frac{1}{2}$ do valor do limite de detecção. A média aritmética das duas estações foi o valor utilizado para alimentação do modelo. Como a maior incerteza envolvida nesse valor para fins de modelagem decorre do pequeno número de medidas disponíveis, as incertezas decorrentes das análises foram negligenciadas.

A alimentação dos moradores de Salvador, inclusive do Largo de Roma, tem procedências diversificadas, inclusive no caso de pescados e mariscos. Por essa razão não existem estudos de HPAs nesse tipo de alimento.

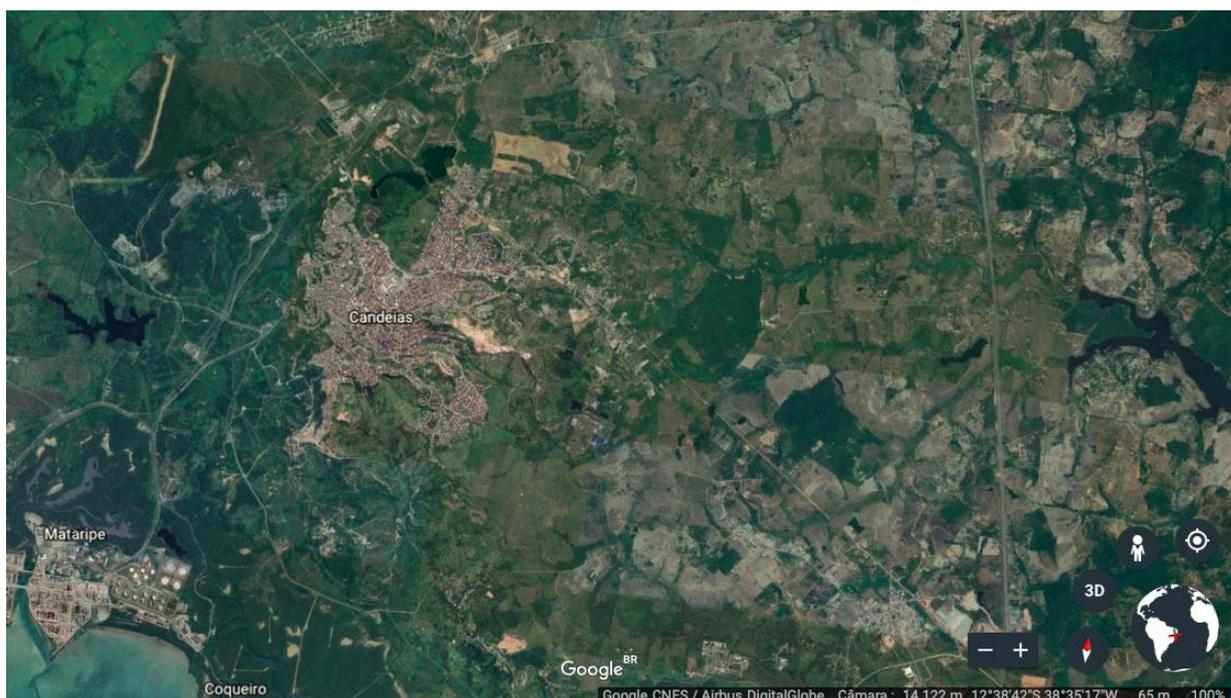
Os dados da água de beber provêm do estudo procedido em (TAVARES, 2008). A amostragem foi feita da água de torneira fornecida pela empresa de abastecimento de água e o protocolo de análise foi semelhante ao utilizado para análise do material particulado atmosférico. (SILVA, 2009)

4.3.2. Candeias

Candeias é uma cidade de 83.158 hab, tem sua atividade econômica girando em torno do parque industrial de Aratu, próxima dos portos de Aratu e do TEQUIMAR (porto de entrada e escoamento de produtos do Polo Petroquímico de Camaçari), a 5 km da segunda maior refinaria de petróleo do país, a RLAM. Fica à beira da rodovia BR 324 e se liga à mesma pela BA 522. A Figura 14 apresenta uma foto aérea de Candeias e sua posição à jusante dos ventos predominantes e grande proximidade com a área altamente industrializada do CIA, além da sua proximidade também com a RLAM, situada a sudoeste.

As amostras de material particulado atmosférico foram obtidas no bairro de Malemba, na parte sudoeste da cidade de Candeias, conforme pode ser visto na figura 15. As amostras foram obtidas em duas campanhas intensivas de 5 dias consecutivos cada, uma durante a estação chuvosa de 15 a 21 de abril de 2007 e outra durante a estação seca, de 5-10 de dezembro do mesmo ano.

Figura 14: Vista aérea da cidade de Candeias, com inúmeras plantas de produção à direita e a refinaria de Mataripe (RLAM) no canto esquerdo



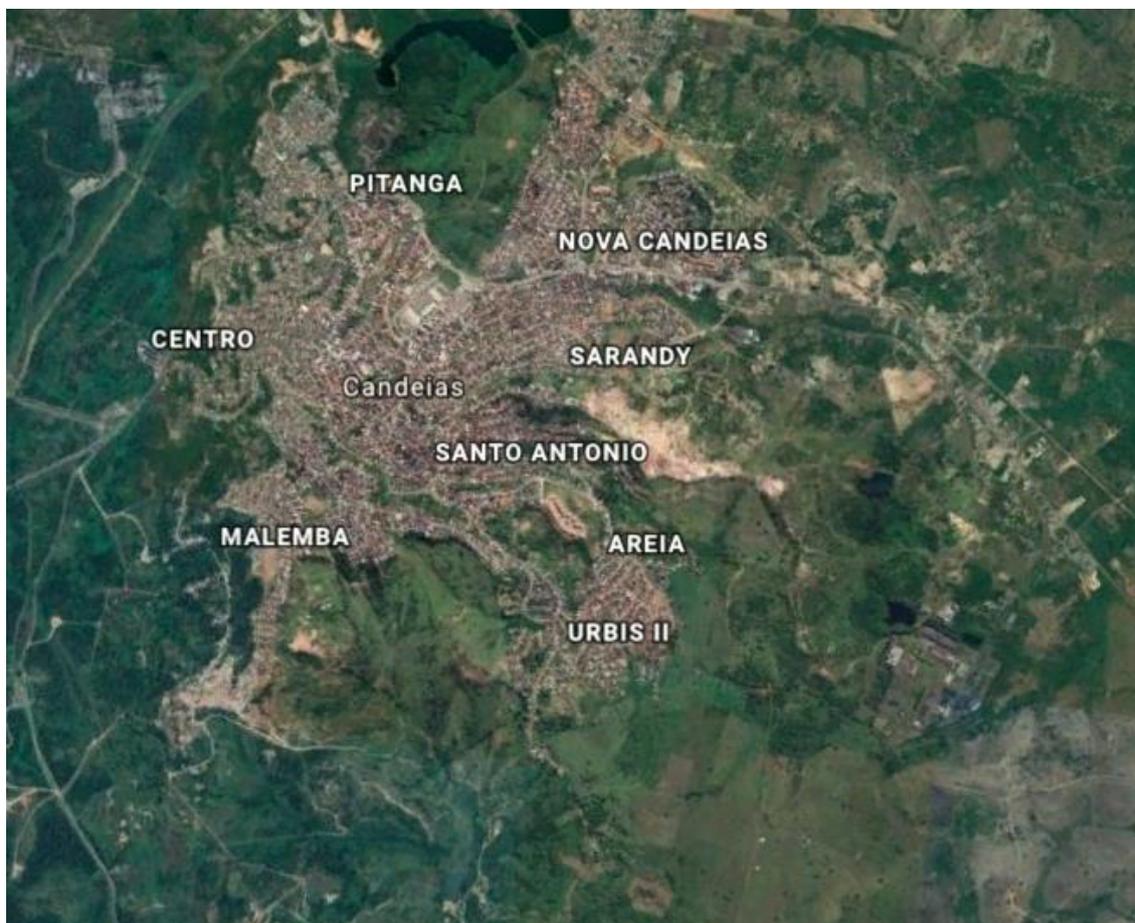
Fonte: Google Earth

As condições meteorológicas da coleta na estação chuvosa foram: temperatura média diária entre 25,4 e 27,1°C, vento de SE com velocidade média variando de 2,5 e 2,7 m s⁻¹, e precipitação diária de 0,83mm a 2,6mm. As condições meteorológicas da coleta na estação seca, em dezembro, foram: temperatura média diária variando entre 25,0 e 27,2 °C, ventos provenientes do NE e SE com velocidade média diária de 3,6 e 4,4 m s⁻¹, e apenas um dia com precipitação de 2,98mm. (SILVA, 2009) A figura 16 mostra uma visão geral da cidade de Candeias.

A metodologia de coleta, as análises químicas e o controle de qualidade das análises foram iguais a das amostras de material particulado do Largo de

Roma em Salvador. (SILVA, 2009) O tratamento dos dados para fins do cálculo do risco neste estudo seguiu os mesmos procedimentos descritos para Salvador.

Figura 15: Vista aérea dos bairros de Candeias, mostrando Malemba onde foram tomadas as amostras para HPAs.



Fonte: Google Earth

Candeias não fica à beira do mar, portanto a alimentação dos moradores de Candeias é diversificada, inclusive em relação a origem de pescados e mariscos. Por essa razão não existem estudos de HPAs nesse tipo de alimento especificamente para Candeias.

Os dados da água de beber provêm do estudo procedido por Tavares (2008). A amostragem foi feita da água de torneira fornecida pela empresa de abastecimento de água e o protocolo de análise foi semelhante ao utilizado para análise do material particulado atmosférico. (SILVA, 2009)

Figura 16: Visão geral da cidade de Candeias, Bahia



As amostras de material particulado atmosférico foram coletadas durante 5 dias na estação chuvosa, com precipitação diária de 0,2 a 3,0mm e com temperatura média diária de 23,2 a 24,1°C, entre os dias 2 e 7 de agosto de 2007, com ventos predominantemente de SE com velocidade de 2,0 a 2,9 m s⁻¹ e 5 dias na estação seca, sem precipitação, com temperatura média diária de 26.6 a 27,0°C, entre os dias 11 a 16 de janeiro de 2008, com ventos predominantemente de NE, com velocidade entre 1,4 e 2,6 m s⁻¹. As coletas foram feitas em dias consecutivos com amostrador de grande volume PM10, com diâmetro de corte de 10 ± 5 % um, durante o período de 24 horas. (SILVA, 2009)

4.3.3. Madre de Deus

Madre de Deus foi uma cidade selecionada para estudos de HPAs e para análise de risco devido à sua condição de cidade à beira do mar, com atividade significativa de mariscagem e proximidade das atividades de extração e refino de petróleo e o possível impacto dessas atividades sobre a saúde de sua

população. A cidade é sede do município de Madre de Deus, um município pequeno encravado no Município de São Francisco do Conde (ver Figura 2). A cidade fica situada em uma ilha a apenas 100m do continente e conta com 17.376 habitantes. A cidade de M. de Deus, foi um sítio de veraneio muito valorizado antes da instalação da RLAM. Atualmente a cidade é cercada por atividades relacionadas à indústria de petróleo e bastante impactada por derramamentos de petróleo do terminal aquaviário da RLAM, conhecido como TEMADRE, situado no extremo da cidade, por potenciais emissões da fábrica de asfalto da Petrobrás situada na sua proximidade, além de estar a apenas 12,5km da própria RLAM com inúmeros derramamentos registrados ao longo dos anos. A figura 17 apresenta uma foto aérea da cidade de Madre de Deus onde se pode observar as instalações das atividades petrolíferas cercando a área urbana da ilha e o local onde foram coletadas as amostras de ar.

Existem extensas áreas de manguezais no entorno da ilha e em suas cercanias, e a atividade de pesca e extração de mariscos é intensa, com consumo de pescados por grande parte da população local.

As amostras de material particulado atmosférico foram obtidas em área residencial, porém muito próxima às atividades portuárias do terminal marítimo da Petrobras (TEMADRE), de inúmeros parques de estocagem de derivados de petróleo e da refinaria Landulpho Alves. O amostrador foi instalado na sede de uma escola da rede pública (Colégio Estadual Professor Magalhães Neto) em uma varanda a cerca de 6 m do nível da rua. A metodologia foi idêntica à descrita para a coleta no Largo de Roma, em Salvador.

Figura 17: Foto aérea da Cidade de Madre de Deus, com o terminal aquaviário a sudoeste da cidade e demais instalações da indústria de petróleo ao norte e leste da cidade e o local de amostragem de material particulado atmosférico



Fonte: Google Earth

As amostras de foram obtidas em duas campanhas intensivas de 5 dias consecutivos cada, uma durante a estação seca de 13 - 19/12/2007 e outra na estação chuvosa de 9 - 14/04/2008 no Centro Educacional Prof. Magalhães Neto, no centro da cidade. As condições meteorológicas da coleta na estação seca foram: temperatura média diária entre 26,7 e 29,1°C, vento de SE, NE e NW com velocidade média variando de 2,5 e 2,7 m s⁻¹, e precipitação apenas de 16 - 17/4 de 5,7mm. As condições meteorológicas da coleta na estação chuvosa, em abril, foram: temperatura média diária variando entre 26,7 a 29,3°C, ventos provenientes do SE e NW com velocidade média diária de 1,8 e 2,1 m s⁻¹, e apenas um, 9-10/4 com precipitação de 0,9 mm. (SILVA, 2009)

Os dados de água foram obtidos de forma semelhante aos de Candeias reportados no item 4.3.2.

Os dados de moluscos comestíveis foram obtidos por Sant'Anna (2007) em uma campanha de coleta em setembro de 2002. A única espécie de molusco comestível ocorrendo nessa época em Madre de Deus foi *Anomalocardia brasiliiana* (papa fumo), que é a espécie mais frequente na BTS. Cerca 39 indivíduos foram coletados e constituíram uma amostra composta, da qual alíquotas foram analisadas. (SANT'ANNA, 2007)

4.3.4. Arembepe

A localidade fica situada no início da Costa dos Coqueiros, no Litoral Norte da Bahia, a 30 km ao norte de Salvador. Ainda apresenta uma natureza exuberante, que alia áreas de proteção ambiental (APAs) a diversidades de praias e ecossistemas. O tráfego veicular local é mínimo. A Figura 18 apresenta uma foto aérea da vila de Arembepe.

Figura 18: Foto aérea de Arembepe, Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth

As massas de ar vêm do Atlântico sul trazidos pelos ventos alísios de nordeste e de sudeste, que se originam ao norte e sul da África, originalmente. Em termos de qualidade do ar, podem transportar a longa distâncias HPAs ou o

produto de suas transformações emitidos por embarcações transitando no Atlântico Sul ou até mesmo das queimadas da África e em termos de transporte a curta distância, HPAs emitidos por barcos a motor usados na pesca. De qualquer forma essas massas de ar podem servir de referência das massas de ar chegando a costa baiana e penetrando Recôncavo adentro.

As coletas de ar foram realizadas na estação de monitoramento global do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET, situada à beira do mar, com um local para coleta de amostras de ar de aproximadamente 8m de altura. A metodologia de coleta foi Hi Vol, idêntica à da coleta de Salvador, Candeias e Madre de Deus, já descrita acima. Foram realizadas 2 coletas, uma no fim da estação chuvosa, de 1 a 6/9/2007, com vento predominante de SE e outra na estação seca, de 9-14/11/2007, com vento predominante de NE. Em ambas as coletas ocorrem algumas chuvas: em setembro, na amostra do dia 4-5, 0,2 mm e na amostra de 5-6, 2,4 mm; em novembro, na coleta de 10-11, 2,6 mm. (SILVA, 2009)

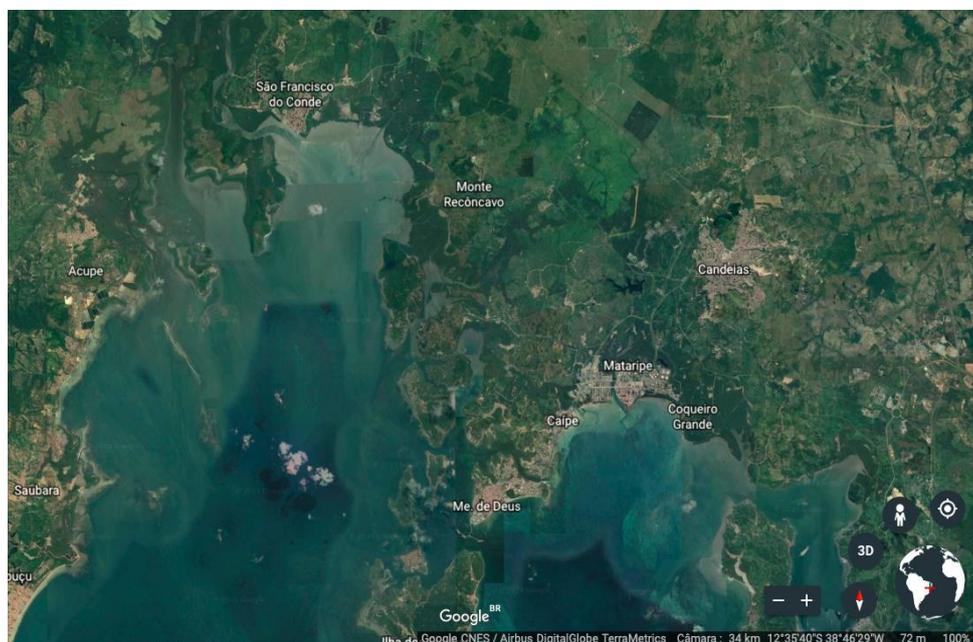
Arembepe é área de pesca de mar aberto, e não apresenta áreas de mariscagem intensa, e por essa razão não existem estudos de HPAs em moluscos comestíveis.

4.3.5. São Francisco do Conde

São Francisco do Conde (SFC) é a cidade sede do município do mesmo nome, hoje com 39.338 hab segundo o IBGE. São Francisco do Conde foi o primeiro município brasileiro a sediar uma refinaria de petróleo no Brasil, Refinaria Landolfo Alves (RLAM), instalada na margem sul do município ao norte da BTS. A cidade de SFC fica a jusante na direção predominantes dos ventos do Centro Industrial de Aratu e do Polo Petroquímico de Camaçari. O município se beneficiou economicamente com a instalação da RLAM, elevando o PIB a um dos três melhores da Bahia, enquanto as condições de saúde encontram-se entre as piores do estado. Por esta razão, e também pelo fato de ser uma cidade à beira do mar, com atividade significativa de mariscagem próxima a antigas atividades de extração de petróleo, esta cidade foi selecionada. A figura 19

apresenta uma foto aérea da cidade de São Francisco do Conde e a área do seu entorno.

Figura 19: Foto aérea de São Francisco do Conde (SFC) em relação à RLAM (Mataripe), Candeias e parte do CIA, Bahia, Brasil



Fonte: Google Earth

Os dados de HPAs no material particulado atmosférico de SFC usado neste trabalho foram obtidos no projeto Determinação de poluentes petrogênicos atmosféricos e avaliação de impacto à saúde de populações expostas no município de São Francisco do Conde. (FAPESB, pedido 7750/2009) Nesse projeto as coletas foram feitas em 2012, na Escola Frei Eliseu Eismann, em duas campanhas intensivas de 24 horas durante 5 dias consecutivos em duas estações do ano, chuvosa (9-14 julho) e seca (13-18 de julho) utilizando-se um impactador Berner com fracionamento das partículas em cinco faixas de tamanho. Para assegurar valores acima dos limites de detecção do método de análise, os filtros de cada fração de tamanho de todos os dias foram juntados para extração e análise. Com isso a informação de variação diária foi perdida.

Os dados de moluscos comestíveis foram obtidos por Oliveira (2003). A única espécie de molusco comestível ocorrendo nessa época em São Francisco do Conde e sendo mariscada foi *Brachidontes exustus* (sururu de pedra). Cerca

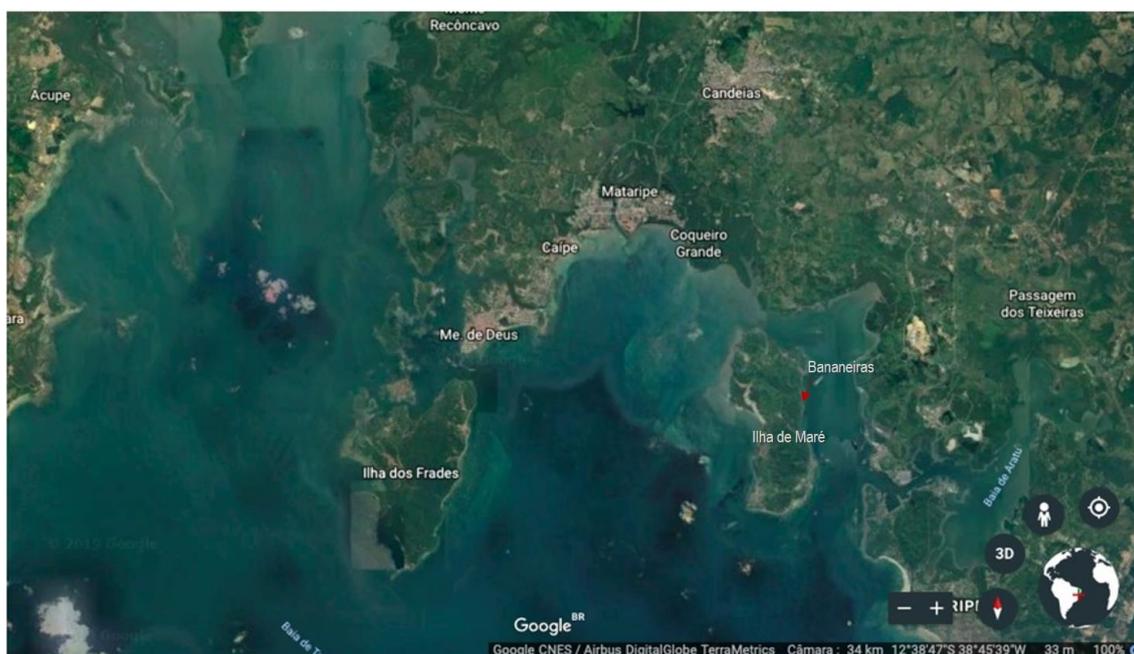
de 20 indivíduos foram coletados e constituíram uma amostra composta, da qual alíquotas foram analisadas. Dessa forma o desvio padrão dos indivíduos não é conhecida.

4.3.6. Ilha de Maré

A Ilha de Maré é a segunda maior ilha da BTS, com área aproximada de 13,79 km² situada na parte nordeste da baía (vide figura 20). Administrativamente pertence ao município de Salvador.

A margem leste da ilha fica a uns 2 km em paralelo do continente, de frente para o CIA, Tequimar e Porto de Aratu, e a margem norte, próxima a RLAM e porto de Madre de Deus. O relevo é acidentado com variação altimétrica da faixa de 0 a 105m. A costa é recortada com manguezais, principalmente ao norte e nordeste da ilha, praias arenosas e falésias.

Figura 20: Ilha de Maré, e localização de Bananeiras, onde foram feitas as amostragens



Fonte: Google Earth

A população atual da ilha é estimada em cerca de 8 mil pessoas. É o maior percentual (92,99%) de etnia negra na cidade do Salvador. Parte da população, constituída de cerca de 404 famílias, ocupando uma área de 6,55 km² e

englobando as comunidades de Bananeiras, Ponta Grossa, Porto dos Cavalos, Martelo e Praia Grande, é de quilombolas. Há pouca migração de residentes. Moreira et al (2016) estudou o albinismo oculocutâneo de comunidades negras em bairros e localidades de Salvador. Na ilha de Maré estudou a população de Bananeiras, registrou a tradição de consanguinidade, e encontrou uma proporção de albinismo 10 vezes maior nessa população (1:1000) do que em outras localidades de Salvador de população predominantemente afrodescendente (1:10000).

Não existem veículos motorizados terrestres na Ilha de Maré. Toda a mobilidade entre as diferentes localidades e o continente é feito com barquinhos a motor.

Os dados utilizados neste estudo são resultado de coleta de ar feita em Bananeiras, uma vila de pescadores e mariscagem na parte nordeste da ilha, onde moram cerca de 600 pessoas que se alimentam, essencialmente, de frutos do mar.

Entre os meses de setembro e outubro de 2005, na vila de Bananeiras, Rocha e colaboradores (2009) coletaram 14 amostras de material particulado atmosférico com diâmetro de partícula igual ou menor do que 10 µm, sendo cada tomada de amostra de 24 h com amostrador Hi-Vol. As análises foram feitas em cada amostra tomada para HPAs individuais com controle de qualidade adequado. Os valores dos oito HPAs cancerígenos considerados neste estudo foram utilizados para calcular o risco probabilístico de câncer na população de Bananeiras. Como apenas os valores médios do período completo de todas as amostras foram registrados no trabalho, não houve condições de calcular-se o desvio padrão da somatória do oito HPAs durante o período.

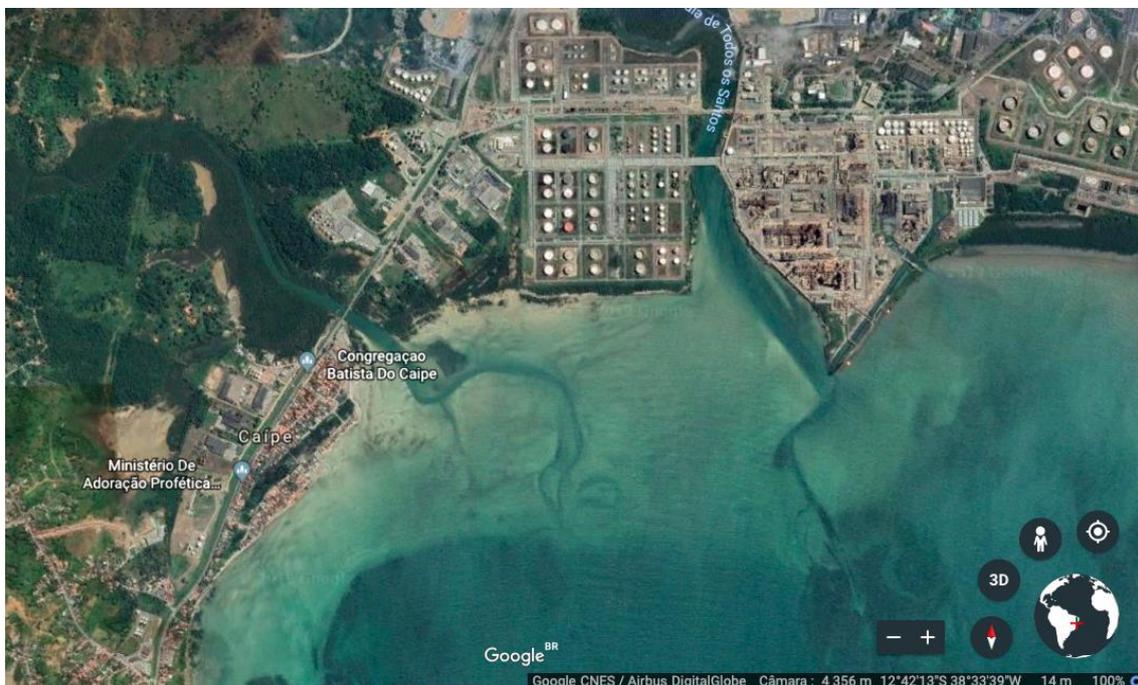
Os dados de moluscos comestíveis foram obtidos por Oliveira (2003) e foram coletados na costa leste da ilha. Na época da coleta na Ilha de Maré, só havia ocorrência de uma espécie de molusco comestível, *Anomalocárdia brasiliiana* (papa fumo). Cerca de 20 indivíduos foram coletados, e as partes

moles comestíveis foram juntadas constituindo uma amostra composta. Dessa forma o desvio padrão dos indivíduos não é conhecida.

4.3.7. Caípe

Caípe é o vilarejo mais próximo da RLAM, com cerca de 1,1 mil habitantes, de baixa renda, com extensa área de manguezal e substrato lodoso, onde a atividade de mariscagem é intensa. A figura 21 apresenta uma foto aérea onde a proximidade de Caípe da RLAM é evidenciada. A figura 22 apresenta uma foto da atividade de mariscagem no período de uma baixa mar.

Figura 21: Foto aérea de Caípe à margem da BTS, situada ao lado da RLAM



Fonte: Google Earth

Figura 22: Foto de mariscagem em Caípe durante maré baixa



Foto: Sonilda Silva

Os dados de HPAs no material particulado atmosférico de Caípe usado neste trabalho, de modo semelhante aos dados de São Francisco do Conde foram obtidos no projeto Determinação de poluentes petrogênicos atmosféricos e avaliação de impacto à saúde de populações expostas no município de São Francisco do Conde. (FAPESB, pedido 7750/2009) As coletas foram feitas apenas na estação seca, de 5 a 10 de março de 2012, utilizando-se um impactador Berner com fracionamento das partículas em cinco faixas de tamanho, na laje de uma casa próxima a Escola Horomar Silva Nogueira. Para assegurar valores acima dos limites de detecção do método de análise, os filtros de cada fração de tamanho de todos os dias foram juntados para extração e análise. Com isso a informação de variação diária foi perdida.

Duas espécies de moluscos comestíveis ocorriam em Caípe na época da coleta (SANT'ANNA JR, 2007) e estavam sendo mariscados: *Anomalocárdia brasíliana* (papa fumo) e *Macoma constricta* (pé de galinha). Cerca de 20

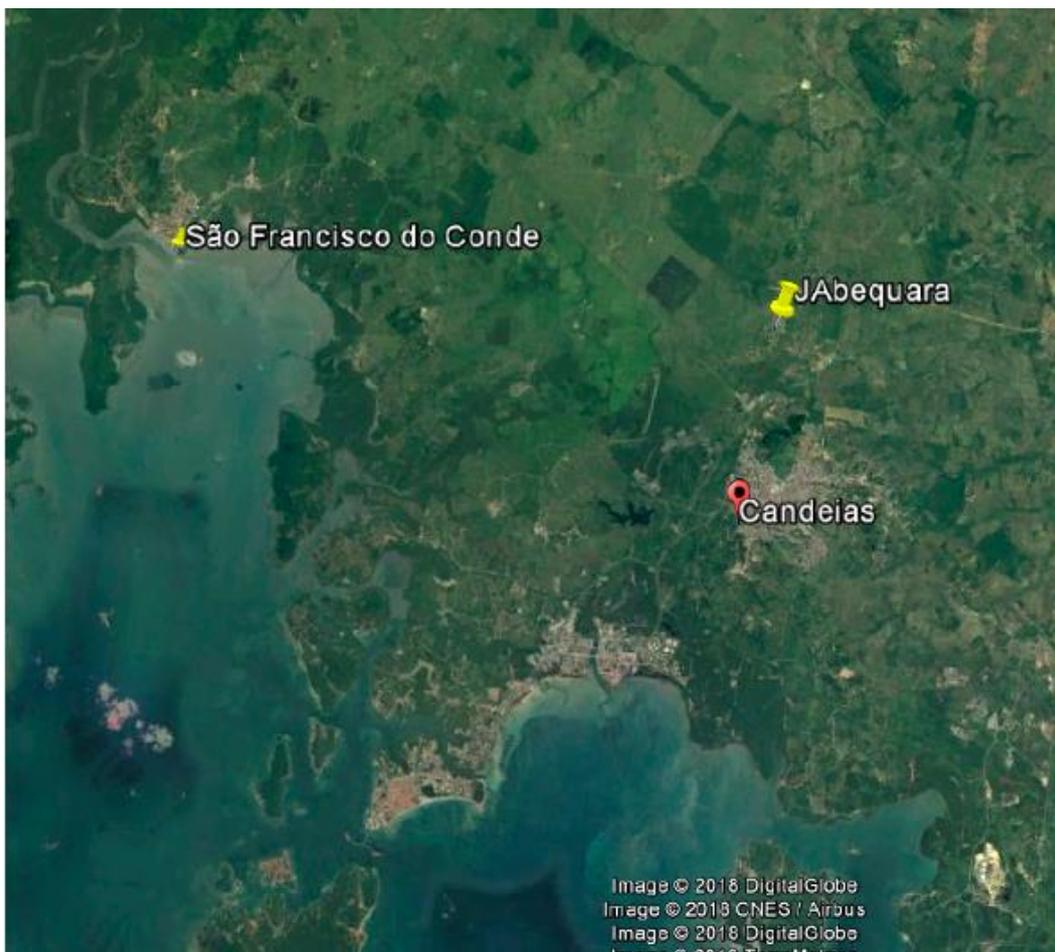
indivíduos de cada espécie foram coletados. As partes moles comestíveis foram juntadas por espécie e constituíram duas amostras compostas, uma de cada espécie, das quais alíquotas foram analisadas. Dessa forma o desvio padrão dos indivíduos não é conhecida.

Os dados da água de beber provêm do estudo procedido por Tavares (2008). A amostragem foi feita da água de torneira fornecida pela empresa de abastecimento de água e o protocolo de análise foi semelhante ao utilizado para análise do material particulado atmosférico. (SILVA, 2009)

4.3.8. Jabequara

Jabequara é um bairro na zona do extremo norte de longe da margem da BTS (vide Figura 23). O tráfego é baixo e existem poucas informações específicas da área.

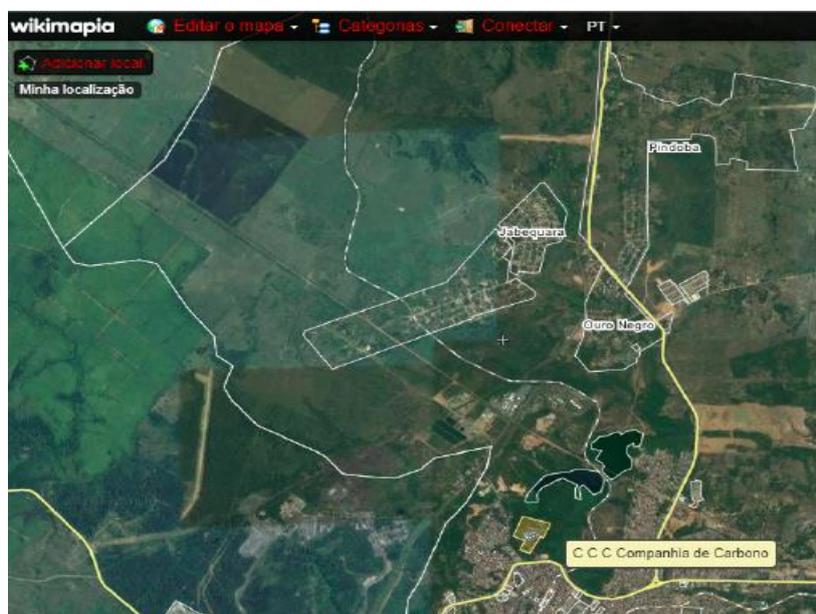
Figura 23: Vista aérea de Candeias, onde Jabequara foi marcada



Fonte: Google Earth

Jabequara foi selecionada para este estudo por ter pouco tráfego e estar a jusante dos ventos predominantes de sudeste do CIA, e particularmente próxima da planta de produção de negro de fumo da Companhia de Carbono Coloidais - CCC, conhecida emissora de HPAs, e que posteriormente foi incorporada à empresa UCAR Produtos de Carbono S/A, hoje desativada (vide Figura 24). Jabequara está a aproximadamente 9 km das margens da BTS, portanto sem área de mariscagem, e com consumo de pescados irregular. Por essa razão só existem dados de material particulado atmosférico.

Figura 24: Jabequara e sua posição na área de influência da antiga Companhia de Carbonos Coloidais



Fonte: Google Earth

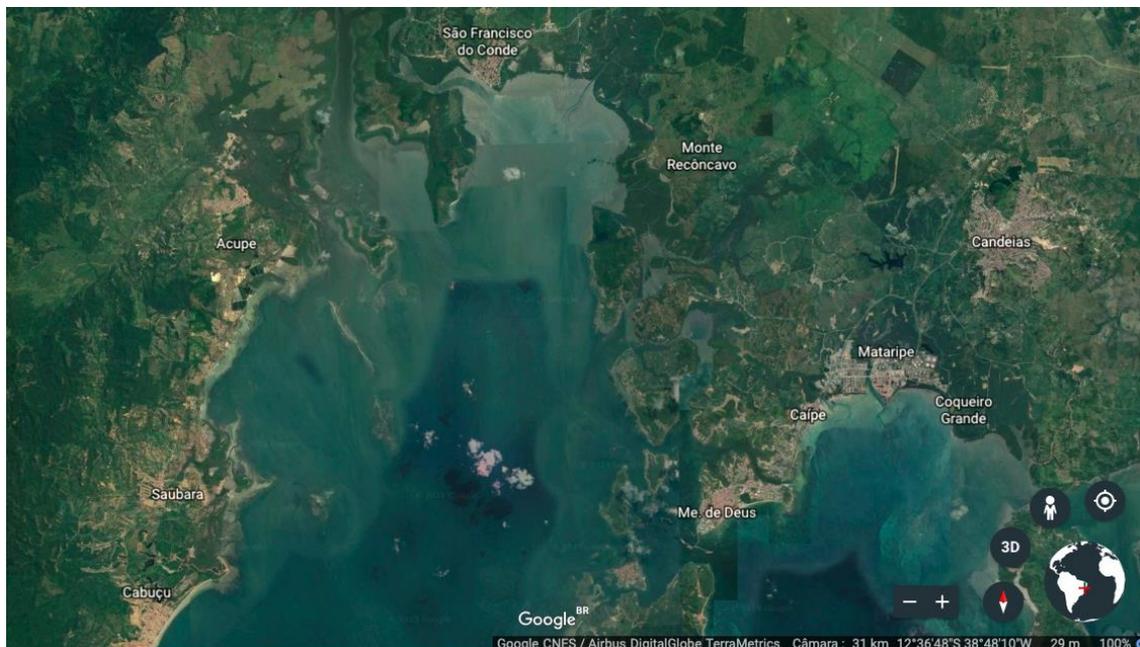
Os dados de HPAs no material particulado atmosférico de Jabequara, usados neste trabalho, de modo semelhante aos dados de São Francisco do Conde e de Caípe, foram obtidos no relatório do projeto "Determinação de poluentes petrogênicos atmosféricos e avaliação de impacto à saúde de populações expostas no município de São Francisco do Conde". (FAPESB, pedido 7750/2009) Foram feitas duas coletas, uma na estação seca (13-18/2/2012) e outra na estação chuvosa (9-12/06/2012) utilizando-se um

impactador em cascada Berner com fracionamento das partículas em cinco faixas de tamanho, na escola Bento Gonçalves Álvaro Rodrigues. Para assegurar valores acima dos limites de detecção do método de análise, os filtros de cada fração de tamanho de todos os dias foram juntados para extração e análise. Com isso a informação de variação diária foi perdida.

4.3.9. Saubara

Saubara é a sede do município do mesmo nome, e fica localizada na margem ocidental da BTS, ao norte do município, aproximadamente na mesma latitude de Madre de Deus e de Bananeira, e distando em linha reta de primeira 31 km, e da segunda 50 km (vide Figura 25).

Figura 25: Foto aérea da cidade de Saubara em relação ao antigo campo petrolífero de D.João, e alinhada de W-E com a cidade de Madre de Deus, com a vila de Bananeiras, na Ilha de Maré, e com o CIA, na margem oriental da BTS.



Fonte: Google Earth

A vila tem uma altitude máxima de 10m, e o município apresenta uma costa extensa, fazendo inclusive parte dela uma pequena parte da margem da

foz do Rio Paraguaçu, o maior rio desaguardo na BTS. Apresenta áreas de praia e de manguezal, com intensa atividade de mariscagem. As principais atividades econômicas do município são produção de manga e abacaxi, e da vila são comércio, turismo e serviços.

A sede do município está a jusante das correntezas marinhas provenientes do norte, onde deságua o Rio Subaé, principalmente na maré vazante, sendo que nessa região houve exploração de petróleo durante muito tempo (Campo de D. João), além de derramamento de petróleo e vazamento de bacias de contenção da Petrobrás em Mataripe. Por essa razão, houve interesse em avaliar o risco probabilístico da exposição da população dessa localidade, que conta com cerca de 11 mil habitantes.

Em Saubara só existem disponíveis dados de HPAs em moluscos obtidos por Sant'Anna (2007) em uma campanha de coleta em setembro de 2002. A única espécie de molusco comestível ocorrendo nessa época em Saubara foi *Anomalocardia brasiliiana* (papa fumo), que é a espécie mais frequente na BTS. Cerca de 21 indivíduos foram coletados e constituíram uma amostra composta, da qual alíquotas foram analisadas. (SANT'ANNA, 2007), portanto não há disponibilidade de dados de HPAs de espécimes individuais.

4.3.10 Baiacu

Baiacu é uma vila antiga, fundada em 1560, situada no meio da contra costa da Ilha de Itaparica, na margem insular do canal de Itaparica, a SW da BTS. A ilha de Itaparica é dividida em dois municípios, o pequeno município de Itaparica, com sede na cidade de Itaparica, ao norte da ilha e o restante da ilha, o município de Vera Cruz. Baiacu pertence ao Município de Vera Cruz (vide figura 2). A figura 26 apresenta uma foto aérea da ilha de Itaparica e da localização de Baiacu. Ao norte da ilha, compreendendo parte dos dois municípios da ilha de Itaparica, existe o campo de petróleo de Itaparica, com 22,15 km², com produção de óleo e gás iniciada em 1942, atingindo o seu máximo em 1976-1997 quando então a sua produção foi interrompida,

retornando a produção apenas de óleo, embora muito baixa, em 2006 (ANP, 2016)

Figura 26: Localização da vila de Baiacu, na Ilha de Itaparica



Fonte: Google Earth

Em Baiacu os únicos dados que existem de HPAs são em moluscos comestíveis.

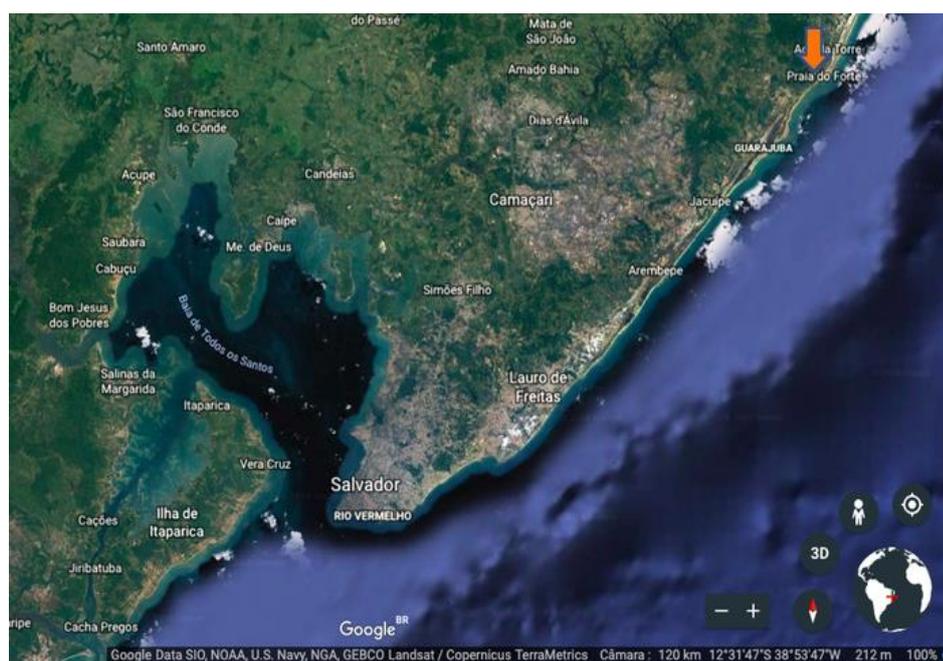
Os dados de moluscos comestíveis foram obtidos por Oliveira (2003). As espécies de moluscos comestíveis ocorrendo na época de amostragem e sendo mariscada em Baiacu foram *Brachidonte exustus* (sururu de pedra) e *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo). Cerca de 20 indivíduos foram coletados e constituíram uma amostra composta, da qual alíquotas foram analisadas. Dessa forma o desvio padrão dos indivíduos não é conhecida.

4.3.11 Praia do Forte

A vila de Praia do Forte fica situada na costa Atlântica do Recôncavo Baiano, no município de Mata de S. João, a 80 km ao norte de Salvador (vide Figura 27). A costa apresenta belas praias e recifes de corais, e a atividade

principal é o turismo. A população fixa é de 1,8 mil pessoas, mas a população flutuante, principalmente durante os meses de verão, é muito grande, refletidas na cerca de 100 instalações de hospedagem, entre elas mais de 30 hotéis e o restante pousadas. A pesca de mar aberto é intensa, a pesca da lagosta e polvo é praticada nos recifes de corais, mas não existe área de produção de moluscos.

Figura 27: Localização de Praia do Forte, uma das estações tomadas como referência para ar no Recôncavo baiano

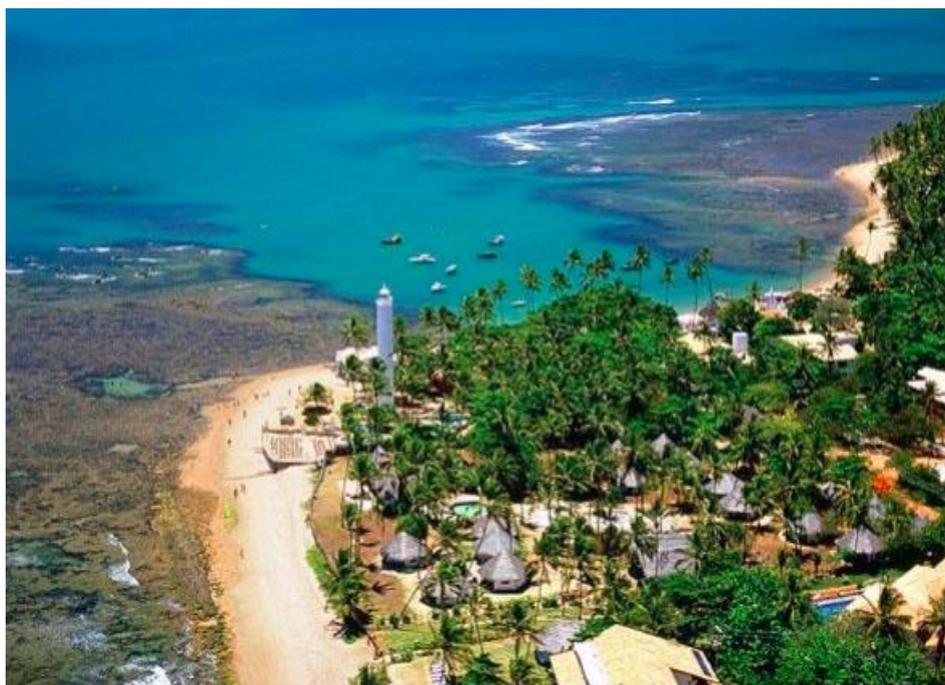


. Fonte: Google Earth

De forma semelhante a Arembepe, as massas de ar aportando à Praia do Forte procedem do Atlântico Sul e podem conter alguns HPAs ou seus metabólitos transportados de longa distância. No entanto a qualidade do ar estará entre as melhores do Recôncavo, podendo servir de referência para o ar em áreas de influência urbana e/ou industrial da região.

Os dados utilizados neste estudo foram coletados na estação chuvosa, de 10 a 17 de maio de 2012. As amostras foram coletadas no topo do farol da Praia do Forte, situado à beira da praia no Projeto TAMAR, a aproximadamente 12 m de altura. A figura 28 mostra a foto aérea do farol.

Figura 28: Foto aérea do farol de Praia do Forte.



As amostras foram coletadas com impactador de cascada Berner, com fracionamento de cinco faixas de tamanho. As amostras foram tratadas de forma semelhante às de Caípe, São Francisco do Conde e Jabequara, ou seja, formando uma amostra composta dos filtros de uma mesma faixa de tamanho e procedendo uma só extração, de forma a obter resultados acima do limite de detecção. Dessa forma os valores de desvio padrão não são disponíveis.

4.4 AVALIAÇÃO PROBABILÍSTICA

Uma avaliação probabilística foi feita a partir de dados de concentrações de HPAs no material particulado atmosférico, água de beber e moluscos comestíveis. O software Crystal Ball, que utiliza o método Monte Carlo, foi alimentado e rodado com 10.000 avaliações, um número que proporciona estabilidade ao modelo.

Os parâmetros variados foram peso corporal, taxa de inalação, ingestão diária de água e ingestão diária de moluscos. Uma distribuição lognormal foi utilizada para cada um destes parâmetros. Os dados para as médias e os

desvios padrão foram tirados da referência *Highlights of the Exposure Factors Handbook* da USEPA. (USEPA, 2011) Os desvios padrão foram calculados usando a Equação 5:

$$DP = 0,4 \times [(dado\ do\ percentil\ 90) - (dado\ do\ percentil\ 10)] \quad (5)$$

(CULLEN e FREY, 1999)

Para a avaliação probabilística, só foram considerados os 8 HPAs classificados como carcinógeno provável ou possível pela USEPA: Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benz(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno (123cd) pireno, Criseno, Naftaleno. Para cada um destes HPAs, foi utilizado fatores de equivalência tóxica (TEF, sigla em inglês) derivados dos *slope factors* (inalação e ingestão) da Office of Health Hazard Assessment (OEHHA) do governo da Califórnia, EUA. (Quadro 11). Um *slope factor* é uma estimativa do risco de câncer por exposição a uma dose de 1 mg/kg-dia durante uma vida inteira. Um *slope factor* pode ser multiplicado por uma dose de exposição em mg/kd-dia durante um tempo de vida para calcular o risco de câncer durante um tempo de vida.

Os TEFs foram calculados da razão do *slope factor* do HPA em questão para o slope factor de benzo(a)pireno. A ordem de magnitude do quociente resultante é utilizada como o TEF. (Equação 6)

$$TEF_{HPA} = ordem\ de\ magnitude\left(\frac{Slope_Factor_{HPA}}{Slope_Factor_{B(a)P}}\right) \quad (6)$$

Ex. 1: TEF para inalação de Dibenzo(a,h)antraceno:

$$TEF_{DB(a,h)P} =$$

$$ordem\ de\ magnitude\left(\frac{Slope_Factor_{DP(a,h)P}}{Slope_Factor_{B(a)P}}\right) = ordem\ de\ magnitude\left(\frac{4,10}{3,9}\right)$$

$$TEF_{DB(a,h)P} = ordem\ de\ magnitude(1,05) = 1$$

Ex. : TEF para ingestão de Dibenzo(a,h)antraceno:

$$TEF_{DB(a,h)P} =$$

$$ordem\ de\ magnitude\left(\frac{Slope_Factor_{DP(a,h)P}}{Slope_Factor_{B(a)P}}\right) = ordem\ de\ magnitude\left(\frac{4,1}{12}\right)$$

$$TEF_{DB(a,h)P} = \text{ordem de magnitude}(0,34) = 0,1$$

Quadro 11: Fatores de Toxicidade Equivalente (TEFs) derivados dos *Slope Factors* da OEHHA

HPA	Slope Factor Inalação ^a (mg/kg-dia)	TEF inalação	Slope Factor Ingestão ^a (mg/kg-dia)	TEF oral
Benzo(a)pireno	3,9	1	12	1
Dibenzeno(ah)antraceno	4,1	1	4,1	0,1
Benz(a)antraceno	0,39	0,1	1,2	0,1
Benzo(b)fluoranteno	0,39	0,1	1,2	0,1
Benzo(k)fluoranteno	0,39	0,1	1,2	0,1
Indeno(123cd)pireno	0,39	0,1	1,2	0,1
Criseno	0,039	0,01	0,12	0,01
Naftaleno	0,12	0,01	-- ^b	0,01 ^c

^a OEHHA, 2017

^b Não reportado em OEHHA 2017.

^c Assumido o mesmo TEF para inalação.

A Tabela 1 resume as entradas para simulação Monte Carlo utilizando o software Crystal Ball.

Tabela 1: Entradas para a avaliação probabilística Monte Carlo usando o software Oracle Crystal Ball.

	Unidade	Crianças	Crianças	Crianças e adolescentes	Adolescentes e Adultos	Distribuição	Referência
Parâmetros do Modelo							
Número de Avaliações		10.000					
Entradas Populacionais							
Idade	Anos	0 a <2	2 a <6	6 a <16	16 a 70		
Peso corporal (BW)	Kg	9,6 ± 1,4	17,4 ± 3,2	44,3 ± 13,3	80,9 ± 20,1	lognormal	USEPA (2011)
Duração da exposição (ED)	Anos	2	4	10	54		
Tempo médio de vida (AT)	Dias	25550	25550	25550	25550		USEPA (2011)
Fator de ajuste (ADAF)		10	3	3	1		USEPA (2005b)
Entradas de inalação							
Taxa de Inalação (IR _{ar})	m ³ /d	11,0 ± 2,6	12,6 ± 1,7	13,7 ± 2,3	17,2 ± 3,4	lognormal	USEPA (2011)
Concentração B[a]P _{eq} no ar	ng/m ³	a	a	a	a		TAVARES (2008)
Frequência de Exposição (EF)	dias/ano	365	365	365	365		
Fator potencial p/inalação B[a]P(SFi)	(mg/kg-dia) ⁻¹	3,9	3,9	3,9	3,9		OEHHA (2017)
Fator de conversão (CF)	mg/ng	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶		
Parâmetros de Ingestão de Água							
Ingestão diária de água (IR _a)	L/dia	0,4 ± 0,3	0,5 ± 0,3	0,8 ± 0,5	1,7 ± 1,0	lognormal	USEPA (2011)
Frequência de exposição (EF)	dias/ano	365	365	365	365		

Concentração B[a]P na água	µg/L	b	b	b	b		TAVARES (2008)
Fator potencial Oral (SFO)	(mg/kg-dia) ⁻¹	12	12	12	12		OEHHA (2017)
Fator de conversão (CF)	mg/µg	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³		
Parâmetros de Ingestão de Moluscos							
Ingestão diária de moluscos	g/dia	27,9 ± 24,3 c	34,8 ± 30,3 c	77,9 ± 76,8 c	107 ± 93,1 c	lognormal	TAVARES (2008) USEPA (2011)
Frequência de exposição (EF)	dias/ano	365	365	365	365		
Concentração B[a]Peq nos moluscos	ng/g	d	d	d	d		TAVARES (2008)
Fator potencial Oral (SFO)	(mg/kg-dia) ⁻¹	12	12	12	12		OEHHA (2017)
Fator de conversão (CF)	mg/ng	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶		

a: varia de 0,0002 a 11,10 ng/m³ dependendo da cidade (vide a Tabela 2); **b:** varia de 0,00006 a 0,00014 µg/L dependendo da cidade; **c:** quando há mais de uma espécie de molusco, os valores de consumo são divididos igualmente entre as espécies (vide a Tabela 6); **d:** varia de 0,01 a 26,6 ng/g dependendo do molusco e da cidade (vide a Tabela 6)

4.5 VARIÁVEIS DE ENTRADA

4.5.1 Dados Populacionais

Este estudo procurou estimar o risco de câncer devido à exposição de HPAs durante um tempo de vida. A média do tempo de vida utilizada foi 70 anos, ou 25.550 dias. A avaliação probabilística foi dividida em 4 faixas de idade: 0 a <2 anos, 2 a <6 anos, 6 a <16 anos, e 16 a 70 anos. O USEPA tem 3 fatores de ajuste (ADAF, *age dependent adjustment factor*) para faixas de idade conforme o Quadro 12:

Quadro 12: Fatores de ajuste por faixa de idade (ADAF)

Faixa de Idade	Fator de Ajuste (ADAF)
0 a <2 anos	10
2 a <16 anos	3
16 a 70 anos	1

USEPA, 2005b

Estes fatores de ajustes são utilizados para levar em conta a vulnerabilidade maior de crianças e adolescentes. A faixa de idade de 2 a <16 anos foi dividida em dois (2 a <6 anos e 6 a <16 anos) por conta da diferença em taxa de ingestão de moluscos explicada adiante.

Os dados para peso corporal foram tirados do Highlights of the Exposure Factor Handbook (USEPA, 2011). Médias ponderadas foram calculadas para as faixas de idades utilizadas nesta avaliação probabilísticas. Uma distribuição lognormal foi utilizada para esta variável.

A duração de exposição (ED) é simplesmente os anos correspondendo a uma faixa de idade.

4.5.2 Dados de Inalação

A taxa de inalação foi tirada do Highlights of the Exposure Factor Handbook (USEPA, 2011) usando médias ponderadas para as faixas de idade. Uma distribuição lognormal foi utilizada para esta variável. As concentrações de HPAs no material particulado atmosférico estão resumidas na Tabela 2 para os diversos locais do Recôncavo baiano.

Tabela 2: Total de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) no Material Particulado Atmosférico e Benzo(a)pireno Equivalentes em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Total de HPAs (ng m⁻³)	Benzo(a)pireno no Equivalentes (ng m⁻³)
Arembepe	0,02	0,002
Caípe	7,53	1,46
Candeias	46,06	11,10
Ilha da Maré	4,84	1,26
Jabequara	12,53	1,66
Madre de Deus	5,91	1,17
Praia do Forte	13,37	0,60
Salvador	0,63	0,11
São Francisco do Conde	17,14	1,15

Fonte: SILVA, 2009

Obs: Os 8 HPAs que serviram como base de cálculo para os benzo(a)pireno equivalentes são benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)flouranteno, benzo(k)flouranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd) pireno e naftaleno. Todos esses HPAs, com exceção de naftaleno, são classificados como “carcinógeno provável” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Naftaleno é classificado como “possível carcinógeno humano” pela USEPA.

(USEPA, 2014)

Uma exposição contínua aos HPAs em material particulado atmosférico foi assumida, ou seja, 365 dias por ano. O fator potencial (SF, *slope factor*) de câncer por inalação de B(a)P em $(\text{mg}/\text{kg}\text{-dia})^{-1}$ foi calculada usando os fatores das OEHHA, órgão fiscalizador da Califórnia, EUA conforme explicado na seção 5.1. (OEHHA, 2017)

A Tabela 3 mostra valores de HPAs em material particulado atmosférico em outros lugares do mundo e os dados de Candeias deste estudo.

Tabela 3: Concentrações de HPAs em material particulado atmosférico em diversos locais no mundo

Local	Tipo de Local	Ano(s)	Σ HPAs (ng m⁻³)	HPAs considerados	Referência
Sapporo, Kanazawa, Tokyo, Japão	urbano	1997-2014	3,7-5,1	Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP	HAYAKAWA et al., 2018
Visakhapatnam, Índia ^a	urbano	2010-2011	44,5	Naf, Aci, Flu, Ant, Flt, Pir, BbF, BkF, BaP, IcdP, BghiP	KULKARNI et al., 2014
Candeias, Bahia, Brasil	urbano	2007-2008	46	BaP, BaA, BbF, BkF, DahA., Naf, Cri, IcdP	TAVARES, 2008
Akkalkuwa, Índia ^a	rural	2009-2010 Inverno	14,6	Ace, Ant, Flt, Pir, Cri, BaP	SALVE et al, 2015
		2009-2010 Verão	2,9		
Ulsan, Korea ^a	industrial	2011	42,6	Fen, Ant, Flt, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP	CHOI et al., 2012

^aDados reportados em SUVARAPU e BAEK, 2016

4.5.3 Dados de Ingestão de Água

A taxa de ingestão de água foi tirada do Highlights of the Exposure Factor Handbook (USEPA, 2011) usando médias ponderadas para as faixas de idade. Uma distribuição lognormal foi utilizada para esta variável. As concentrações de HPAs na água de beber estão resumidas na Tabela 4 para os diversos locais do Recôncavo baiano.

Tabela 4: Total de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) na Água de Beber e Benzo(a)pireno Equivalentes em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Total de HPAs (ng L⁻¹)	Benzo(a)pireno Equivalentes (ng L⁻¹)
Caípe	1,43	0,06
Candeias	2,27	0,14
Madre de Deus	1,09	0,04
Salvador	0,16	0,01

Fonte: TAVARES, 2008

Obs: Os 8 HPAs que serviram como base de cálculo para os benzo(a)pireno equivalentes são benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)flouranteno, benzo(k)flouranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd) pireno e naftaleno. Todos estes HPAs, com exceção de naftaleno, são classificados como “carcinógeno provável” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Naftaleno é classificado como “possível carcinógeno humano” pela USEPA.

(USEPA, 2014)

Uma exposição contínua aos HPAs em material particulado atmosférico foi assumida, ou seja, 365 dias por ano. O fator potencial (SF, *slope factor*) de câncer por ingestão de B(a)P em (mg/kg-dia)⁻¹ foi calculada usando os fatores

das OEHHA, órgão fiscalizador da Califórnia, EUA conforme explicado na seção 5.1. (OEHHA, 2017)

4.5.4 Dados de Ingestão de Moluscos

A taxa de ingestão de moluscos para adultos foi tirada do estudo de Tavares (2008) que fez um levantamento em Caípe: 107 gramas por dia. A partir deste dado, foi calculado a taxa de ingestão para as demais faixas de idades. Primeiramente, médias ponderadas foram calculadas para as faixas idades usando dados do Highlights of the Exposure Factor Handbook (USEPA, 2011). Depois foram calculadas razões de ingestão para cada faixa de idade com ingestão para adultos. Em sequência, estas razões foram multiplicadas pelo valor de consumo de moluscos comestíveis para adultos em Caípe (107 gramas por dia) para obter a taxa de ingestão de moluscos para cada faixa de idade. As concentrações de HPAs nos moluscos comestíveis estão resumidas na Tabela 5 para os diversos locais do Recôncavo baiano. A Tabela 6 mostra os benzo(a)pireno equivalentes nos moluscos comestíveis para os diversos locais do Recôncavo Baiano.

O consumo diário de moluscos comestíveis foi assumido ser igual durante os 365 dias do ano. O fator potencial (SF, *slope factor*) de câncer por ingestão de B(a)P em $(\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dia})^{-1}$ foi calculada usando os fatores das OEHHA, órgão fiscalizador da Califórnia, EUA conforme explicado na seção 5.1. (OEHHA, 2017)

A Tabela 7 reporta a concentração em bivalves no Canadá e Japão e em Caípe, Bahia neste estudo.

Tabela 5: Soma de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nos Moluscos *Macoma constricta* (pé de galinha), *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo), *Mytella guyanensis* (sururu), *Brachidontes exustus* (sururu de pedra) e *Crassostrea rhizophorae* (ostra do mangue) em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Soma de 8 HPAs (ng g ⁻¹)				
	<i>Macoma constricta</i> (pé de galinha)	<i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa fumo)	<i>Mytella guyanensis</i> (sururu)	<i>Brachidontes exustus</i> (sururu de pedra)	<i>Crassostrea rhizophorae</i> (ostra do mangue)
Baiacu	NC	0,19	NC	NC	NC
Caípe	55,2	30,9	NC	NC	NC
Ilha da Maré	NC	31,3	NC	NC	NC
Madre de Deus	NC	18,7	NC	NC	NC
Saubara	NC	1.11	NC	NC	NC
São Francisco do Conde	61,8 ^a	NC	1,4 ^a	5,87	19,1 ^a

^a Estimativa baseados em razões de HPAs em peso seco.

NC = não coletado

Obs: Os 8 HPAs que serviram como base de cálculo para os benzo(a)pireno equivalentes são benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)flouranteno, benzo(k)flouranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd)pireno e naftaleno. Todos estes HPAs, com exceção de naftaleno, são classificados como “carcinógeno provável” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla USEPA em inglês). Naftaleno é classificado como “possível carcinógeno humano” pela USEPA.

(USEPA, 2014)

Tabela 6: Benzo(a)pireno Equivalentes de 8 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nos Moluscos *Macoma constricta* (pé de galinha), *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo), *Mytella guyanensis* (sururu), *Brachidontes exustus* (sururu de pedra) e *Crassostrea rhizophorae* (ostra do mangue) em Diversos Municípios/Comunidades do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Benzo(a)pireno Equivalentes (ng/g)				
	<i>Macoma constricta</i> (pé de galinha)	<i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo)	<i>Mytella guyanensis</i> (sururu)	<i>Brachidontes exustus</i> (sururu de pedra)	<i>Crassostrea rhizophorae</i> (ostra do mangue)
Baiacu	NC	0,01	NC	NC	NC
Caipe	26,6	15,4	NC	NC	NC
Ilha da Maré	NC	12,9	NC	NC	NC
Madre de Deus	NC	2,25	NC	NC	NC
Saubara	NC	0,02	NC	NC	NC
São Francisco do Conde	13,1 ^a		0,29 ^a	1,24	4,0 ^a

^a Estimativa baseados em razões de HPAs em peso seco.

NC = não coletado

Obs: Os 8 HPAs que serviram como base de cálculo para os benzo(a)pireno equivalentes são benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)flouranteno, benzo(k)flouranteno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123cd)pireno e naftaleno. Todos estes HPAs, com exceção de naftaleno, são classificados como “carcinógeno provável” pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla USEPA em inglês). Naftaleno é classificado como “possível carcinógeno humano” pela USEPA.

(USEPA, 2014)

Tabela 7: Concentrações de HPAs em bivalves no Canadá, Japão e Brasil

Local	Concentração de HPAs total (ng g ⁻¹)	HPAs considerados	Bivalve	Ano(s)	Referência
Hartlet Bay, British Columbia, Canadá	12 - 239	Naf, Aci, Ace, Ft, Fen, Ant, DbT, Flu, Pir, BbjkF, BaA, Cri, BeP, BaP, IcdP, BghiP, DahA	Lambreta (<i>Saxidomus giganteus</i>)	2006-2015	Thompson et al., 2017
	9 - 116		Mexilhão (<i>Mytilus edulis</i>)	2006-2012	
Tohoku District, e Tokyo Bay, Japão	134-342 peso seco	Fen, Ant, Flu, Pir, Cri, BbF, BaP, Peri	Lambreta (<i>Ruditapes philippinarum</i>)	2013	Onozato et al., 2016
	268-351 peso seco		Mexilhão (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)		
	289-450 peso seco		Ostra (<i>Crassostrea gigas</i>)		
Caípe, Bahia, Brasil	55	BaP, BaA, BbF, BkF, DahA,, Naf, Cri, IcdP	Lambreta (<i>Macoma constricta</i>)	2005	TAVARES, 2008
	31		Lambreta (<i>Anomalocardia brasiliiana</i>)		

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O software Oracle Crystal Ball, que utiliza o método Monte Carlo, foi rodado com 10.000 avaliações usando os dados de entrada da Tabela 1 para os respectivos municípios. Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados de cada localidade estudada à luz do caminho ambiental de exposição e dos critérios de tolerância e depois o conjunto de dados distribuídos geograficamente serão discutidos.

5.1 INCREMENTO DO RISCO DE CÂNCER NO TEMPO DE VIDA IRCT DE CADA LOCALIDADE ESTUDADA.

O software Oracle Crystal Ball, que utiliza o método Monte Carlo, foi rodado com 10.000 avaliações usando os dados de entrada da Tabela 1 para os respectivos municípios. Todos os resultados de IRCT lidos nos relatórios das simulações foram aproximados para dois algarismos significativos.

5.1.1. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de cada localidade estudada

As localidades estudadas podem ser agrupadas de acordo com as fontes predominantes de exposição a HPAs:

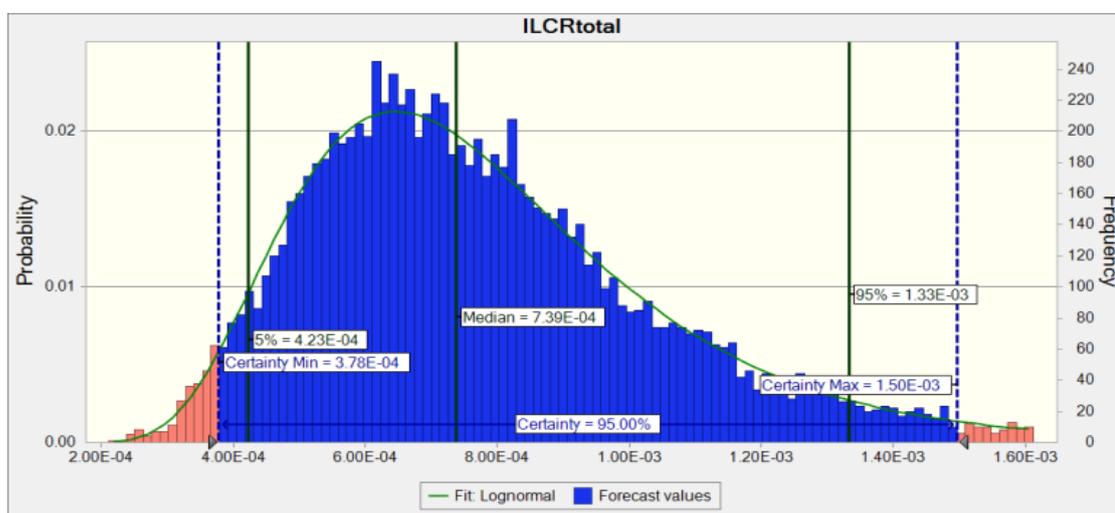
- Localidades na área de influência de atividades do setor produtivo industrial e de exploração e beneficiamento de petróleo, assim como atividades portuária: Caípe, Ilha de Maré, Madre de Deus, São Francisco do Conde, Candeias e Jabequara;
- Localidades a jusante das emissões industriais, mas distantes dos centros produtivos, e com possibilidade de níveis de HPAs aumentados: Saubara e Baiacu
- Localidade com exposição urbana, essencialmente veicular: Salvador
- Localidade fora de área de influência industrial e de atividades petrolíferas, sob a influência das massas de ar vindas do Atlântico Sul: Praia do Forte e Arembepe.

Os critérios adotados como toleráveis são baseados nos estabelecidos internacionalmente e no Brasil. A Organização Mundial da Saúde recomenda o ITRCT máximo de 1×10^{-6} , ou seja, 1 novo caso em 1.000.000 pessoas, e esse valor é adotado por alguns países, como a Suécia e Holanda. A maioria dos países, entre eles Canadá, Alemanha, Bélgica, o valor tolerável de risco é 1×10^{-5} , ou seja, 1 novo caso em 100.000 pessoas. Embora o Brasil não tenha estabelecido formalmente um valor tolerável o Ministério da Saúde adotou 1×10^{-5} para fins de estabelecimento dos padrões de qualidade de água. A Agência de Proteção dos USA considera toleráveis riscos de câncer no tempo de vida de 70 anos iguais ou menores do que 1×10^{-6} , e a partir de incrementos de riscos iguais ou maiores do que 1×10^{-4} , ou seja, 1 novo caso em 10.000 ou mais, requer intervenção. Para o gerenciamento de áreas contaminadas os USA adota esse critério. Já o Canadá, que considera um ILCR de 1×10^{-5} , recomenda que, a partir desse valor, a avaliação de risco seja refinada o/ou medidas de redução da exposição sejam tomadas.

5.1.1.1. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Caípe

A distribuição da probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida IRCT (sigla em inglês é ICLR) integrando todos os caminhos de exposição considerados, quais sejam, inalação, ingestão de água e de moluscos (principal alimento da população) está apresentada na Figura 29. Os valores foram de $7,4 \times 10^{-4}$ para o percentil 50% e $1,3 \times 10^{-3}$ para o percentil 95%.

Figura 29: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em Caípe.

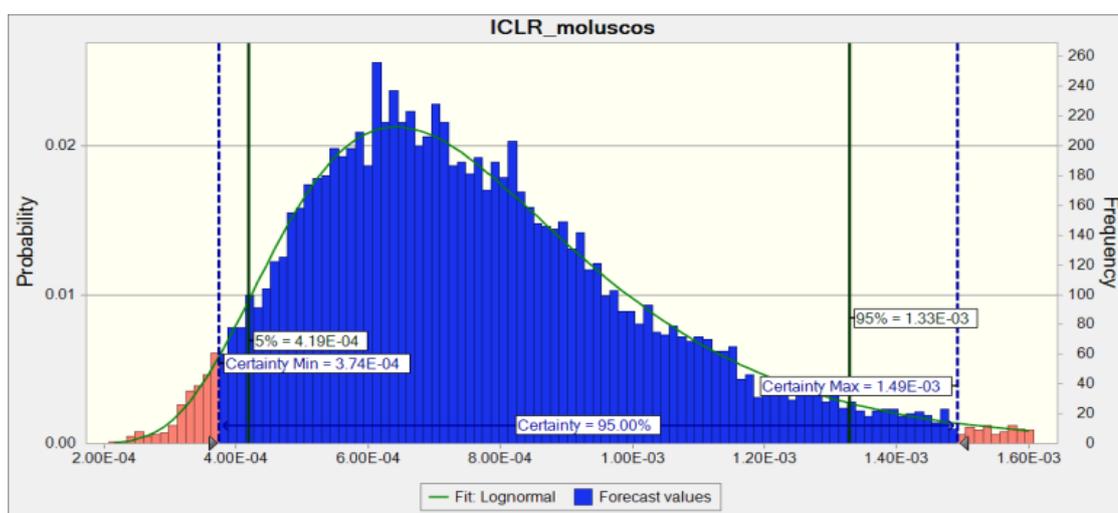


As curvas de distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRLT) para cada um dos diferentes caminhos de exposição considerados podem ser vistos nas Figuras 30, 31, 32, 33.

Caípe é uma localidade de população pequena, 1,1 mil habitantes, a mais próxima da refinaria Landulfo Alves (RLAM), situada no município de São Francisco do Conde (vide item 4.3.7). É uma população basicamente pesqueira, onde os homens pescam e as mulheres mariscam continuamente, alimentando suas famílias, essencialmente, com moluscos, papa-fumo e pé de galinha. Nessa população foi feita uma avaliação do consumo de moluscos pelos adultos, chegando-se ao valor médio de 106 g por dia de moluscos variados, valor que foi utilizado para consumo médio de mariscos por adultos das localizações de consumo alto de mariscos neste estudo. Na época da coleta e quantificação de HPAs em moluscos, 2002 (SANT'ANNA, 2007) foram encontrados apenas papa-fumo e pé de galinha. Para fins de alimentação do modelo foi considerado 50% de cada dos 106 g por dia ingerido pelos adultos. A Figura 30 apresenta a distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida para a ingestão de moluscos, sendo os valores encontrados nessa simulação $7,3 \times 10^{-4}$ (percentil 50%) e $1,3 \times 10^{-3}$ (percentil 95%). As Figuras 31 e 32 apresentam a distribuição da IRCT para a ingestão de papa-fumo e pé de galinha,

respectivamente. O IRCT decorrente da ingestão de papa-fumo foi de $2,6 \times 10^{-4}$ (percentil de 50%) e $5,6 \times 10^{-4}$ (percentil de 95%). O IRCT decorrente da ingestão de pé-de-galinha encontrado foi de $4,5 \times 10^{-4}$ (percentil 50%) e $9,6 \times 10^{-4}$ (percentil de 95%). O IRCT decorrente da ingestão de pé de galinha é quase o dobro daquele de papa-fumo.

Figura 30: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associada à ingestão de moluscos contendo HPAs em Caípe.



A distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida por exposição a material particulado atmosférico foi de $4,4 \times 10^{-6}$ (percentil 50%) e $6,0 \times 10^{-6}$ (percentil 95%) conforme pode ser visto na figura 33. Esses valores superam o limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde, mas estão dentro da faixa de tolerância do EPA, do Canadá e da maioria dos países europeus.

O IRCT foi também calculado para a ingestão de água fornecida pelo sistema de abastecimento para a população, e os valores encontrados foram $2,9 \times 10^{-8}$ (percentil 50%) e $5,2 \times 10^{-8}$ (percentil 95). Esses valores são plenamente toleráveis, não representando aumento de risco significativo.

Figura 31: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associada à ingestão de papa-fumo contendo HPAs em Caípe.

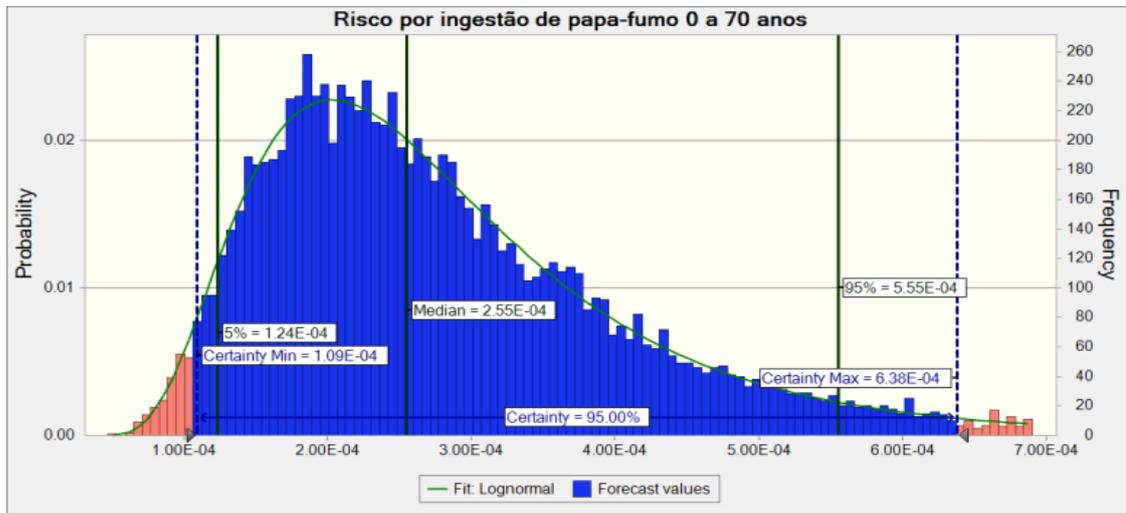


Figura 32: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associado à ingestão de pé de galinha contendo HPAs em Caípe

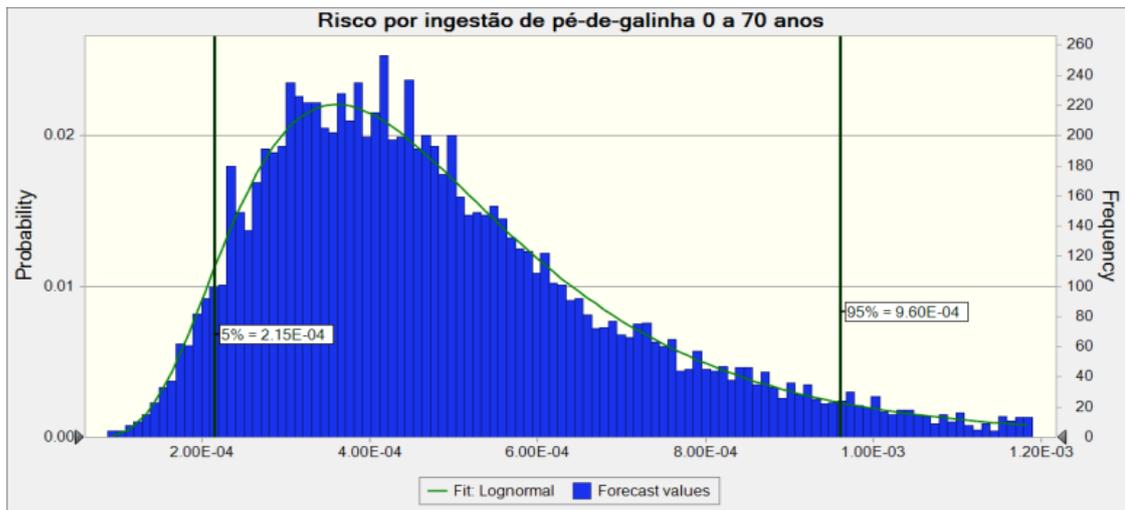


Figura 33: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associado à exposição de material particulado atmosférico contendo HPAs em Caípe

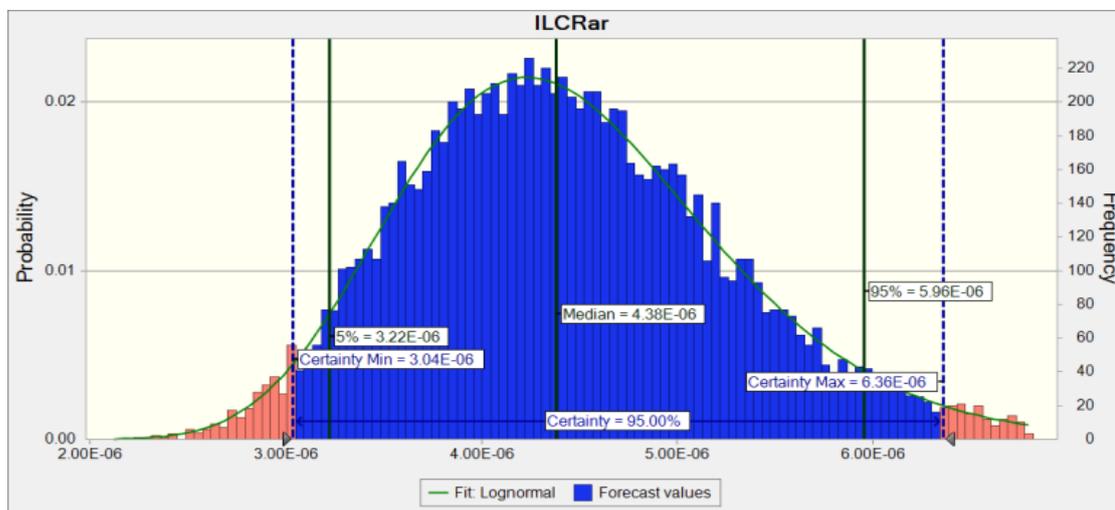
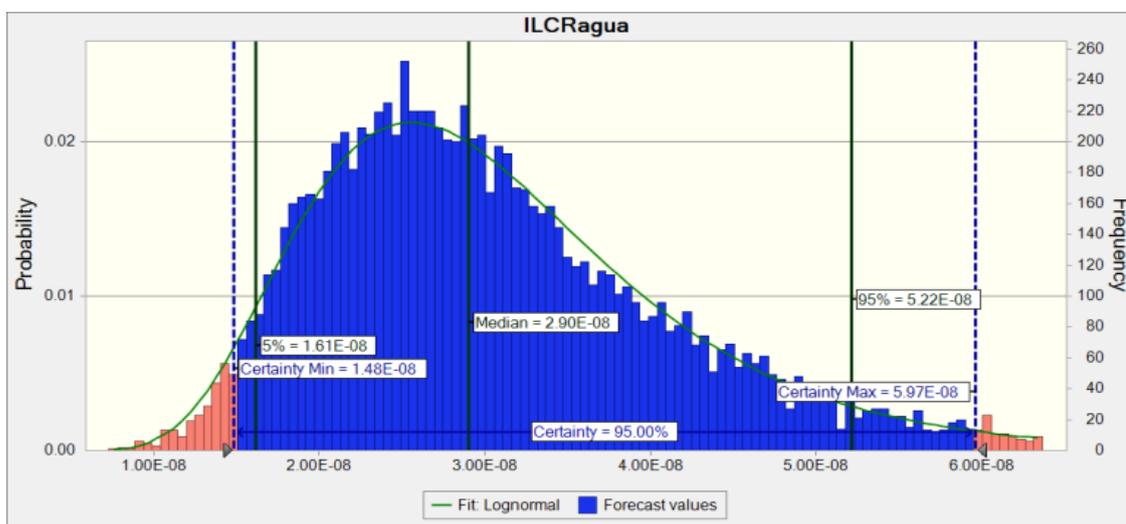


Figura 34: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associado à exposição por consumo de água em Caípe



Observa-se que os IRCTs variam de dois graus de grandeza entre cada uma das três vias: IRCT associado ao consumo de mariscos é na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} ; inspiração de material particulado atmosférico na ordem de 10^{-6} ; o consumo de água de 10^{-8} . Em Caípe, o aumento de risco de câncer devido a exposição a HPAs se deve, quase que exclusivamente, ao consumo de mariscos contaminados. Os valores

encontrados de IRLT estão acima de todos os critérios que se adote: 100 a 1000 acima do que é recomendado pela OMS, 10 a 100 vezes acima do valor aceito pelo Brasil, e classificado como demandando medidas segundo o critério do EPA e do Canadá.

Análise da sensibilidade

A taxa de ingestão de diária de pé de galinha nas faixas de idade de 16 a 70 anos, de 0 a 2 anos, de 6 a 16 anos foram as variáveis que mais influenciaram os valores de IRCT, seguido da ingestão diária de papa-fumo na faixa de idade de 16-70 anos, do peso corporal de 16 a 70 anos e peso corporal na faixa de 6 a 16 anos, conforme demonstra a Figura 35.

Como o fator determinante do valor alto de IRCT total em Caípe é o consumo de mariscos, a análise de sensibilidade do consumo de moluscos resultou em uma análise de sensibilidade semelhante, conforme mostrado na Figura 36.

Embora não determinante do IRCT total de Caípe, a exposição ao material particulado contendo HPAs representa um incremento de risco de câncer não desprezível em termos absolutos, pois excede as recomendações da OMS. A análise de sensibilidade mostra que a concentração de B[a]P_{eq} e a taxa de inalação de crianças de 0 a 2 anos são os fatores que mais influenciam a parcela do risco decorrente dos níveis de HPAs presentes na atmosfera (Figura 37).

Figura 35: Resultado da análise de sensibilidade para o IRCT, incremento de risco de câncer no tempo de vida, para todos os caminhos de exposição considerados em Caípe

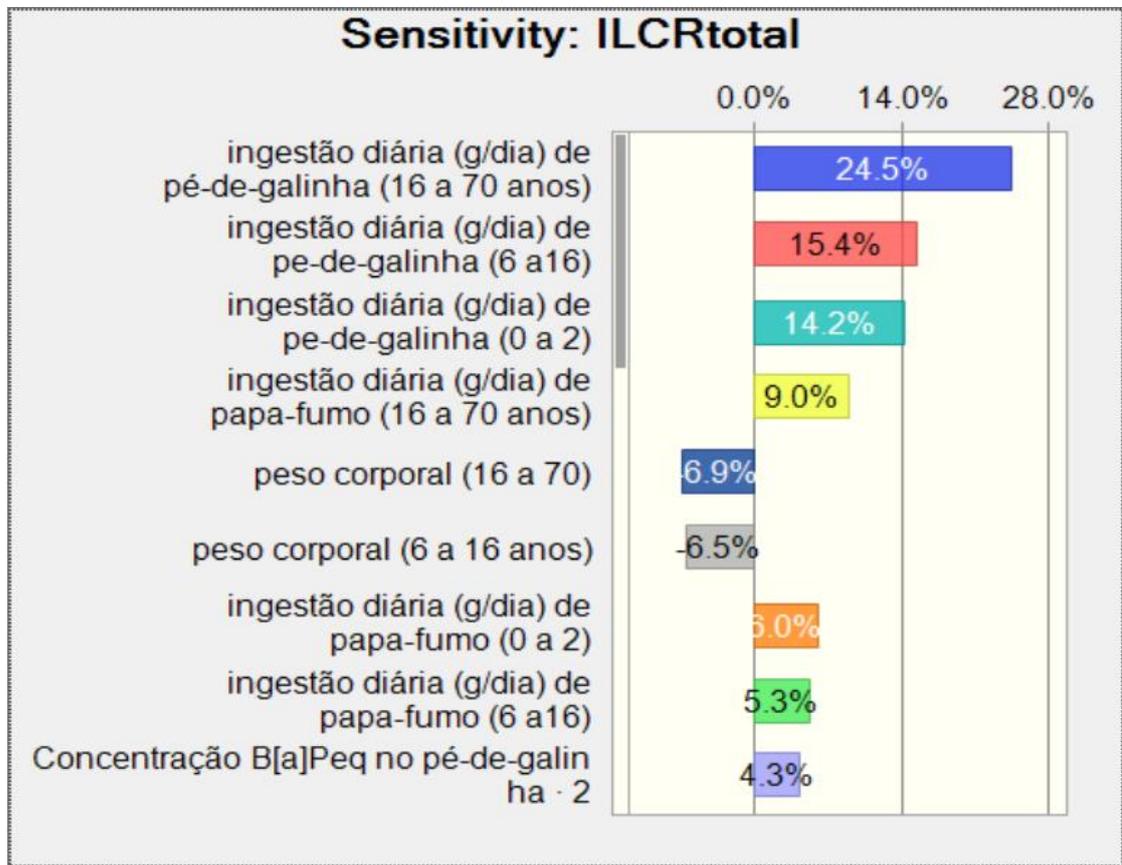


Figura 36: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Caípe

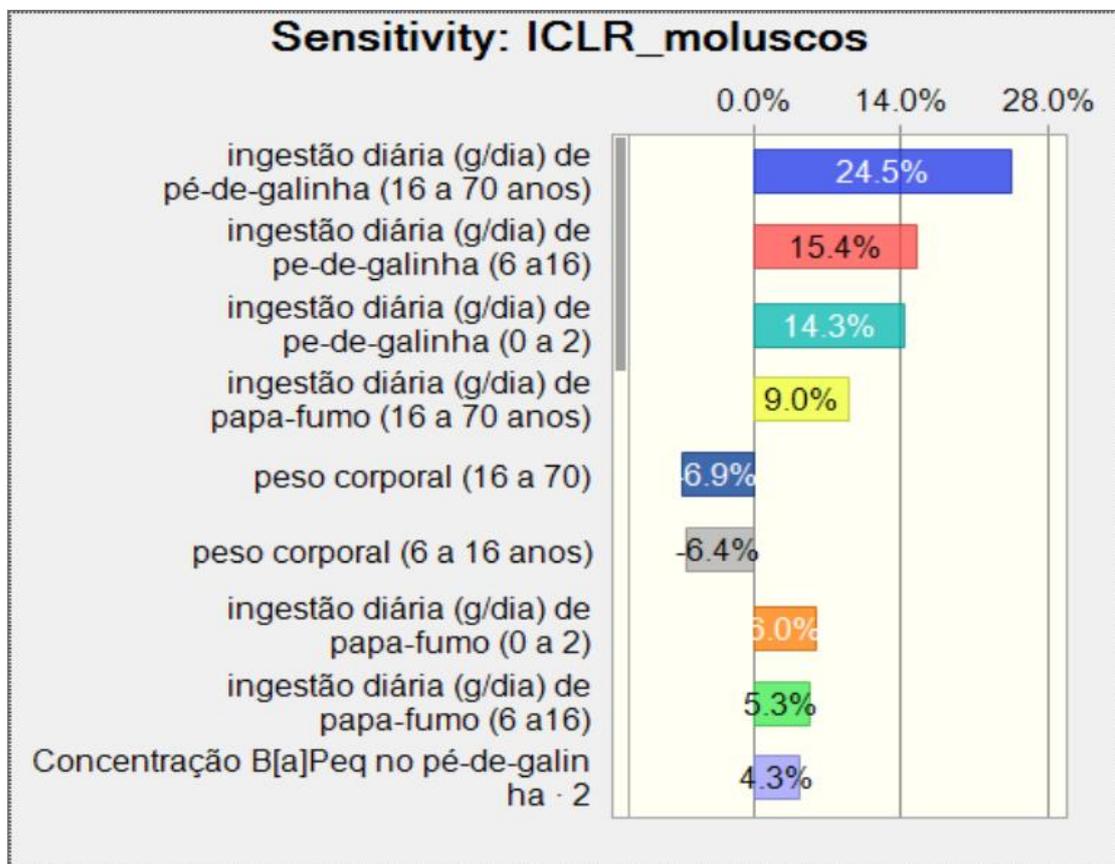
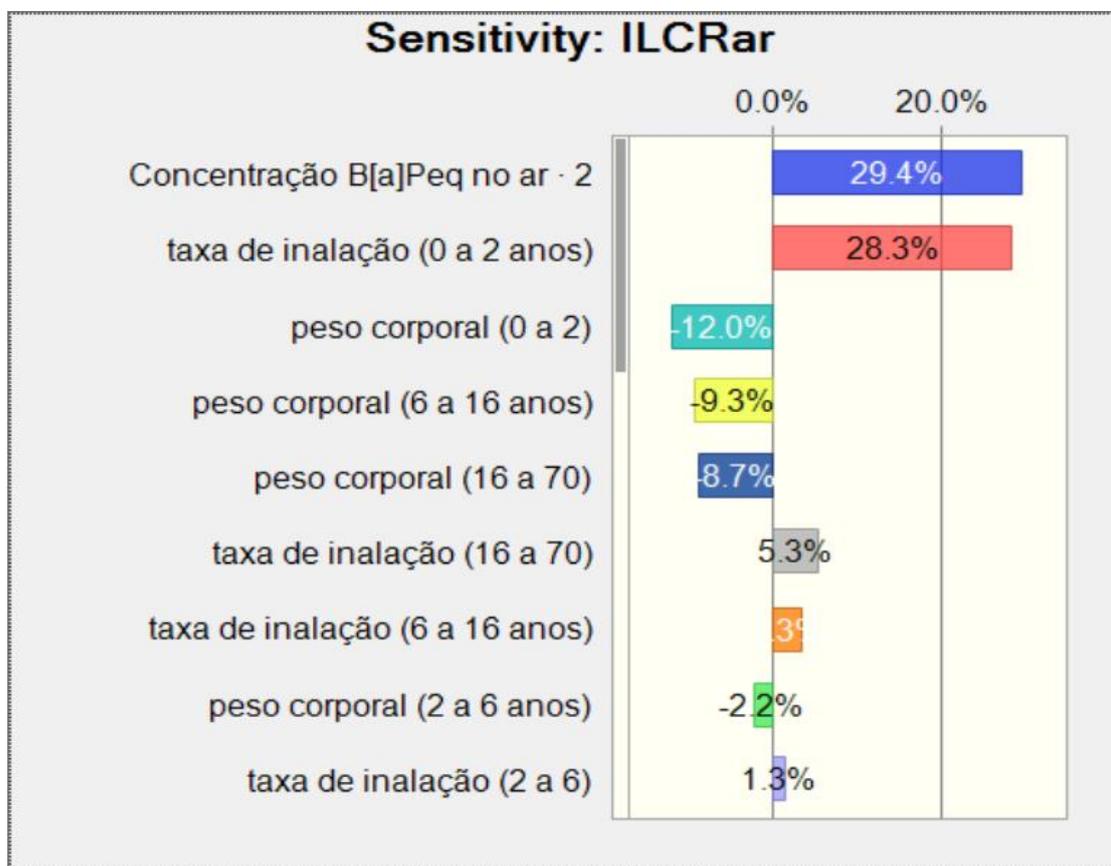


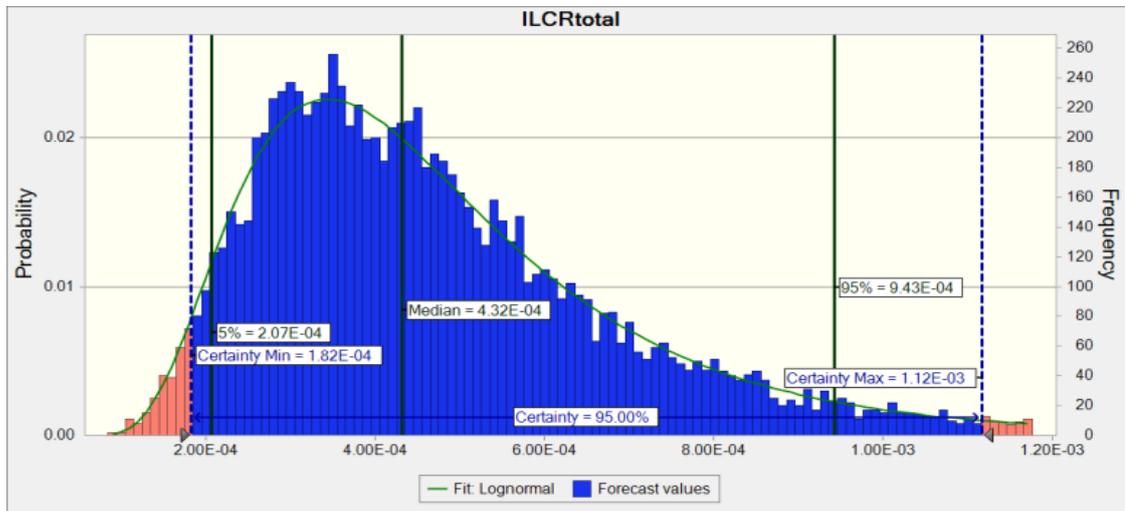
Figura 37: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) em decorrente da presença de HPAs no material particulado atmosférico, em Caípe



5.1.1.2. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Ilha de Maré

A distribuição da probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida IRCT integrando todos os caminhos de exposição considerados, quais sejam, inalação e ingestão de moluscos – já que não existem dados para a água - está apresentada na Figura 38. Os valores encontrados foram de $4,3 \times 10^{-4}$ para o percentil 50% e $9,4 \times 10^{-4}$ para o percentil 95%. Esses valores superam 450 a 1000 vezes o incremento de risco máximo recomendado pela OMS, de 45 a 100 vezes o valor de IRCT de vários países, inclusive do valor praticado no Brasil, de 1 caso em 100.000 pessoas. Os níveis encontrados envolvem um risco maior do que 1×10^{-4} , a partir do qual o EPA e o Canadá demandam intervenção.

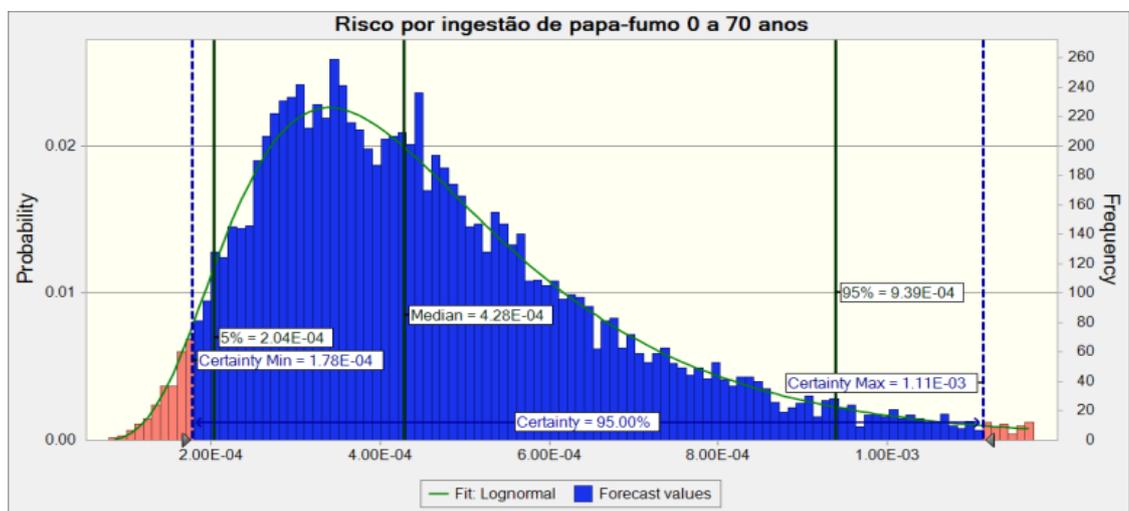
Figura 38: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para as vias de exposição a HPAs por inalação do ar e ingestão de alimentos na Ilha de Maré.



As curvas de distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRCT) para cada um dos diferentes caminhos de exposição considerados na Ilha de Maré podem ser vistos nas Figuras 39 e 40.

A primeira apresenta a distribuição de IRCT para a ingestão de papa-fumo, único molusco comestível ocorrendo na localidade naquele momento.

Figura 39: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por ingestão de papa-fumo na Ilha de Maré

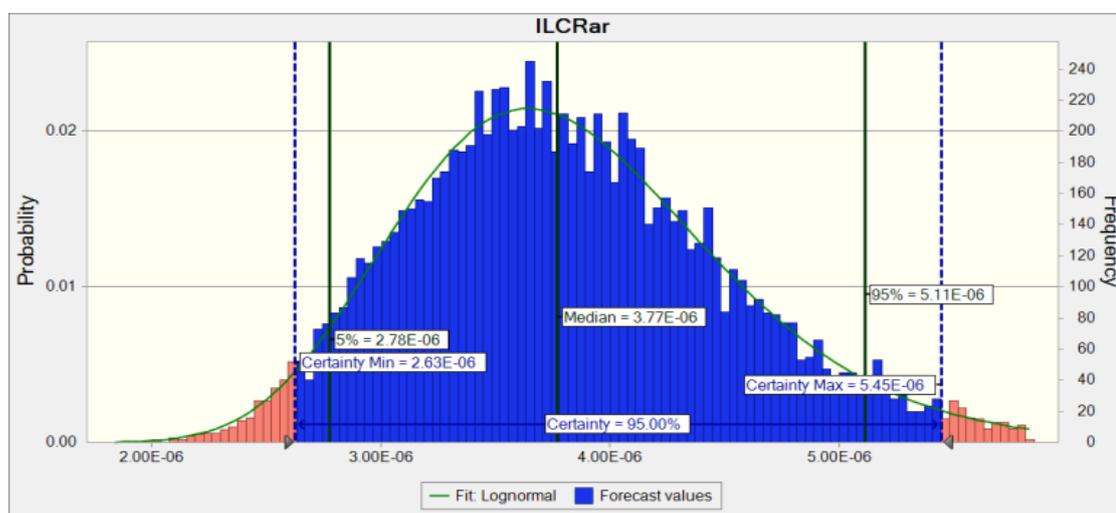


O IRCT decorrente da ingestão de moluscos na Ilha de Maré foi de $4,3 \times 10^{-4}$ (percentil de 50%) e $9,4 \times 10^{-4}$ (percentil de 95%). Quando da época da amostragem, havia ocorrência de apenas uma espécie de molusco comestível, o papa-fumo. Isso significa que, a ingestão de papa-fumo é a responsável pelos valores altos de IRCT total na Ilha de Maré.

A Ilha de Maré é a segunda maior ilha da Baía de Todos os Santos e possui diversas vilas ao longo da costa, conforme descrito no item 4.3.6. Os dados nos quais essa simulação se baseou foi de apenas uma coleta em um ponto da zona entre marés no ano de 2003 na costa leste, próximo a Bananeiras. Embora outros estudo tenha coletado amostras de moluscos em várias localidades próximas da ilha de Maré, com resultados de quantificação de HPAs na mesma ordem de grandeza – além da alta contaminação por HPAs registradas também para os sedimentos (TAVARES et al, 2014) - o resultado dessa simulação é apenas uma estimativa. Embora estudos mais detalhados dos níveis de HPAs nos pescados ao longo de toda a costa da ilha sejam desejáveis, principalmente devido a toxicidade não carcinogênica - entre os efeitos possíveis estão danos ao desenvolvimento escolar e cognitivo em crianças - a contribuição para a estimativa de novos casos de câncer é muito limitada. É preciso lembrar que a ação cancerígena de HPAs, assim como de outras substâncias químicas cancerígenas, é resultado da exposição ao longo dos anos, e que dados atuais servem para estimar o incremento dos riscos de câncer nas crianças de hoje, mas pouco contribui para uma avaliação adequada do IRCT da população mais velha, hoje com 70 anos, cuja exposição se iniciou no final dos anos 40, quando a prospecção de petróleo na BTS ascendia.

Os IRCT encontrados, decorrentes dos níveis de HPAs no ar na Ilha de Maré, foram $3,8 \times 10^{-6}$ para o percentil de 50% e $5,1 \times 10^{-6}$ para o percentil de 95% (Figura 40). Esses valores foram baseados em uma série de 14 medidas de amostras de 24h em setembro e outubro de 2005, conforme descrito no item 4.3.6. Embora os valores de IRCT estejam 3,8 a 5,1 vezes acima da recomendação pela Organização Mundial da Saúde, estão abaixo do valor máximo aceito por vários países europeu e do continente americano (Canadá e USA), inclusive do praticado no Brasil.

Figura 40: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associado à exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs em Ilha de Maré

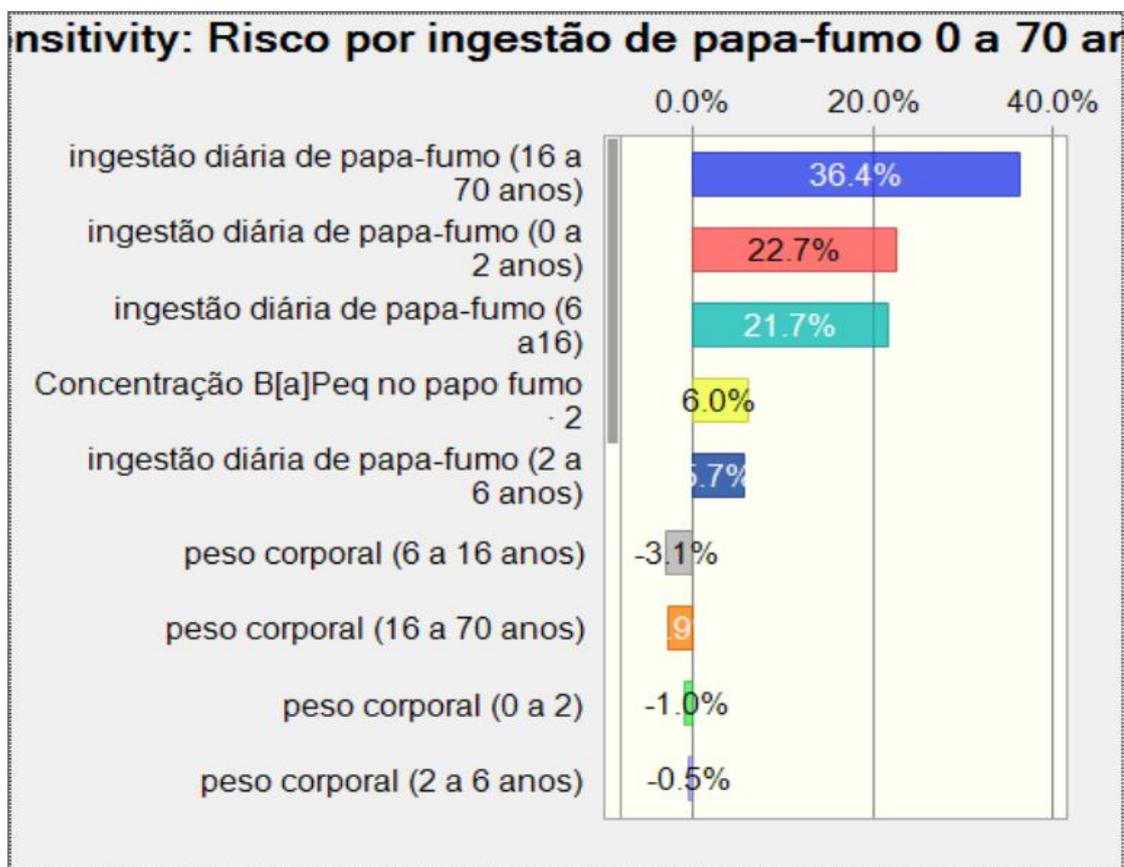


Análise da sensibilidade

A taxa de ingestão de diária de papa-fumo nas faixas de idade de 16 a 70 anos, de 0 a 2 anos, de 6 a 16 anos foram as variáveis responsáveis por 80,7% dos valores de IRCT em Ilha de Maré. Embora em percentual bastante mais abaixo, 5,1%, a faixa de idade de 2 a 6 anos foi a quarta variável a influenciar os IRCT, conforme apresentado na Figura 40.

Como o fator determinante do valor de IRCT total em Ilha de Maré tenha sido o consumo de papa-fumo, a análise de sensibilidade do consumo de moluscos resultou em uma análise de sensibilidade semelhante a total, sem influência significativa da inalação do ar conforme mostrado na Figura 41.

Figura 41: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Ilha de Maré

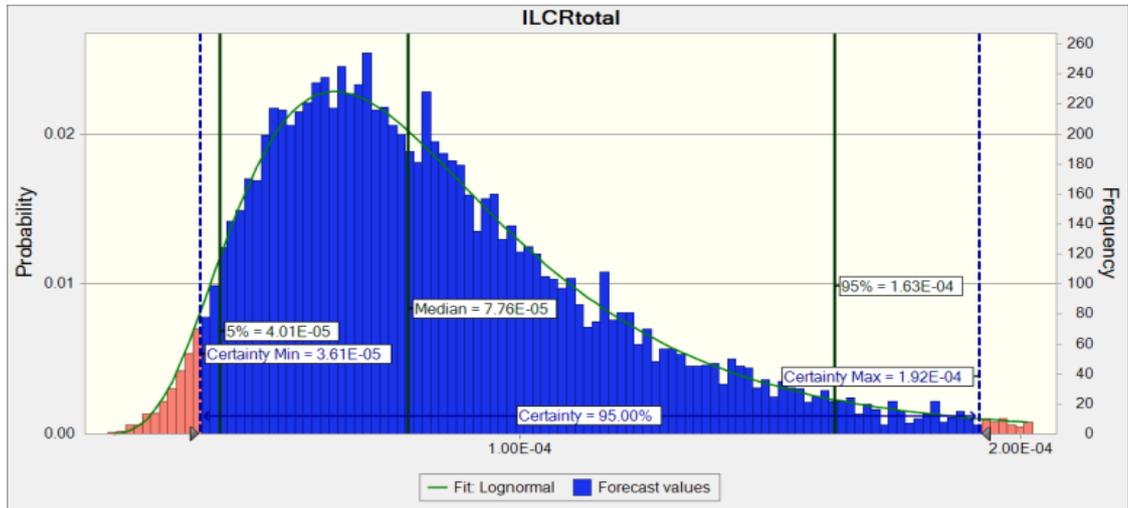


5.1.1.3. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Madre de Deus

A distribuição da probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida IRCT (sigla em inglês é ICLR) integrando todos os caminhos de exposição considerados, quais sejam, inalação, ingestão de água e de moluscos (principal alimento da população) está apresentada na Figura 42. Os valores foram de $7,8 \times 10^{-5}$ para o percentil 50% e $1,6 \times 10^{-4}$ para o percentil 95%. Ambos os percentis ultrapassam os valores máximos recomendados pela Organização Mundial da Saúde e os valores estabelecidos em alguns países de desenvolvidos. A Agência de Proteção Ambiental Americana requer intervenção quando IRCT é igual ou maior do que 1×10^{-4} , em nesse caso, se o percentil considerado for 95%,

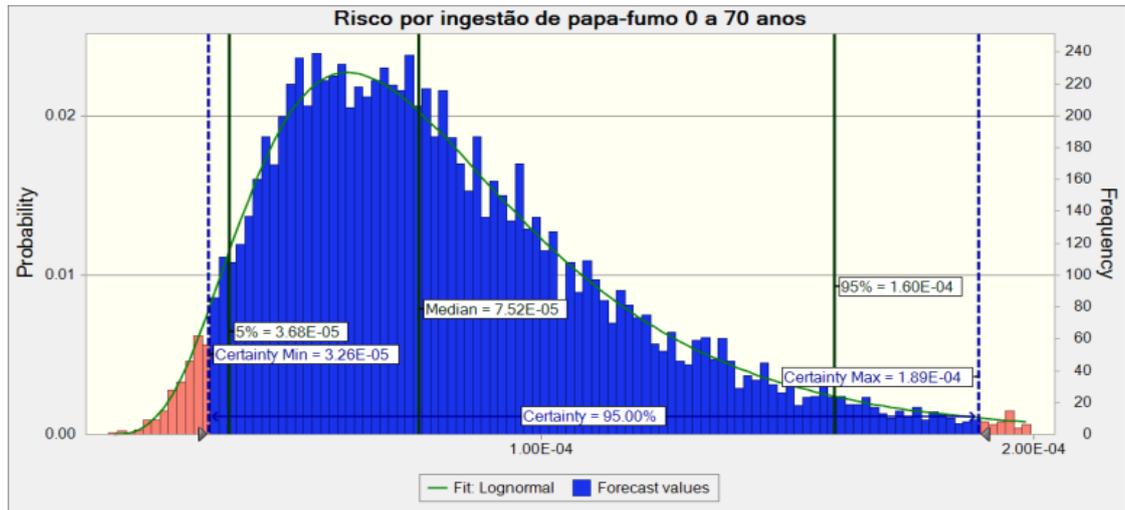
Madre de Deus pode requerer intervenção.

Figura 42: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em Madre de Deus



As curvas de distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRCT) para cada um dos diferentes caminhos de exposição considerados em Madre de Deus podem ser vistos nas Figuras 43, 44 e 45. A descrição da localidade e da obtenção dos dados que alimentaram o modelo estão descritas acima, no item 4.3.3.

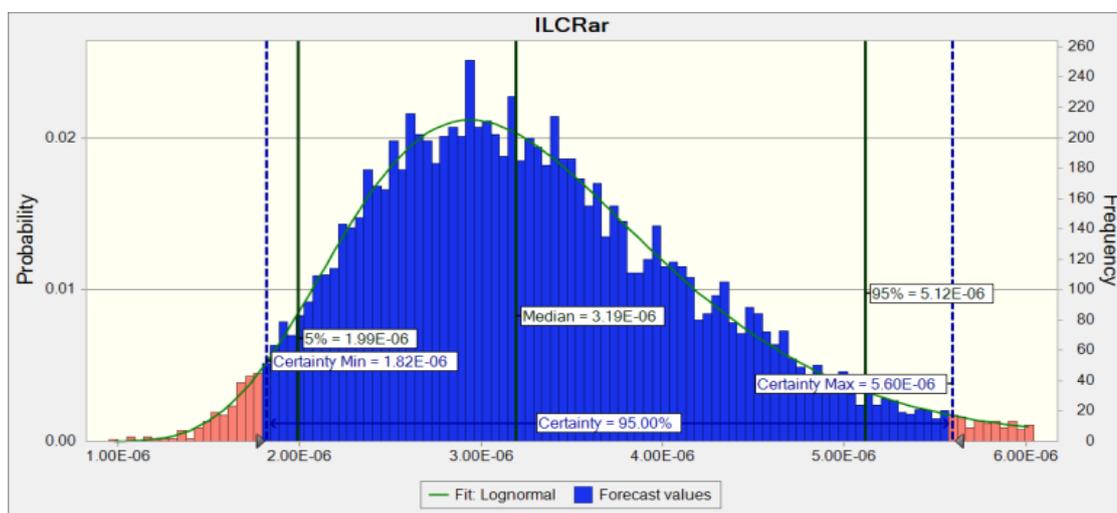
Figura 43: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por ingestão de papa-fumo em Madre de Deus



Na época da coleta de amostra dos dados que alimentaram o modelo, ano de 2002, havia ocorrência apenas da papa-fumo como molusco comestível.

Os valores de IRCT encontrados foi de $7,5 \times 10^{-5}$ para percentil 50 e 16×10^{-4} para percentil 95, valores bem próximos de do IRCT total, o que indica que a ingestão de papa-fumo é o maior responsável pela probabilidade de incremento do risco encontrada.

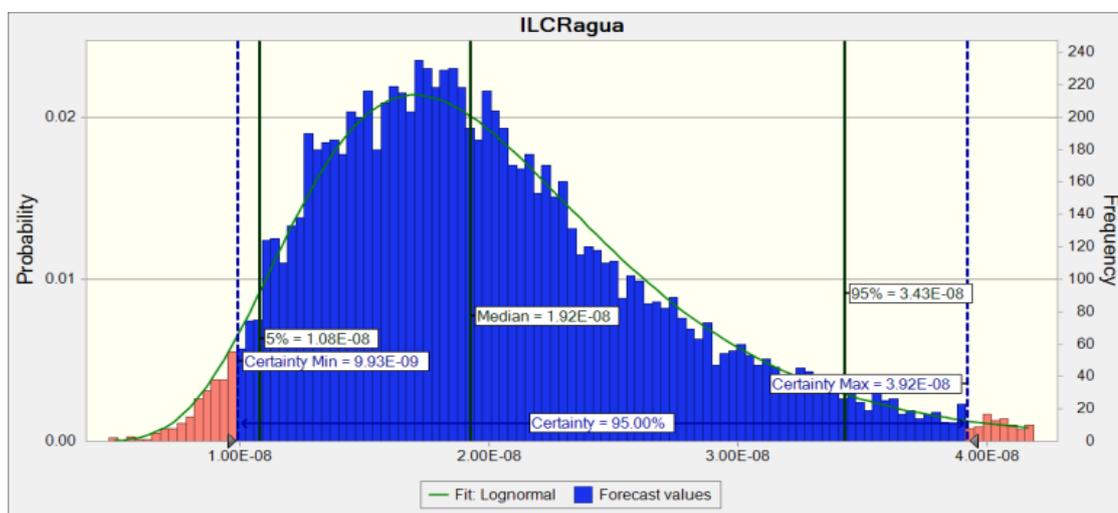
Figura 44: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), por inalação de material particulado contendo HPAs em Madre de Deus



Os valores do percentil 50% para o incremento de risco de câncer associado a inalação de material particulado foi $3,2 \times 10^{-6}$, e para o percentil de 95% foi $5,1 \times 10^{-6}$. Esses valores ultrapassam ligeiramente a recomendação da Organização Mundial da Saúde, mas são plenamente dentro dos níveis aceitos por países para os quais esses valores já foram estabelecidos.

O IRCT decorrente do consumo de água em Madre de Deus está apresentado na Figura 45, e corresponde a valores baixos: $1,9 \times 10^{-8}$ para o intervalo de percentil 50% e $3,4 \times 10^{-8}$ para percentil 95%, bem abaixo dos estabelecidos internacionalmente.

Figura 45: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT), associado à exposição por consumo de água em Madre de Deus



Análise da sensibilidade

Em Madre de Deus, de forma semelhante a Ilha de Maré, a taxa de ingestão diária nas faixas de idade de 16 a 70 anos, de 0 a 2 anos, de 6 a 16 anos foram as variáveis responsáveis por 87,4% dos valores do IRCT, como mostrado na Figura 46. Embora em percentual bastante mais abaixo, 5,4%, a faixa de idade de 2 a 6 anos foi a quarta variável a influenciar os IRCT.

A Figura 47 apresenta o resultado da análise de sensibilidade para a ingestão diária de papa-fumo, que é praticamente igual a da sensibilidade total, uma vez que esse é o fator determinante do incremento de risco total de risco de câncer

Figura 46: Resultado da análise de sensibilidade para o IRCT, incremento de risco de câncer no tempo de vida, para todos os caminhos de exposição considerados em Madre de Deus.

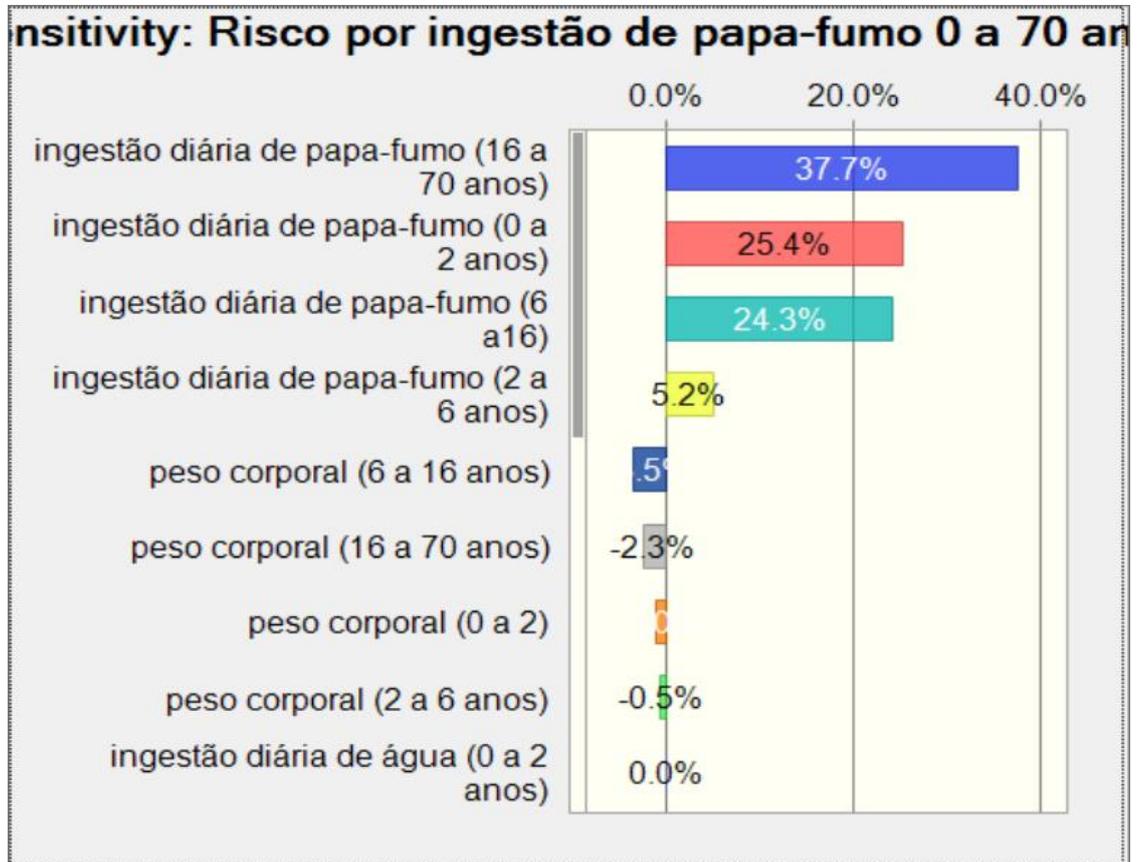
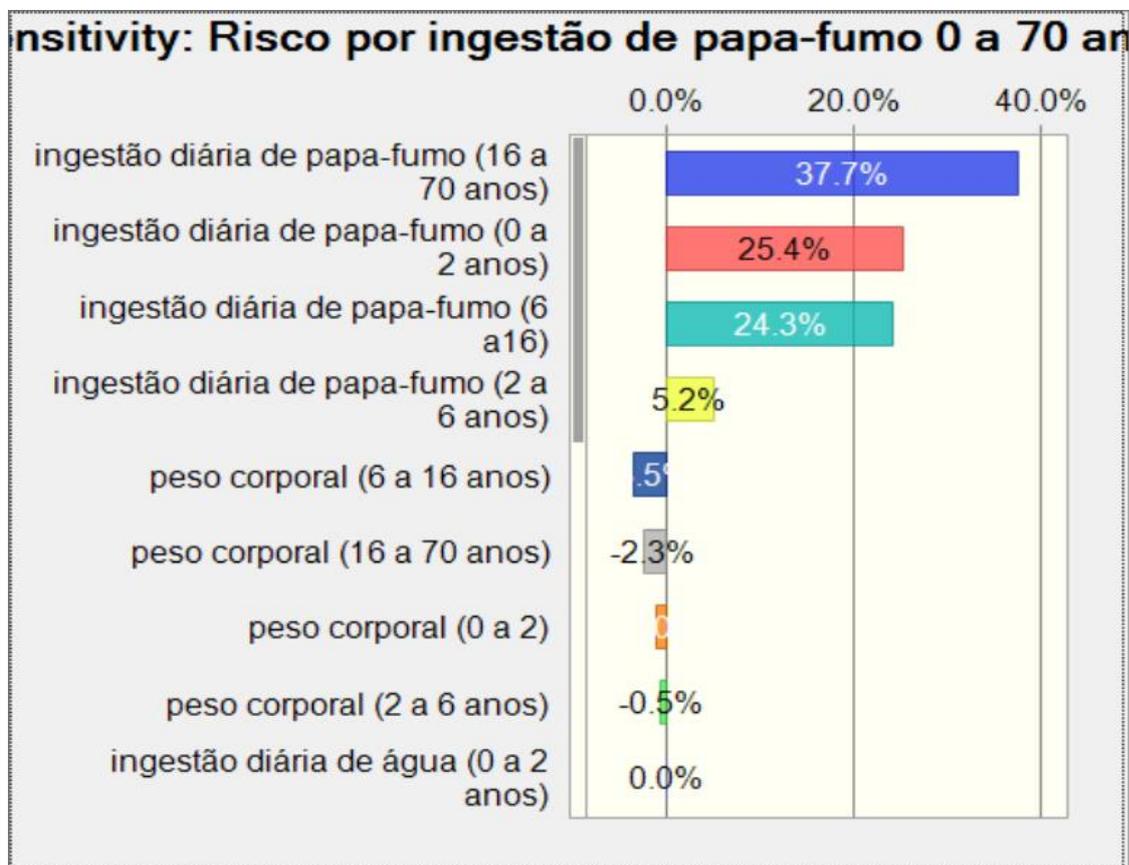
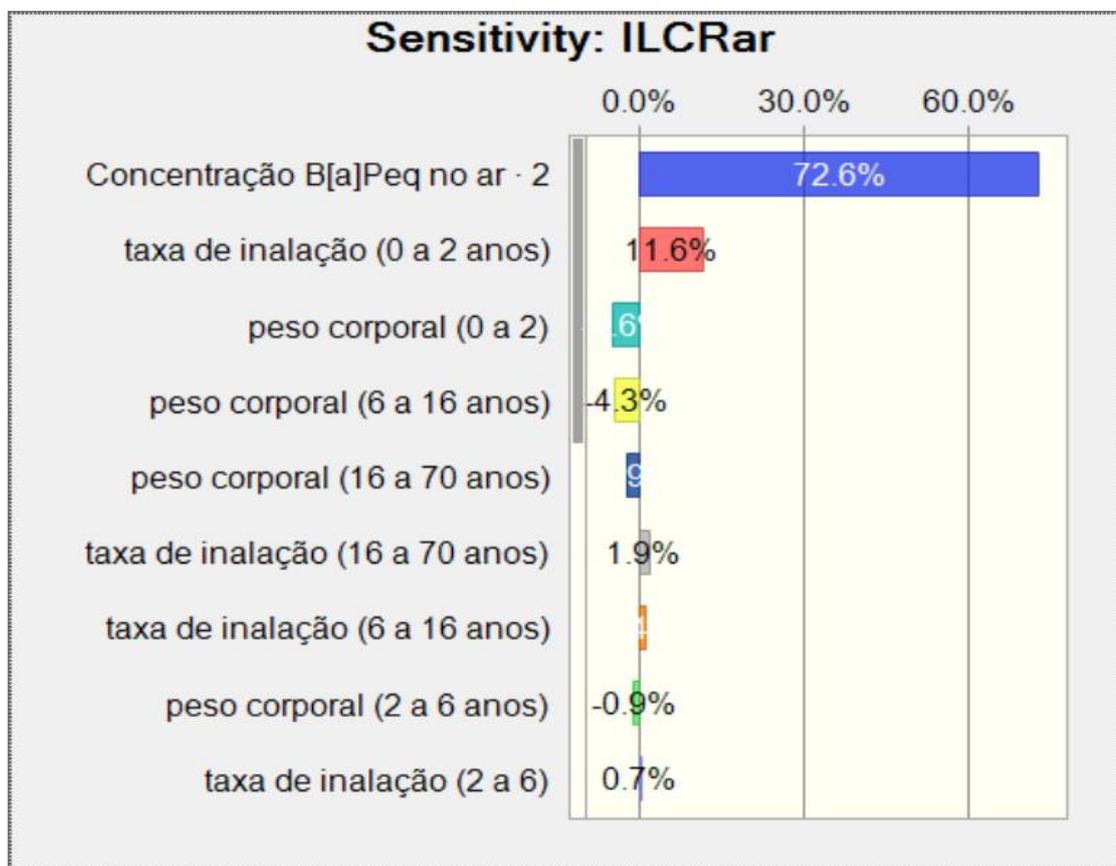


Figura 47: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs, em Madre de Deus



A Figura 48 apresenta a análise de sensibilidade para o risco associado ao material particulado atmosférico contendo HPAs em Madre de Deus. A taxa de inalação das crianças de 0 a 2 anos foi a variável que mais influenciou os valores de IRCT.

Figura 48: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) em decorrente da presença de HPAs no material particulado atmosférico, em Madre de Deus



5.1.1.4. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de São Francisco do Conde

A distribuição da probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida - IRCT (sigla em inglês é ICLR) integrando todos os caminhos de exposição considerados, quais sejam, inalação, ingestão de água e de moluscos (principal alimento da população) está apresentada na Figura 49. Os valores foram de $1,7 \times 10^{-4}$ para o percentil 50% e $3,0 \times 10^{-4}$ para o percentil 95%. Esses valores ultrapassam todos os padrões de qualidade estabelecidos internacionalmente, inclusive a recomendação da Organização Mundial da Saúde. Segundo as normas vigentes no

Canadá, caberia refinar a avaliação dos riscos ou tomar-se medidas. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos USA essa localidade merecia intervenção.

As curvas de distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRLT) para cada um dos diferentes caminhos de exposição considerados podem ser vistos nas Figuras 50, 51, 52, 53, 54 e 55.

São Francisco do Conde é o município onde a refinaria Landolfo Alves está localizada. Uma descrição resumida do município pode ser encontrada no item, 4.3.5, acima. Quando da época da coleta de amostras haviam quatro tipos de moluscos comestíveis sendo mariscados: Pé-de-galinha, sururu, sururu de pedra e ostra de mangue. Para fins de alimentação do modelo considerou-se que porções iguais de cada molusco é consumida, perfazendo um total diário de 106 g para pessoas acima de 16 anos.

A Figura 50 apresenta a distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida para a ingestão de moluscos, sendo os valores encontrados nessa simulação de $1,6 \times 10^{-4}$ (percentil 50%) e $2,9 \times 10^{-4}$ (percentil 95%). Isso significa que a maior parte do risco é causado pela ingestão de moluscos.

As Figuras, 51, 52, 53 e 54 apresentam as distribuições da IRCT para a ingestão de cada espécie de molusco. Para percentil 95%, os valores encontrados de IRCT decorrente da ingestão de cada espécie são: pé-de- galinha, $2,3 \times 10^{-4}$; ostra de mangue, $7,2 \times 10^{-5}$; sururu de pedra,

$2,2 \times 10^{-5}$; sururu, $5,1 \times 10^{-6}$. O maior risco, portanto, decorre da ingestão de pé-de-galinha. Considerando que a simulação do risco total foi

$2,9 \times 10^{-4}$ para o percentil 95% e o risco devido a ingestão de pé-de-galinha, para o mesmo percentil é $2,3 \times 10^{-4}$, podemos concluir que o consumo de pé-de-galinha produzido nesta região é o maior responsável pelo incremento de risco de câncer no tempo de vida, dentre todos os caminhos de exposição considerados. A análise de sensibilidade apresentado na parte final deste item comprova essa afirmativa.

Figura 49: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs em São Francisco do Conde

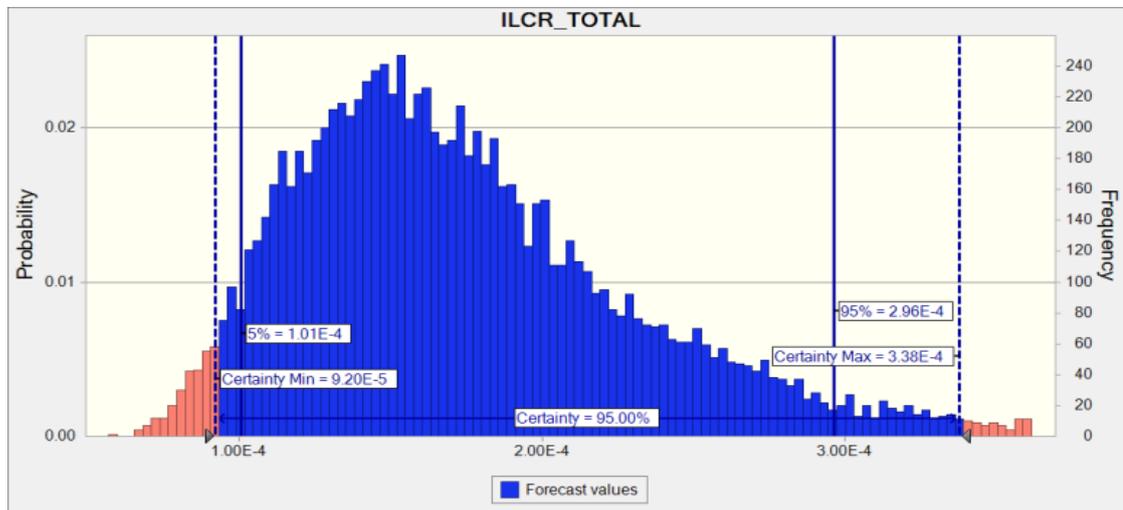


Figura 50: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total (IRCT, (ICLR, sigla em inglês)), por ingestão de moluscos em São Francisco do Conde

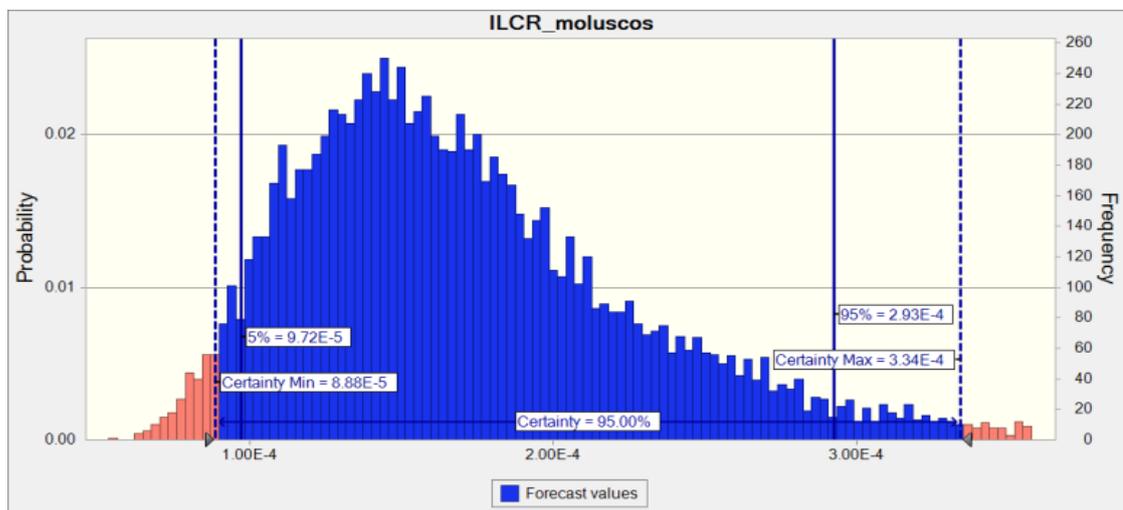


Figura 51: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de pé de galinha em São Francisco do Conde

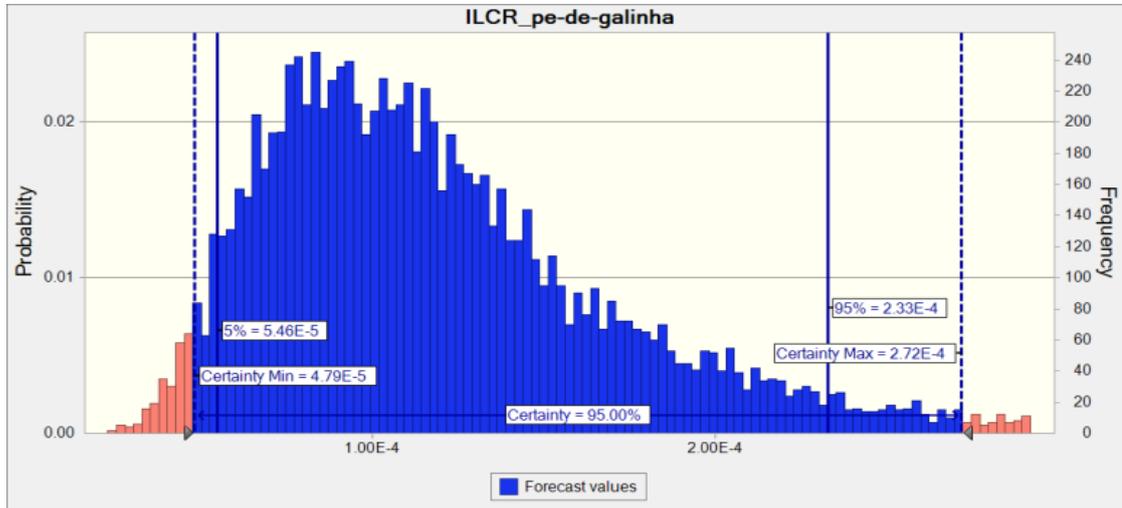


Figura 52: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de ostra do mangue em São Francisco do Conde

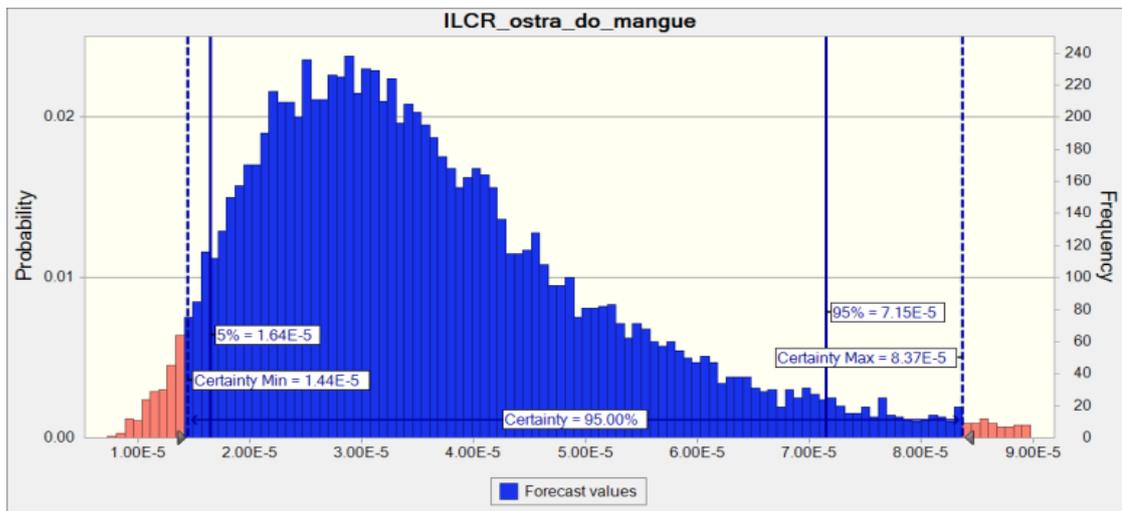


Figura 53: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total -IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de sururu de pedra em São Francisco do Conde

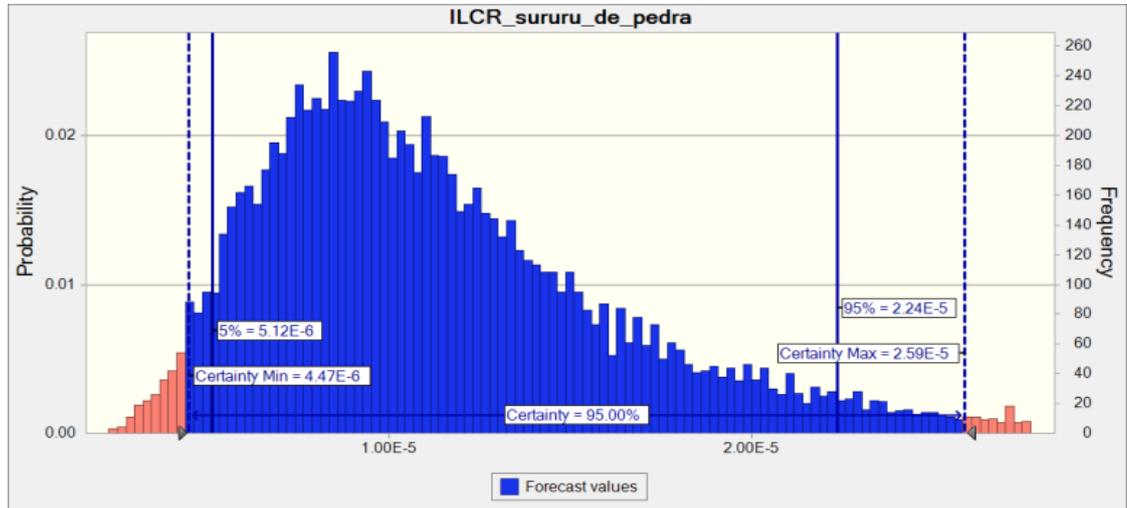
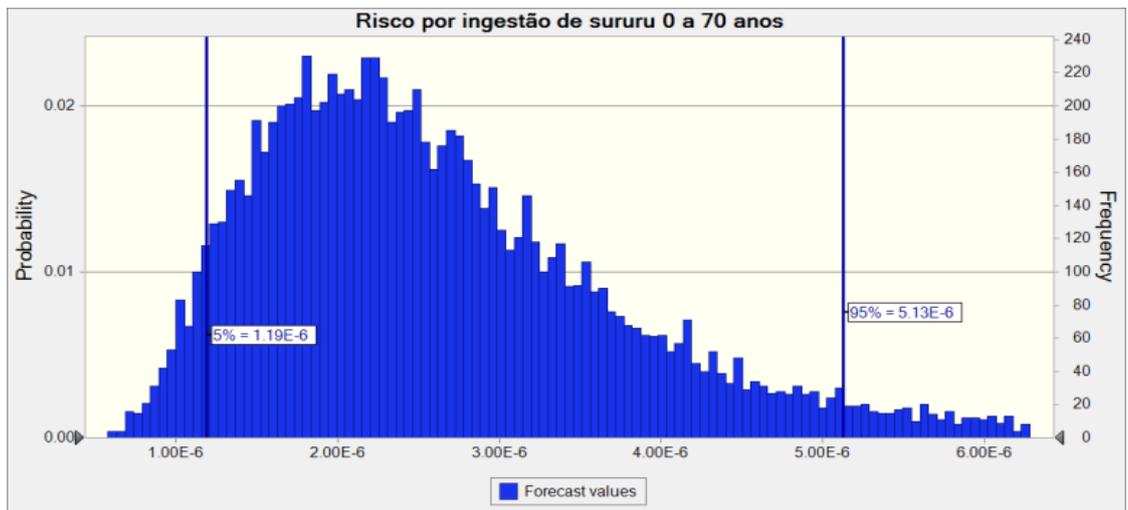
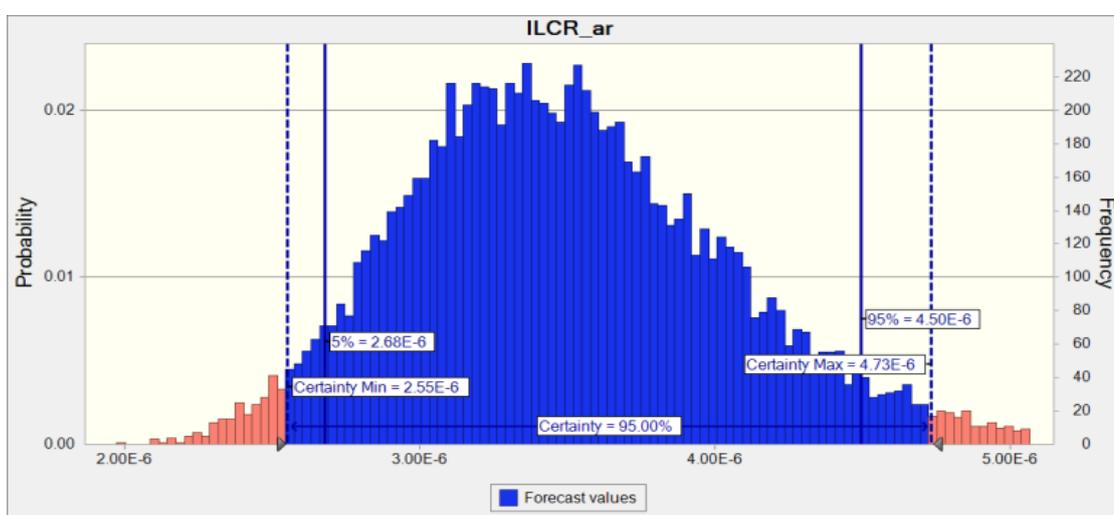


Figura 54: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de pé de galinha em São Francisco do Conde



A distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida para a exposição da população ao material particulado atmosférico, considerando os níveis de HPAs encontrados na área central da cidade de São Francisco do Conde (vide item 4.3.5). Os valores de risco encontrados forma $3,5 \times 10^{-6}$ e $4,5 \times 10^{-6}$. Esses valores só excedem aqueles recomendados pela Organização Mundial da Saúde.

Figura 55: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação de material particulado contendo HPAs em São Francisco do Conde



Análise da sensibilidade

Resultado da análise de sensibilidade para o IRCT, incremento de risco de câncer no tempo de vida, para todos os caminhos de exposição considerados em São Francisco do Conde mostra que 69,7 % do risco decorre da ingestão de pé de galinha, sendo 30,1% decorrente da exposição durante o período de 16 a 70 anos, 22,1% decorrente da exposição durante o período de 0 a 2 anos, e 17,6% por conta da ingestão diária de 6 a 16 anos (vide Figura 56). O peso corporal de 6 a 16 anos também exerce uma influência em relação ao risco, sendo de 7,1% na faixa de 16 a 70 anos e 6,7% na faixa de 6 a 16 anos. Os mesmos resultados são encontrados para as análises de sensibilidade do IRCT em decorrência da ingestão de todos os

moluscos, da ingestão de pé-de-galinha e da ingestão de ostra de mangue, segundo apresentado nas Figuras

Figura 56: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs em São Francisco do Conde

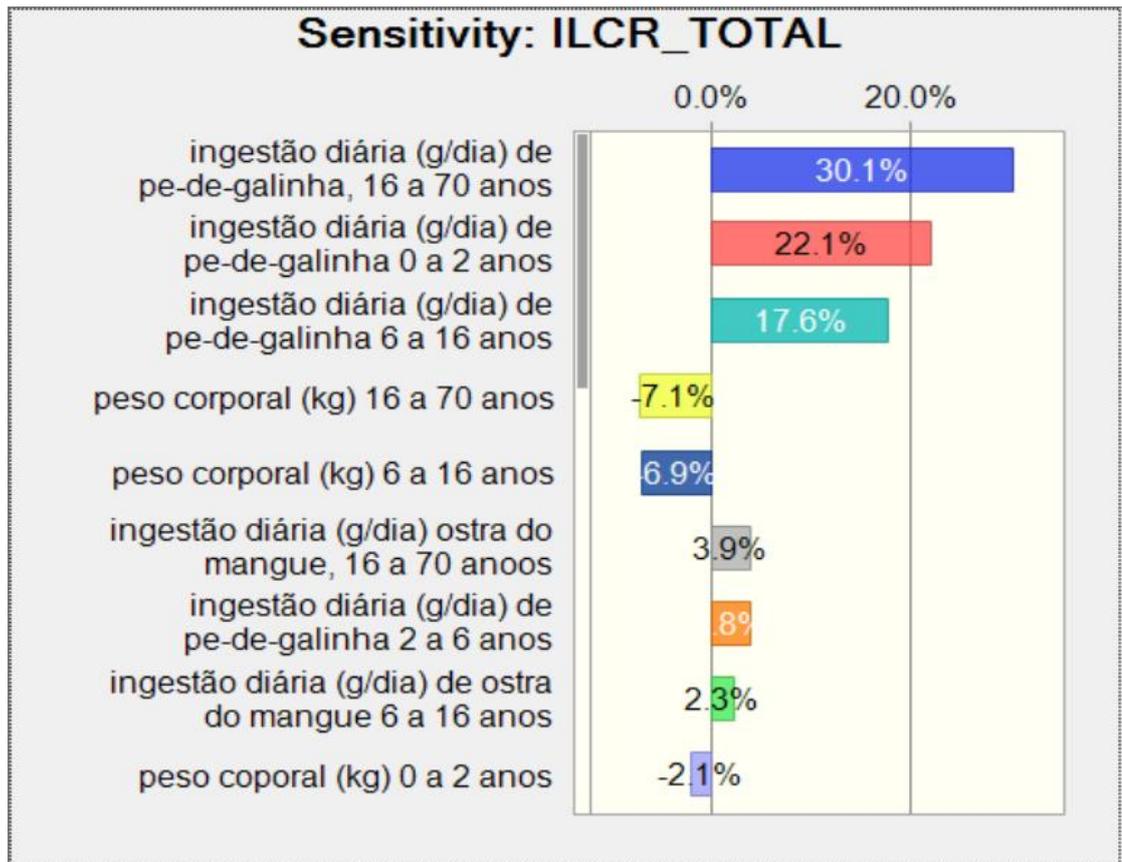


Figura 57: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de todos os moluscos contendo HPAs em São Francisco do Conde

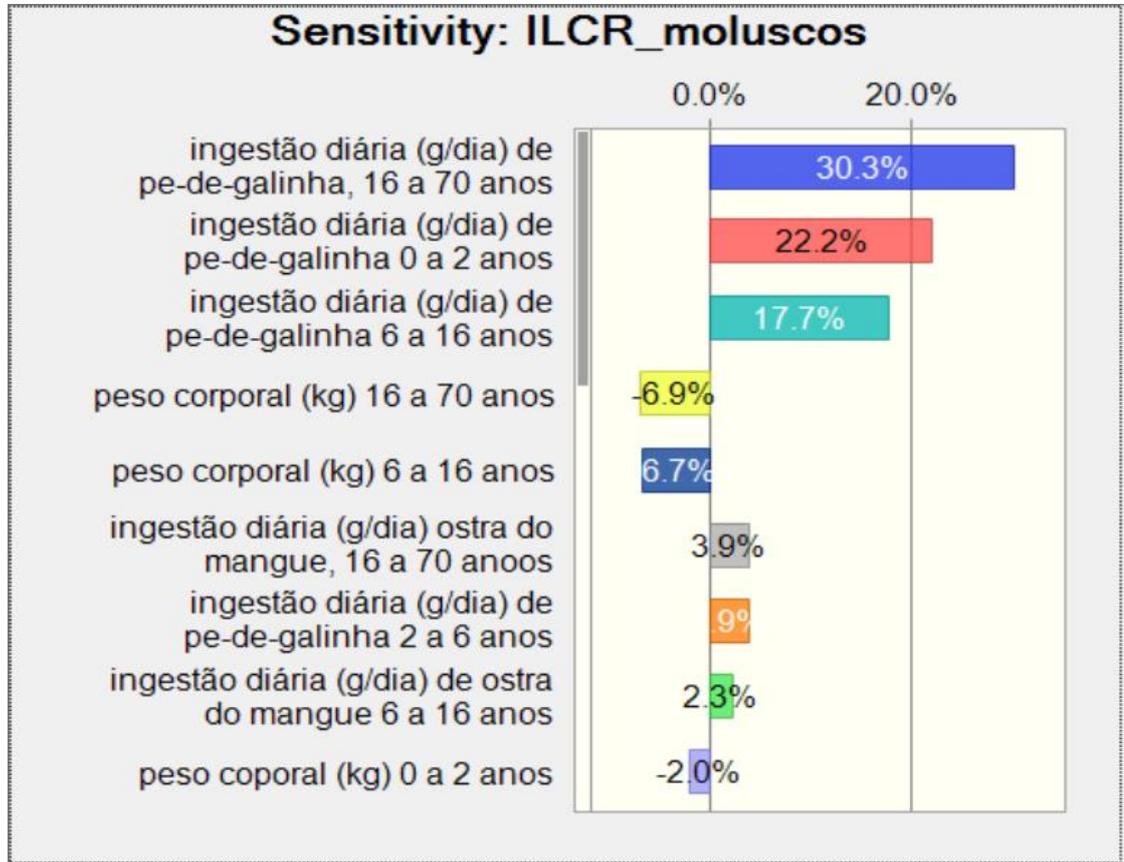


Figura 58: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de pé de galinha contendo HPAs em São Francisco do Conde

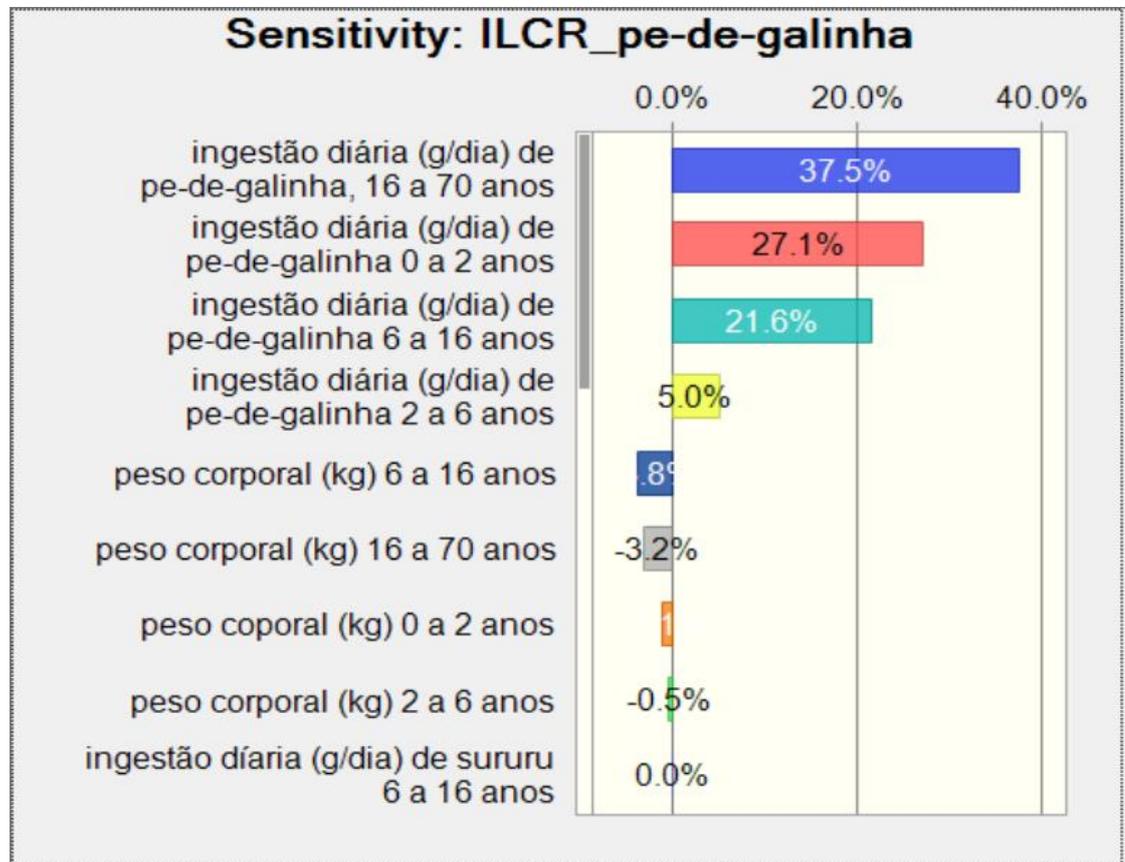
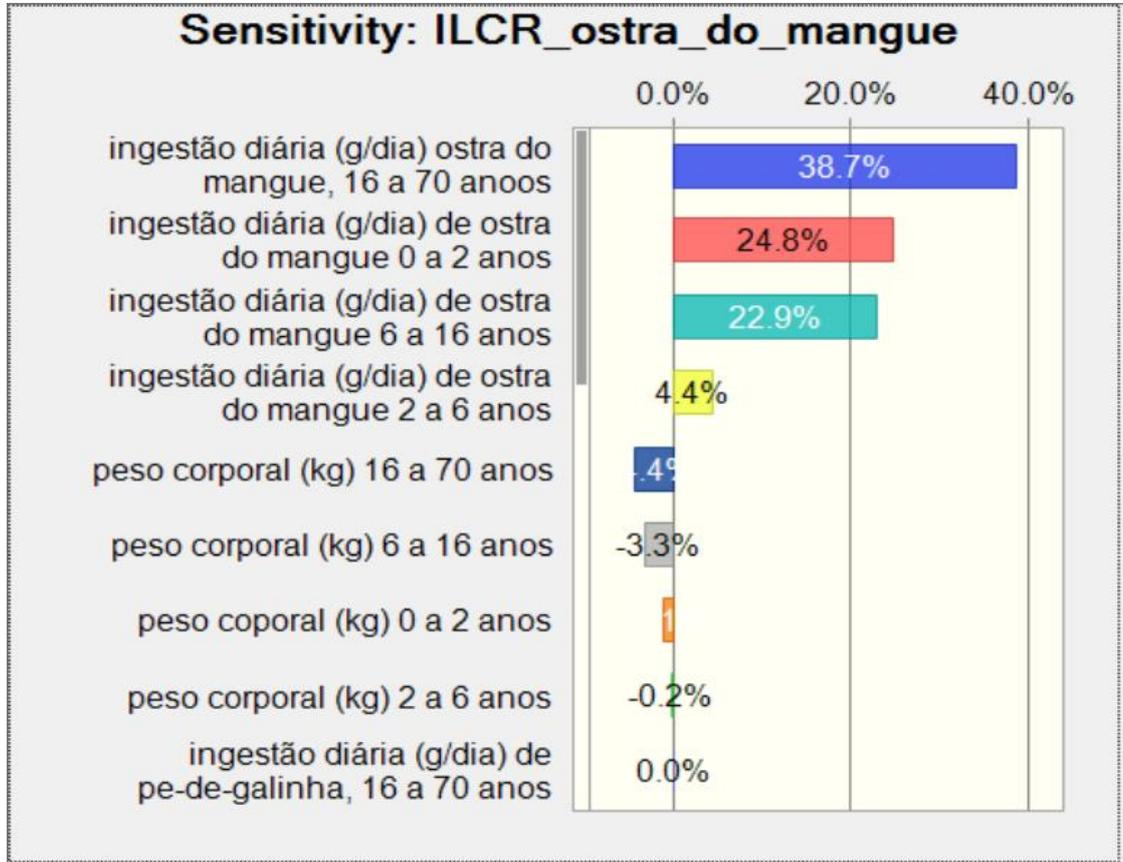


Figura 59: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de ostra de mangue contendo HPAs em São Francisco do Conde



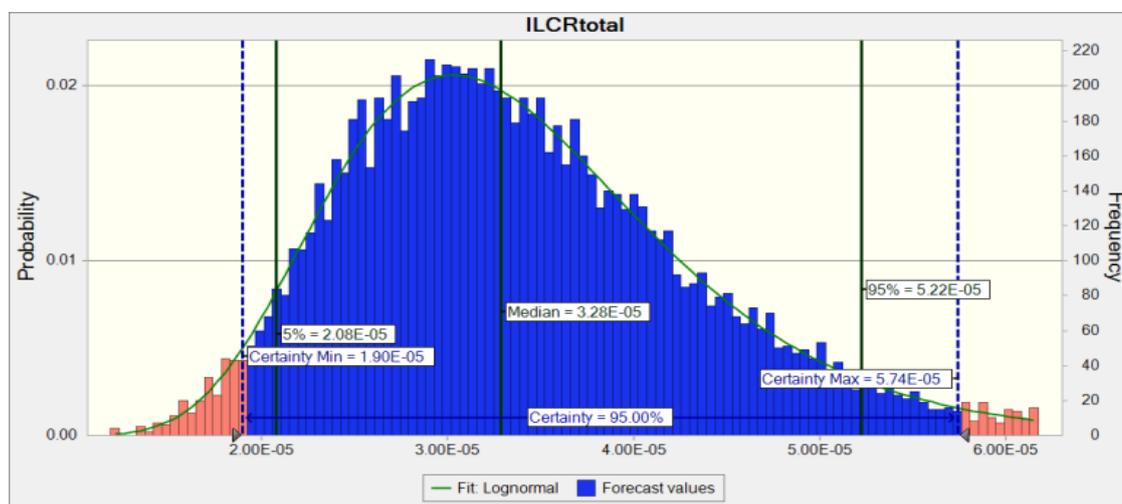
5.1.1.5. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) da cidade de Candeias

Candeias é um município multi industrializado. Existem várias indústrias que fazem parte do Centro Industrial de Aratu além de atividades de exploração de petróleo *on shore* (vide item 4.3.2) e área de influência de dois portos de entrada e escoamento de produtos industriais. A cidade de Candeias, hoje com mais de 80 mil habitantes, pode ser classificada como um cidade urbana-industrial. Os estudos existentes focaram no ar, uma vez que a cidade é situada a 8 km da zona costeira da baía de Todos os Santos, não existindo informações sobre a origem dos pescados e mariscos consumidos pela população e nem sobre o seu padrão de consumo. Por essas razões a parcela de ingestão de alimentos de frutos do mar foi excluída desta simulação. No entanto, estudos pregressos mostram que os moluscos da área costeira de Candeias e de São Francisco do Conde apresentam concentrações elevadas de HPAs (SANT'ANNA, 2007), indicando que o incremento de risco de câncer no tempo de vida para a cidade de Candeias, nesse estudo, deve estar subestimado.

A distribuição da probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida - IRCT (sigla em inglês é ICLR), integrando todos os caminhos de exposição considerados, quais sejam, inalação e ingestão de água, está apresentada na Figura 60. Os valores resultantes da simulação pelo modelo de Monte Carlo foram de $3,2 \times 10^{-5}$ para o percentil 50% e $5,2 \times 10^{-5}$ para o percentil 95%. Esses valores ultrapassam todos os padrões de qualidade estabelecidos internacionalmente, inclusive o valor máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde. Segundo as normas vigentes no Canadá, seria necessário refinar a avaliação dos riscos ou tomar-se medidas. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos USA essa localidade merecia intervenção.

As curvas de distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida (IRCT) para cada um dos diferentes caminhos de exposição considerados podem ser vistos nas Figuras 61 e 62.

Figura 60: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) para todas as vias de exposição ambiental aos HPAs na cidade de Candeias



A exposição por inalação do material particulado atmosférico na cidade de Candeias resultou em valores de IRCT de $3,3 \times 10^{-5}$ para o percentil de 50% e $5,7 \times 10^{-5}$ para o percentil de 95%. Esses valores são praticamente os mesmos do IRCT total, portanto constituindo o principal vetor de incremento de câncer nessa cidade, dentro das considerações desta simulação.

O consumo de água local considerado nessa simulação foi aquele provido pelo sistema de abastecimento da cidade. Dados de poços freáticos de abastecimento familiar não foram levados em consideração, por se tratar de situações específicas, embora já tenham sido encontrados valores acima dos permitidos em alguns poços de Candeias. (Monteiro et al, 2016). Os valores de incremento do risco de câncer durante uma vida de 70 anos decorrentes da ingestão de água foram de $6,7 \times 10^{-8}$ para percentil de 50% e de $1,2 \times 10^{-7}$, para percentil de 95% (Figura 62).

Figura 61: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na cidade de Candeias

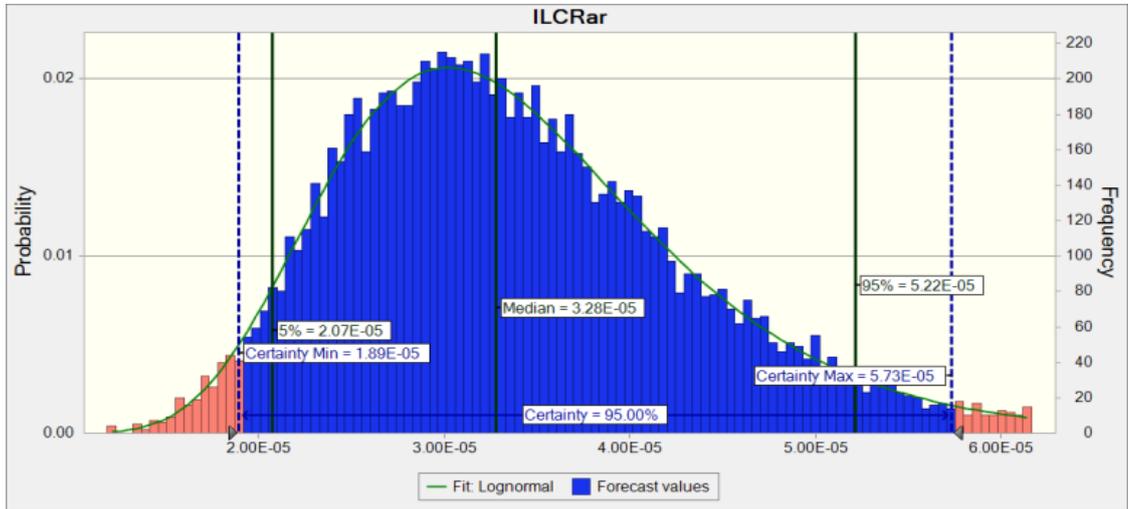
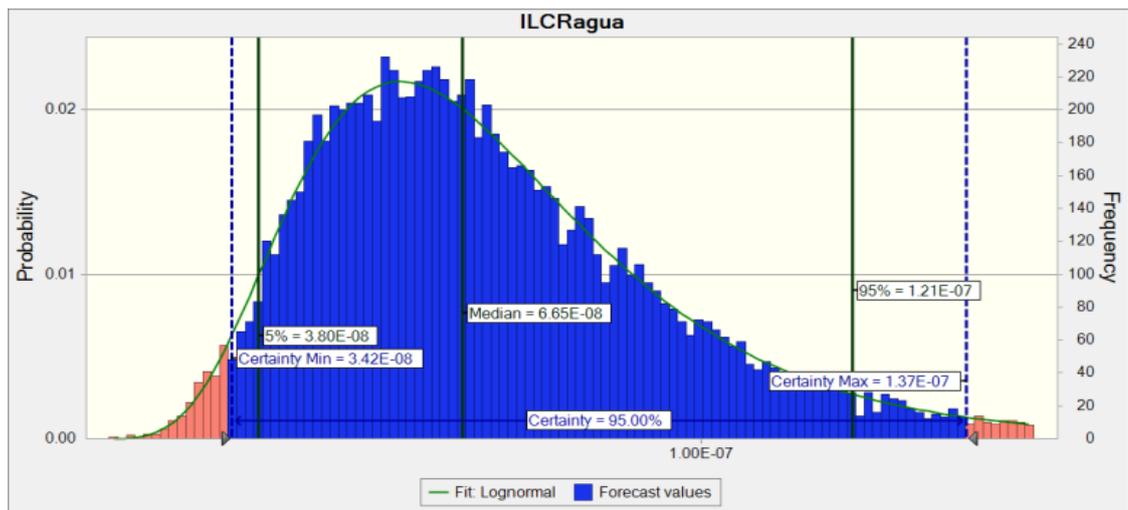


Figura 62: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na cidade de Candeias



Análise da sensibilidade

A análise de sensibilidade apresentadas na Figura 63, para IRCT total e Figura 64, para IRCT decorrente na inalação continuada do ar de Candeias, mostra que, dentro das considerações desta simulação, a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na cidade de Candeias responde por 68% do aumento de risco, e a taxa de inalação e o peso corporal de crianças de 0 a 2 anos respondem por 15,6 %, ou seja, as crianças nessa faixa de idade constituem a parcela da população apresentando o maior aumento de risco de câncer em Candeias. A análise de sensibilidade para o IRCT devido ao ar coincide com a do ILCR total (Figura 64) porquanto o aumento de risco associado à ingestão de água é desprezível (duas ordens de grandeza menor do que o correspondente à exposição do ar) e a parcela de ingestão de HPAs em alimentos não foi incluída na simulação.

Figura 63: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ILCR, sigla em inglês) decorrente do consumo de moluscos contendo HPAs na cidade de Candeias

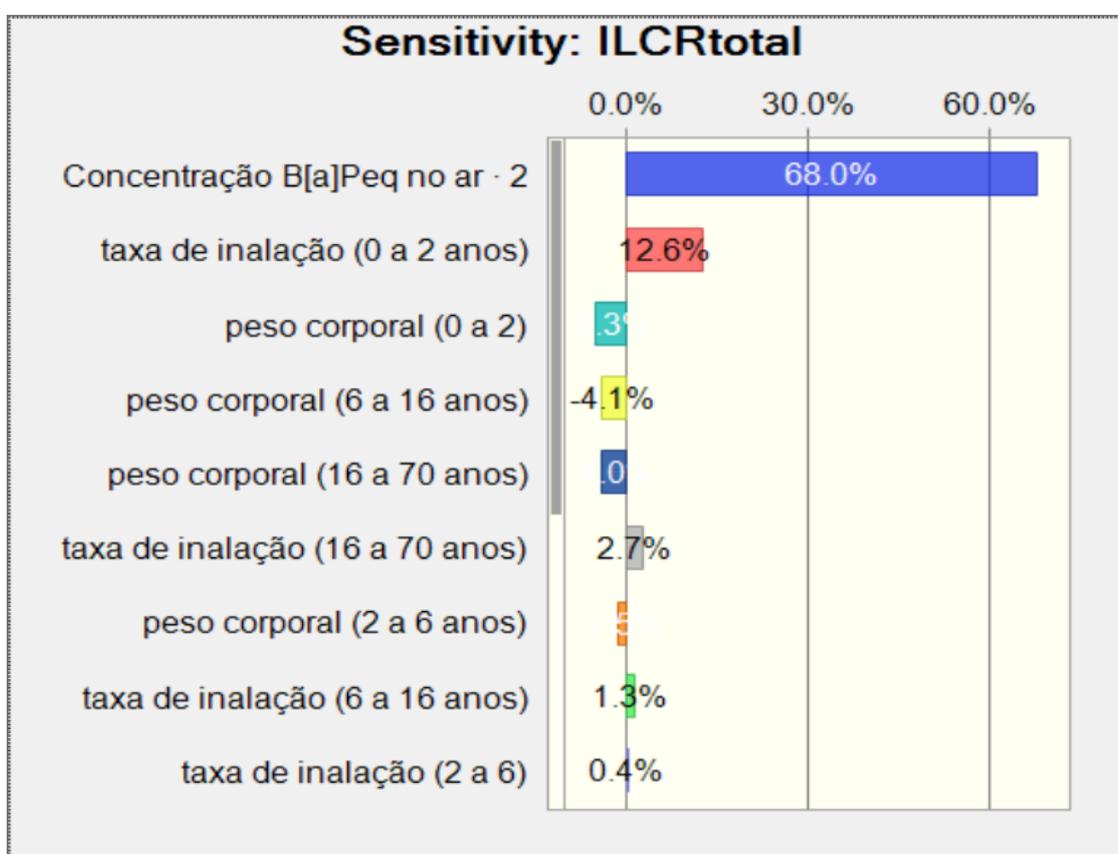
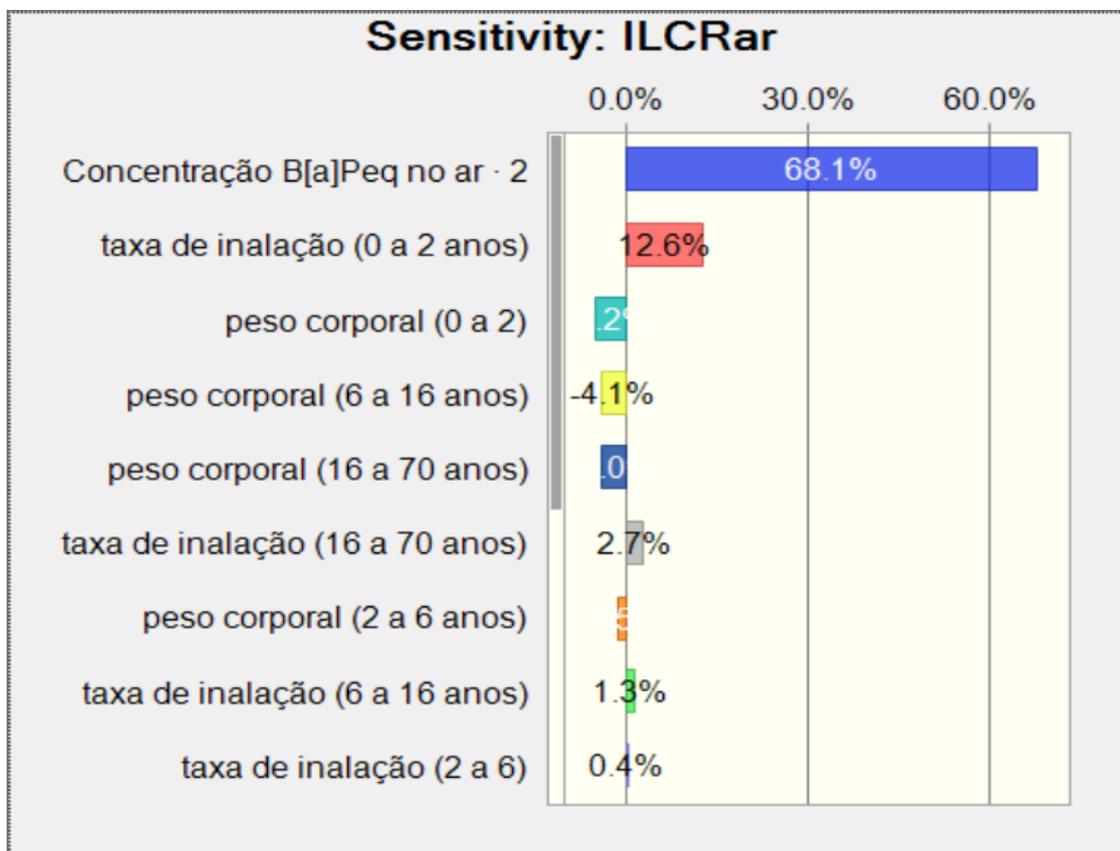


Figura 64: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de ar contendo HPAs em Candeias.



5.1.1.6. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Jabequara

Conforme já dito no item 4.3.8, a razão de Jabequara ter sido incluída neste estudo foi o fato dessa localidade estar à jusante dos ventos predominantes de sudeste do CIA, e particularmente, pela proximidade de uma antiga planta de produção de negro de fumo - hoje já fechada –e grande emissora de HPAs. Como Jabequara está a aproximadamente 9 km da zona costeira mais próxima da BTS, portanto sem área de mariscagem perto, e como o consumo de pescados é irregular e de origem pouco conhecida, a simulação de risco de novos casos de câncer se restringiram à exposição do ar. Os valores encontrados foram $5,0 \times 10^{-6}$ (percentil 50%) e $6,5 \times 10^{-6}$ (percentil 95%), conforme mostrado na Figura 65. Os valores encontrados indicam um risco abaixo do valor máximo aceito por países

desenvolvidos e também praticados no Brasil, porém cinco a sete vezes maior do que o valor máximo recomendado pela OMS.

Como durante as décadas que esteve em operação houve muitas emissões de material particulado que depositava no seu entorno, é possível que haja um passível no solo. Sugere-se que estudos adicionais sejam feitos com medições de HPAs no solo e nos alimentos de um modo geral (vide item 3.7.1.2 acima): tipo cereais, laticínios, carne defumada, diferentes tipos de pescados das áreas mais próximas, óleos de origem vegetal (óleo de dendê é o mais frequentemente utilizado na região) e, sobretudo, nos alimentos produzidos localmente.

Análise da sensibilidade

A análise de sensibilidade mostrada na Figura 66 mostra o fator principal contribuindo para o IRCT é a taxa de inalação de crianças de 0 – 2 anos, representando uma parcela de 41,4%, seguido do peso corporal dessa mesma faixa de idade, com contribuição de 16,7%, perfazendo um total de 58%. Portanto, a parcela da população mais afetada é a de crianças de 0-2 anos. O peso corporal de 6 a 16 anos e de 16 a 70 anos contribuem com cerca de 12% cada.

Figura 65: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico contendo HPAs na localidade de Jabequara

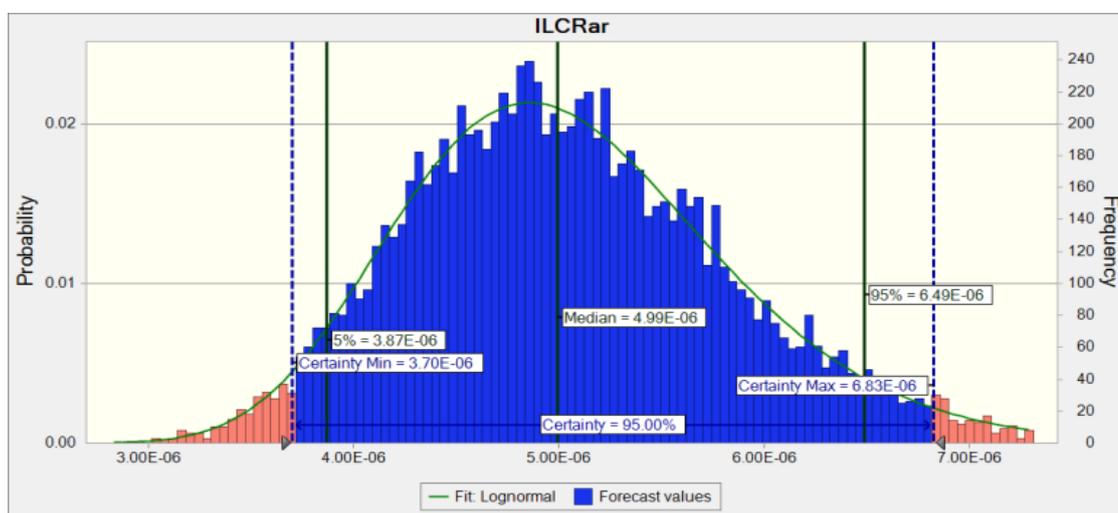
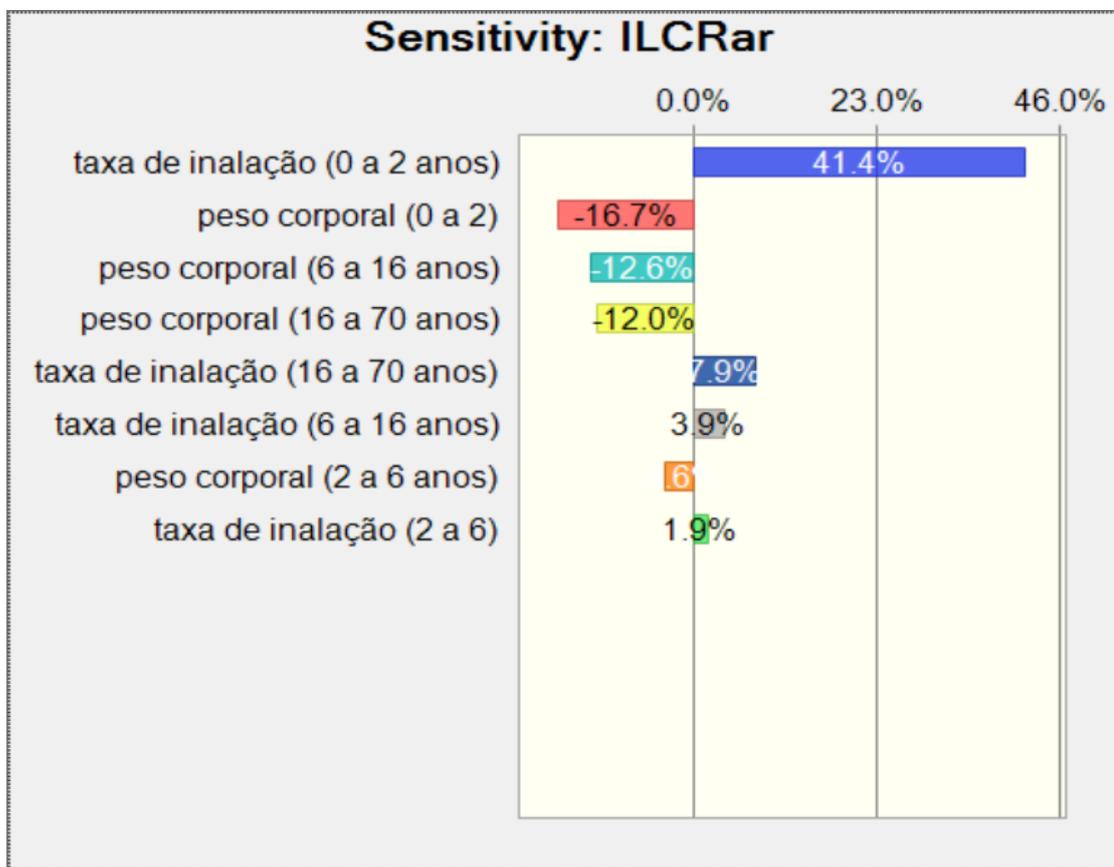


Figura 66: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de ar contendo HPAs em Jabequara.

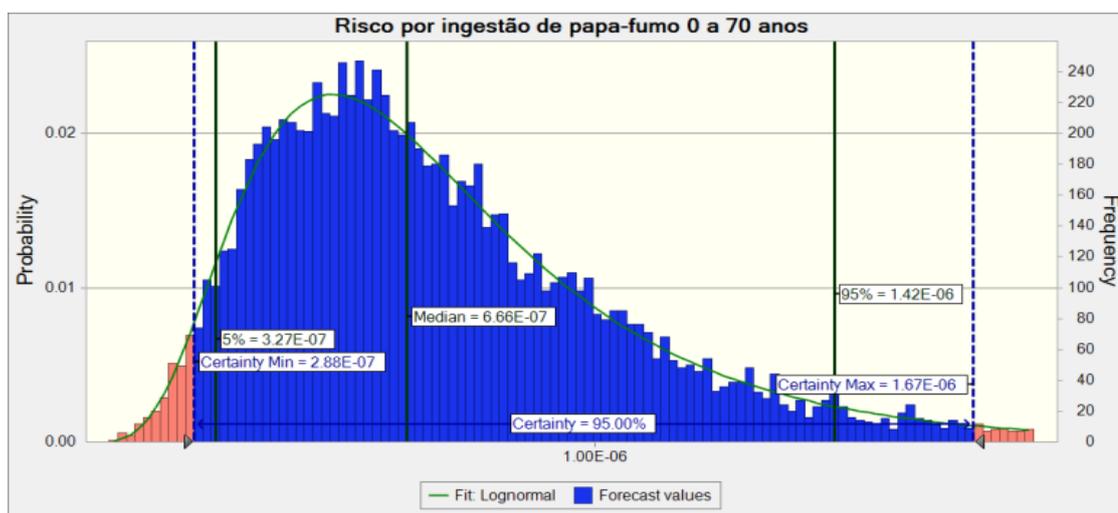


5.1.1.7. Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Saubara

Saubara foi uma localidade selecionada pelo fato de estar distante, mas à jusante das emissões aéreas do Centro Industrial de Aratu e das atividades petrolíferas do norte da baía na direção predominante dos ventos vinda de leste e de nordeste, e à jusante das correntezas marinhas do norte da baía, onde está a refinaria Landolfo Alves. Infelizmente só existem dados disponíveis de HPAs em moluscos. Portanto a simulação do modelo Monte Carlo nessa localidade refere-se apenas a ao incremento de risco de câncer no tempo de vida (70 anos) por exposição a moluscos, sendo que apenas papa-fumo foi estudado, uma vez que foi a única espécie ocorrendo

quando da época de amostragem (vide subitem 4.3.9). A distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida em Saubara devido a ingestão de papa-fumo pode ser vista na figura 67. O valor de IRCT encontrado para o percentil 50% foi $6,7 \times 10^{-7}$ e para percentil 95% foi de $1,5 \times 10^{-6}$. Esses valores estão abaixo do valor máximo aceito em vários países, inclusive praticado no Brasil. Apenas o valor de percentil 95% supera de 0,5 vezes o valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde. Recomenda-se que sejam feitas medidas de material particulado atmosférico e em todos os pescados consumidos na região de Saubara.

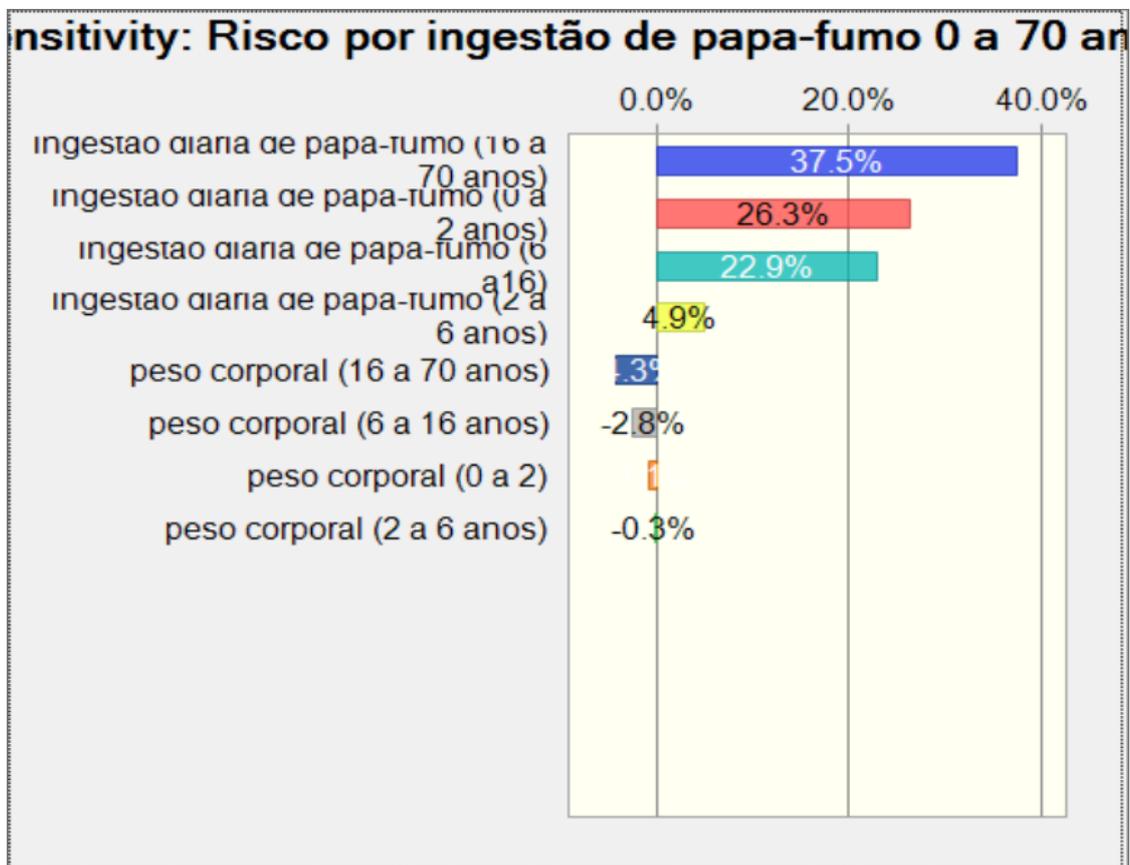
Figura 67: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês), por ingestão de papa-fumo em Saubara



Análise da sensibilidade

A análise de sensibilidade, mostrada na Figura 68, mostra que 37,5 % da probabilidade do risco de incremento de casos de câncer deve-se a ingestão diária de papa-fumo no período de vida de 16 a 70 anos, que 26,3 % deve-se a ingestão de diária na faixa de idade de 0 a 2 anos e 22,9 % deve-se à ingestão diária na faixa de idade de 6 a 16 anos.

Figura 68: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de papa-fumo contendo HPAs em Saubara



5.1.1.8. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Baiacu

Baiacu foi uma localidade selecionada pelo fato de estar distante, mas à jusante do campo de exploração de petróleo de Itaparica em relação a correnteza marinha nas marés vazantes. Infelizmente só existem dados disponíveis de HPAs em molusco. De forma semelhante a Saubara, a simulação do modelo Monte Carlo nessa localidade refere-se apenas ao incremento de risco de câncer no tempo de vida (70 anos) por exposição a papa-fumo, uma vez que foi a única espécie ocorrendo quando da época de amostragem (vide subitem 4.3.10).

A distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida em Baiacu devido a ingestão de papa-fumo pode ser vista na Figura 69. Os valores obtidos da simulação foram de IRCT $3,4 \times 10^{-7}$ para percentil 5% e $7,2 \times 10^{-7}$ para percentil 95%. Esses valores estão abaixo de qualquer valor estabelecido como aceitável internacionalmente. A única exceção é para as faixas etárias de 0 - 2 anos e de 6 – 16 anos, que apresentaram valores de $2,71 \times 10^{-7}$ e $2,7 \times 10^{-7}$ para percentil 95% que, segundo o valor máximo atualmente aceitável para crianças na Holanda é de 1×10^{-7} , ou seja, 1 caso em 10.000.000. MARSZAL, 2001.

Análise da sensibilidade

A análise de sensibilidade apresentada na Figura 70 indica que cerca de 86% da probabilidade de incremento do risco de câncer são decorrentes da exposição nas faixas de idade de 16 - 70, de 0 - 2 e de 6-16 anos de idade.

Figura 69: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total – IRCT (ICLR, sigla em inglês)), por ingestão de papa-fumo em Baiacu

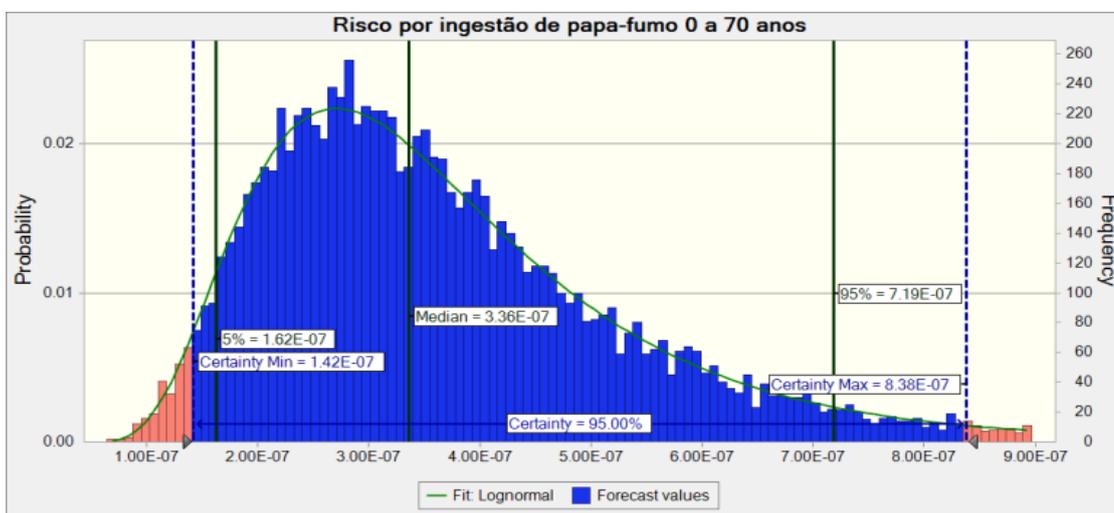
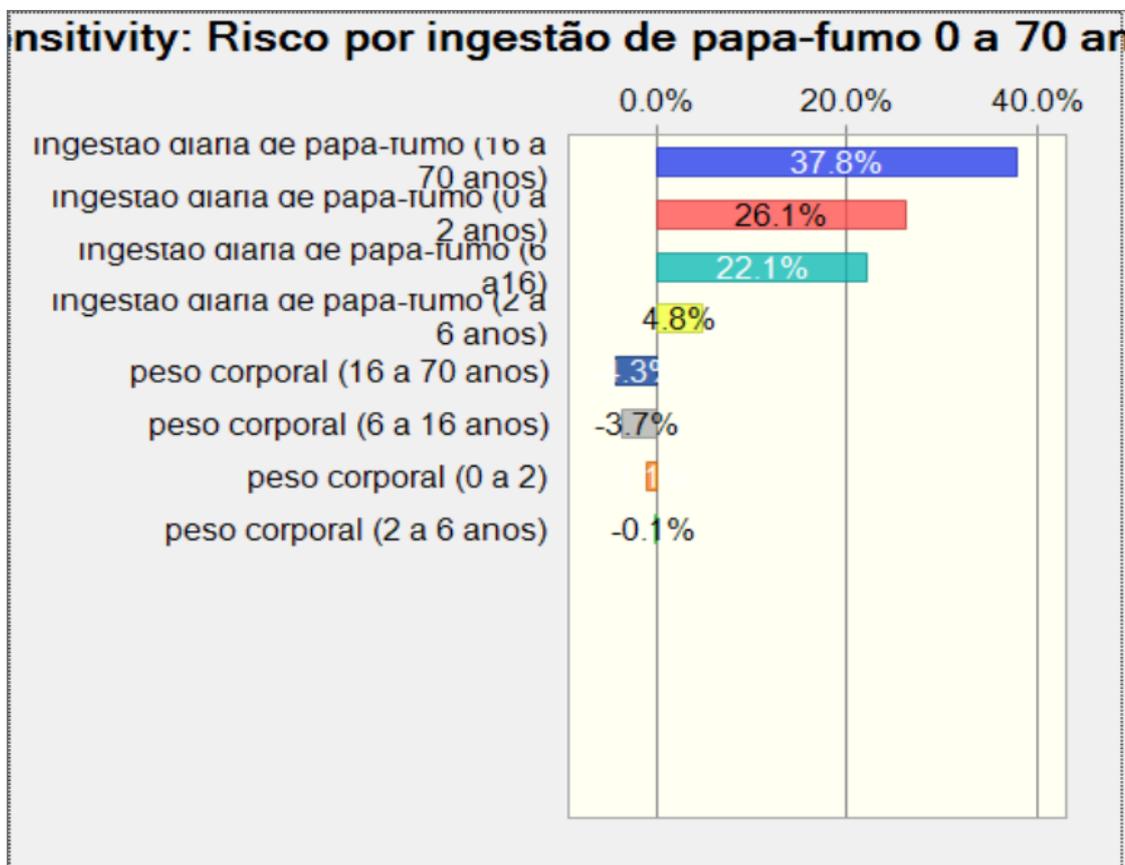


Figura 70: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente do consumo de papa-fumo contendo HPAs em Baiacu



5.1.1.9. Probabilidade de incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Salvador

Tratando-se da capital do estado, com uma população de 3 milhões de habitantes, Salvador foi selecionada para esse estudo, embora só disponha de dados de HPAs atmosféricos e de água fornecida pelo sistema de abastecimento da cidade. Uma descrição da cidade consta do subitem 4.3.1. A Figura 1 apresenta a distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida para todos os caminhos considerados nessa simulação. O local onde o ar foi coletado e analisado foi no Largo de Roma, que é caracterizado como um bolsão de estagnação do ar, situado na cidade baixa da cidade, por onde transitam caminhões, ônibus e carros, e a jusante da direção dos ventos predominantes vindos do oceano e que atravessam

por parte da cidade na direção do quadrante oeste da baía de Todos os Santos. Uma descrição mais completa pode ser encontrada no item 4.3.1.

A distribuição da probabilidade de aumento de risco de câncer nos moradores do Largo de Roma devido a presença de HPAs no ar e na água de beber pode ser visto na Figura 71. Os valores encontrados foram $3,6 \times 10^{-7}$ para o percentil 50% e $4,9 \times 10^{-7}$ para o percentil 95%. Esses valores estão abaixo dos valores máximos estabelecidos na maior parte dos países, menos dos valores da Holanda onde o risco aceitável é de 1×10^{-6} para adultos e 1×10^{-7} para crianças.

Os valores do IRCT decorrentes da inalação de ar estão apresentados na Figura 72. Para o percentil 50% a simulação calculou um incremento de risco de $3,5 \times 10^{-7}$ e para o percentil 95% a simulação calculou um incremento de $4,8 \times 10^{-7}$. Portanto, praticamente todo o IRCT é decorrente da inalação.

Os valores de IRCT decorrentes da ingestão de água estão apresentados na Figura 73. Para o percentil 50% a simulação calculou um incremento de risco de $4,8 \times 10^{-9}$, e para o percentil 95% o aumento de risco calculado foi de $8,7 \times 10^{-9}$. Esses valores podem ser desprezados no cálculo do risco total.

Foram feitas simulações dos IRCT para as diferentes faixas de idade decorrentes da inalação para examinar melhor os dados à luz dos valores de riscos adotados pela Holanda. Os valores encontrados as diferentes faixas de idade foram:

0 - 2 anos, $1,5 \times 10^{-7}$ (percentil 50%), $2,4 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)
2 – 6 anos, $5,8 \times 10^{-8}$ (percentil 50%), $8,7 \times 10^{-8}$ (percentil 95%)
6 – 16 anos, $6,3 \times 10^{-8}$ (percentil 50%), $1,1 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)
16 -70 anos, $7,6 \times 10^{-8}$ (percentil 50%), $1,1 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)

Observa-se que os valores de IRCT para a faixa de idade de 0 - 2 anos superam os valores adotados pela Holanda para crianças, lembrando que a parcela de risco decorrente da ingestão de alimentos não foi levada em consideração, portanto esses IRCT estão subestimados.

Figura 71: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da exposição ao material particulado atmosférico e água em Salvador (Largo de Roma)

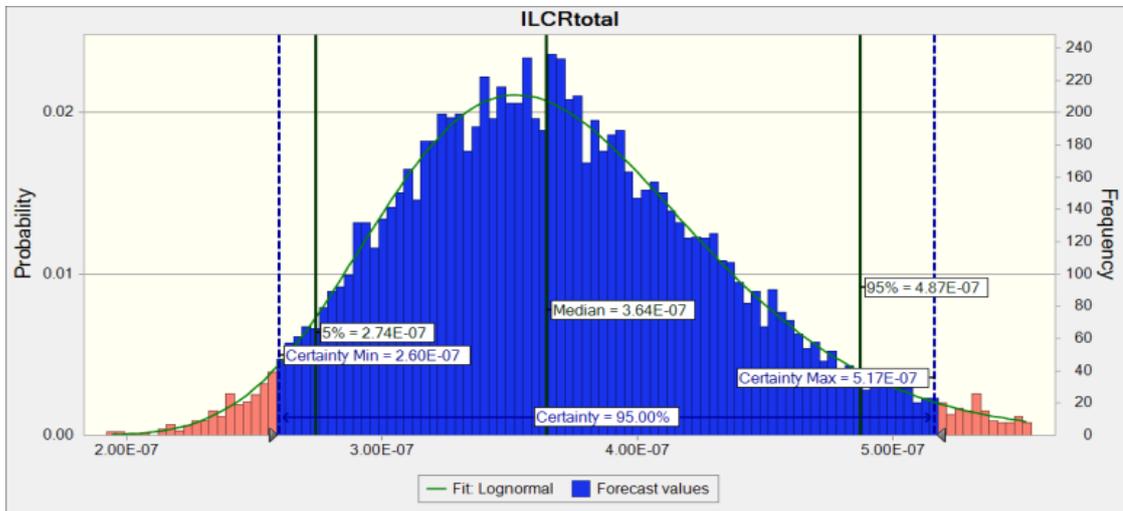


Figura 72: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)

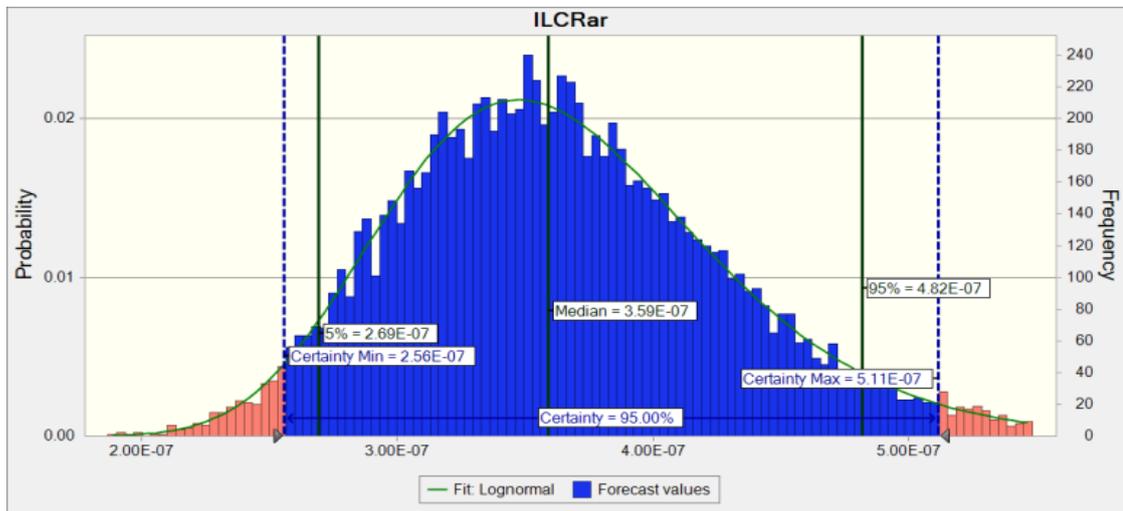
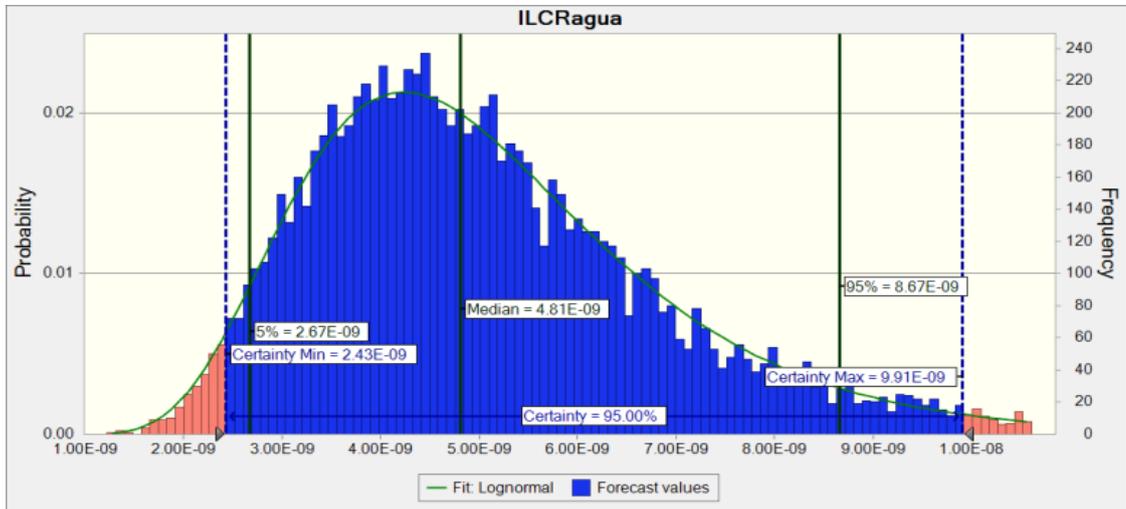


Figura 73: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por consumo de água em Salvador, Bahia



Análise da sensibilidade

A análise de sensibilidade mostra que os fatores determinantes do IRCT em Salvador nas condições desta simulação são taxa de inalação (32,4%), concentração de HPAs em equivalentes de Benzo (a) pireno e o peso corporal das crianças e 0 a 2 anos de idade (11,5%). Como é de esperar, a análise de sensibilidade de inalação de ar apresentou resultados semelhantes.

Figura 74: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)

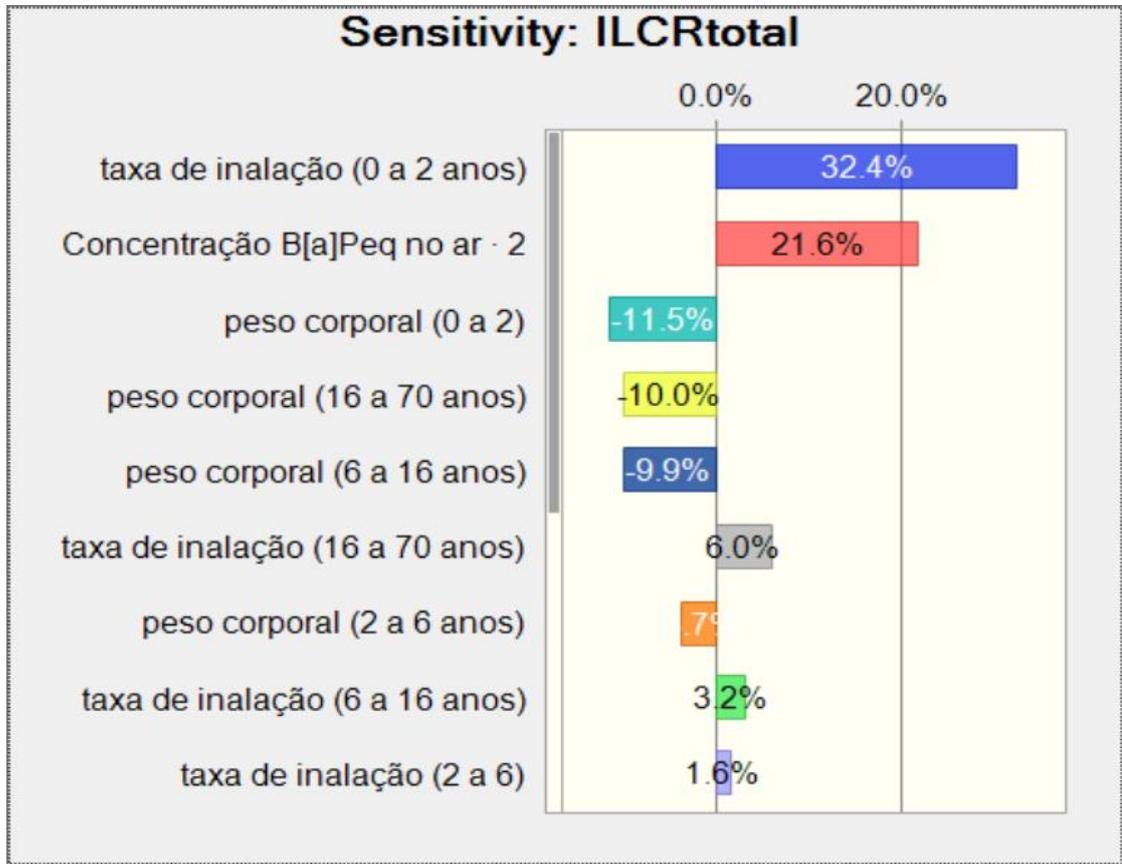
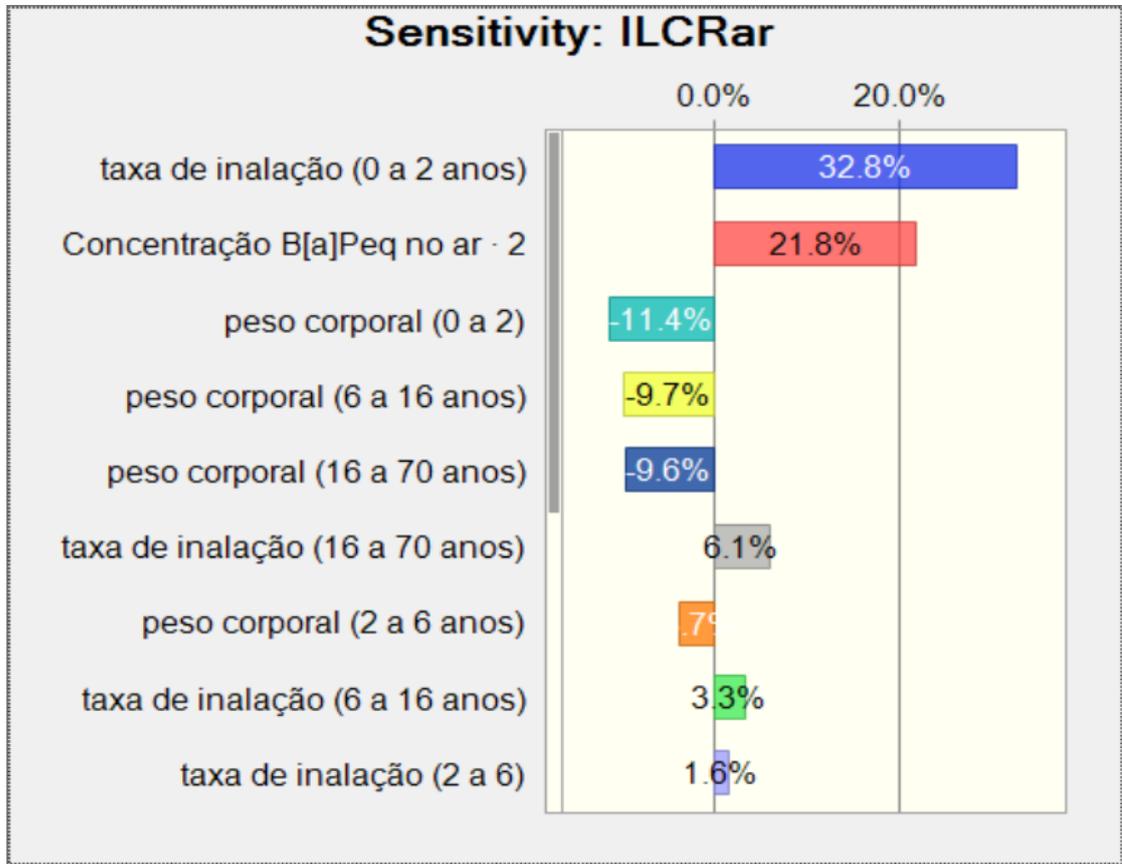


Figura 75: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Salvador (Largo de Roma)



5.1.1.10. Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) de Praia do Forte

Praia do Forte foi uma das duas localidades escolhidas como área de referência por estar fora da baía de Todos os Santos, recebendo as massas de ar do Atlântico Sul, e a montante da direção dos ventos predominantes em relação a Salvador e às áreas industriais. Para essa localidade só existem dados disponíveis de HPAs em material particulado atmosférico (vide tem 4.3.11). A Figura 76 apresenta a distribuição de probabilidade do aumento do risco de câncer no tempo de vida decorrente dos níveis de HPAs no material particulado atmosférico de Praia do Forte: $1,8 \times 10^{-6}$ (percentil 50%) e $2,3 \times 10^{-6}$ (percentil 95%). Esses valores estão abaixo dos valores aceitos pela maioria dos países, inclusive no Brasil mas superam a recomendação da OMS e os adotados pela Holanda. Uma das hipóteses para explicar esses achados é o transporte de material particulado emitido pelos navios que transitam ao longo da costa baiana e são trazidos pelos ventos alísios ou pelas embarcações locais, lembrando que motores de embarcações são grandes emissores de HPAs.

Como as crianças constituem a parcela da população mais sensível, foram feitas simulações para as diferentes faixas de idade e os valores de IRCT encontrados foram:

- 0 - 2 anos, $7,5 \times 10^{-7}$ (percentil 50%), $1,2 \times 10^{-6}$ (percentil 95%)
- 2 – 6 anos, $2,9 \times 10^{-7}$ (percentil 50%), $4,3 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)
- 6 – 16 anos, $3,2 \times 10^{-7}$ (percentil 50%), $5,6 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)
- 16 -70 anos, $3,9 \times 10^{-7}$ (percentil 50%), $6,5 \times 10^{-7}$ (percentil 95%)

Como exemplo das simulações cujos IRCT foram acima listados, a Figura 77 apresenta os dados para a simulação da faixa de idade de 0 – 2 anos. Todos os valores de IRCT encontrados estão abaixo do valor guia da OMS (1×10^{-6}), exceto a faixa de 0 -2 anos no percentil 95%. Todos os valores das faixas de 0 a 16 anos superam os valores máximos de risco aceitas na Holanda para crianças. Por essa razão recomenda-se as autoridades e pesquisadores científicos procederem estudos mais refinados e completos nesta localidade para identificar a causa dos valores considerados altos para um local “background”.

Figura 76: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar de Praia do Forte

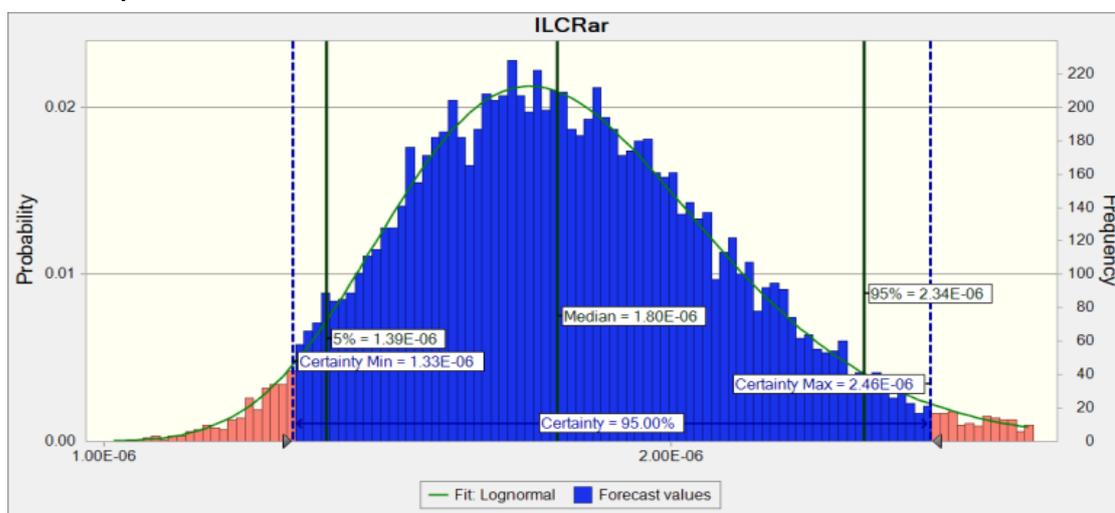
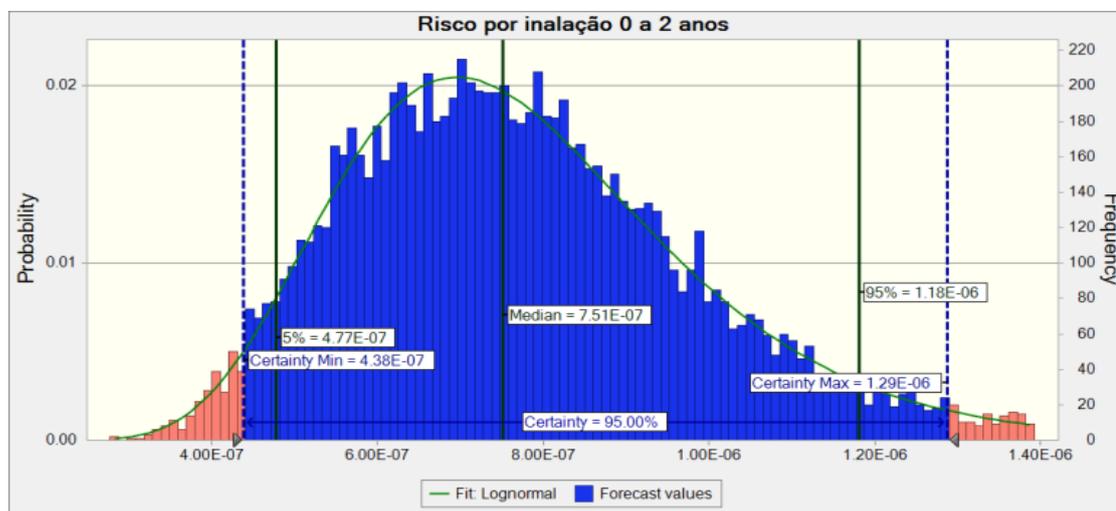


Figura 77: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar na faixa de idade de 0 a 2 anos de idade na Praia do Forte

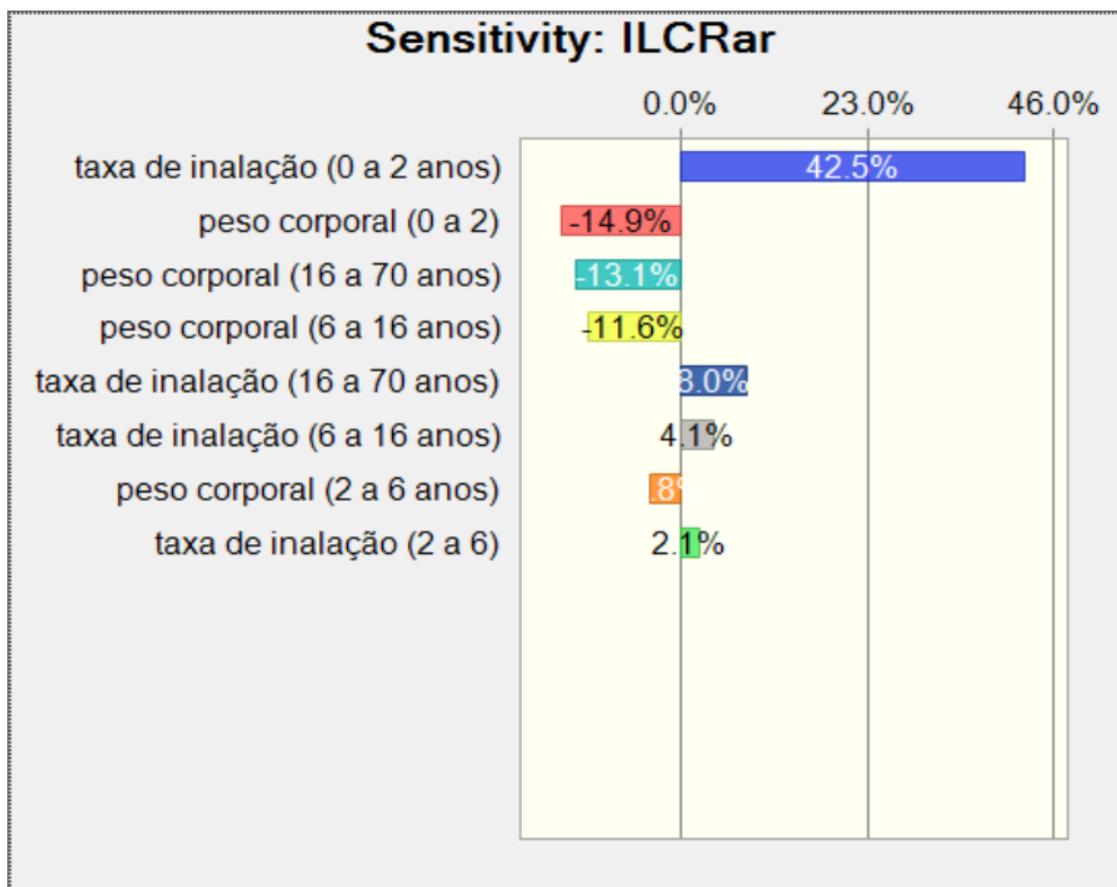


Análise de sensibilidade

A análise sensibilidade indica que a taxa de inalação e o peso corporal de crianças de 0 a 2 anos respondem por 57,4% dos incrementos de riscos de câncer em Praia do Forte. Os pesos corporais de 16 a 70 anos e de 6 a 16 anos são os 3º e

4º fatores a influenciar IRCT, totalizando 24,7 % do IRCT devido a inalação em Praia do Forte.

Figura 78: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Praia do Forte

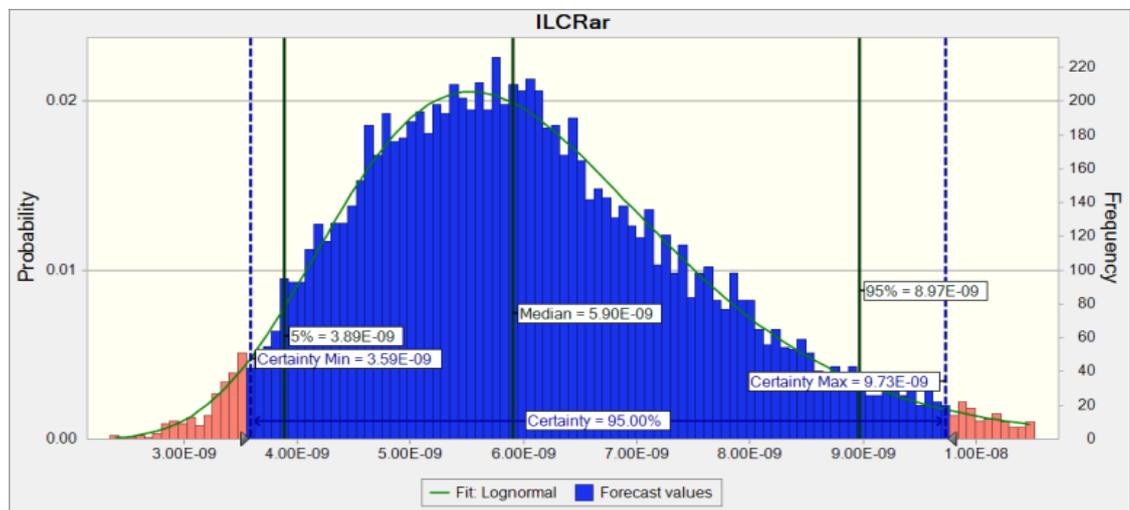


5.1.1.11. Probabilidade de Incremento do risco de câncer no tempo de (IRCT) de Arembepe

Arembepe foi uma das duas localidades escolhidas como área de referência. Pelas mesmas razões que Praia do Forte, Arembepé foi selecionada por estar fora da baía de Todos os Santos, no litoral norte, recebendo as massas de ar do Atlântico Sul, e a montante da direção dos ventos predominantes em relação a Salvador e às áreas industriais. Para essa localidade só existem dados disponíveis de HPAs em material particulado atmosférico (vide tem 4.3.4). A Figura 79 mostra a distribuição de

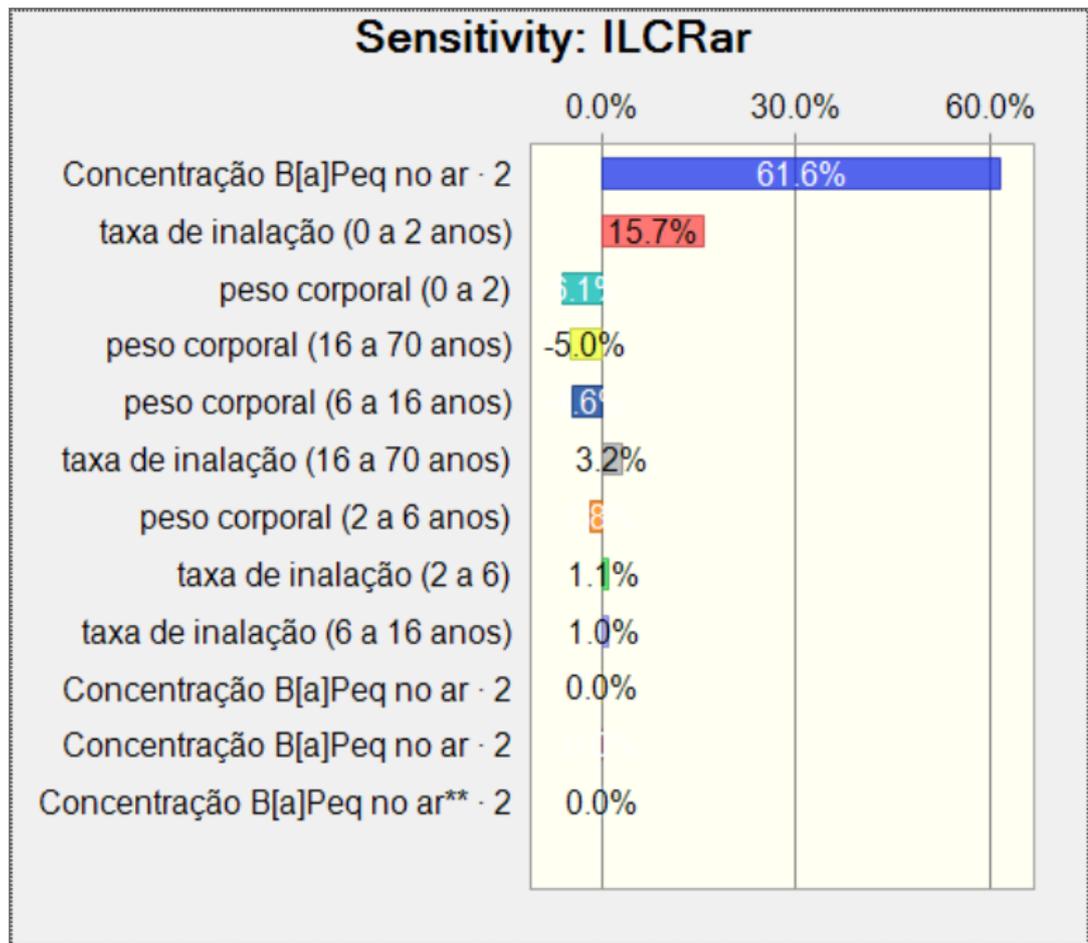
probabilidade de IRCT associado aos níveis de HPAs em Arembepé. Os valores produzidos pela simulação foram: $5,9 \times 10^{-9}$ (percentil 50%) e $2,0 \times 10^{-9}$ (percentil 95%). Esses valores estão duas ordens de magnitude abaixo de todos os critérios adotados para incremento de risco, inclusive para o de crianças adotado pela Holanda, e realmente pode ser considerado um excelente valor “background” para o ar do Recôncavo baiano.

Figura 79: Distribuição de probabilidade do incremento de risco de câncer no tempo de vida total - IRCT (ICLR, sigla em inglês), por inalação do ar de Arembepé



Análise de sensibilidade

Figura 80: Resultado da análise de sensibilidade para o incremento de risco de câncer no tempo de vida, IRCT (ICLR, sigla em inglês) decorrente da inalação de material particulado contendo HPAs em Areembepe



5.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS FAIXAS DE IDADE DE EXPOSIÇÃO A HPAs E O IRCT

A sensibilidade à exposição a substâncias químicas resultando em câncer varia com a idade. Neste trabalho utilizamos as faixas de idade recomendadas mais recentemente pela Agência de Proteção Ambiental dos (USEPA, 2005b; USEPA, 2006; USEPA; 2012), quais sejam: 0 a <2 anos; 2 a < 6 a anos; 6 a <16 anos; 16 a 70 anos. Das 11 localidades, cinco delas apresentaram valores de IRCT mais altos do que os valores máximos aceitos internacionalmente em decorrência, principalmente,

do consumo de moluscos contaminados por HPAS. As localidades são as seguintes: Caípe, Ilha de Maré, Madre de Deus e São Francisco do Conde. Para responder à pergunta, “qual das faixas de idade contribuem mais para o IRCT?”, rodou-se o modelo para cada faixa de tamanho para cada localidade. Para essa comparação tomou-se o valor de IRCT médio para cada situação. A média, ao contrário da mediana (percentil 50%), pode cair em qualquer percentil. Os valores estão apresentados na Tabela 8, que mostra a contribuição de cada faixa de idade para o risco de câncer durante um tempo de vida (70 anos, o ILC) devido ao consumo de moluscos.

Tabela 8. Risco de câncer (média) por faixa de idade devido à exposição de 8 HPAs em moluscos em diversos municípios do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Risco de Câncer por faixa de idade devido à exposição de 8 HPAs nos moluscos comestíveis (média)				
	0 a <2 anos	2 a <6 anos	6 a <16 anos	16 a 70 anos	IRCT _{moluscos} (0 a 70 anos)
Caípe	$2,13 \times 10^{-4}$	$8,82 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$7,83 \times 10^{-4}$
Percentual do ICLR _{moluscos} Caípe	27%	11%	26%	35%	100%
Ilha de Maré	$1,31 \times 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$4,81 \times 10^{-4}$
Percentual do ICLR _{moluscos} Iha da Maré	27%	11%	26%	35%	100%
Madre de Deus	$2,32 \times 10^{-5}$	$9,51 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$8,39 \times 10^{-4}$
Percentual do ICLR _{moluscos} Madre de Deus	27%	11%	27%	35%	100%
São Francisco do Conde (SFC)	$4,78 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^{-5}$	$6,07 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-4}$
Percentual do IRCT _{moluscos} SFC	27%	11%	27%	35%	100%

A maior contribuição ao IRCT é na faixa de idade de 16 a 70 anos, pois é a faixa de mais longo tempo de exposição (54 anos). As faixas de 0 a <2 anos e 6 a <16 anos são quase iguais, representando entre 26% e 27 % da contribuição ao IRCT. A faixa de 0 a <2 anos, apesar de só ser 2 anos, tem uma contribuição significativa (27%) ao IRCT por conta do fator de ajuste 10 utilizado pelo USEPA devido a uma maior susceptibilidade nesta faixa de idade. Entre 2 e <16 anos de idade, o fator de ajuste é 3, e a partir de 16 anos o fator de ajuste é 1.

5.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS LIMITAÇÕES, VARIABILIDADE E INCERTEZAS DESTE ESTUDO

Existe um grande número de estudos sobre HPAs e saúde relacionados a exposição profissional. No entanto existe um número bastante mais limitado de estudos de HPAs no meio ambiente, e geralmente se restringe a um só compartimento ambiental e de forma pontual no tempo. As concentrações presentes em água, ar e alimentos é em nível de traços, em partes por milhão e partes por bilhão, e as análises químicas de HPAs são caras. Dificilmente se encontram estudos em que as determinações de HPAs sejam feitas em cada unidade de uma amostra composta, representativa do todo e em diferentes épocas, de forma a se obter um valor médio e respectiva variância representativos do universo amostral durante o período de exposição para o que o incremento de risco de câncer possa ser calculado. O presente trabalho não é diferente, e por essa razão as principais limitações serão enumeradas a seguir:

- 1 Faltam dados de água de beber, principalmente de poços freáticos consumidos por populações vivendo em áreas onde há contaminação de HPAs: Caípe, São Francisco do Conde, Madre de Deus e Jabequara, sendo que os dados disponíveis para Candeias são limitados. Dados de água de beber seriam desejáveis também para as outras áreas fora da influência da zona industrial. Existem outras fontes de HPAs que podem estar contaminando a água, sobretudo os lençóis freáticos, os quais são muito utilizados fora dos centros urbanos e em zonas de baixa renda. Nesse sentido os dados de IRCT deste estudo são subestimados

- 2 Faltam dados dos níveis de HPAs de outros alimentos consumidos pelas populações além dos moluscos. Geralmente os estudos em áreas costeiras e ribeirinhas focam em moluscos por se tratarem de espécies sentinelas de poluentes, serem bioacumuladores de diversos elementos e substâncias tóxicas e de mobilidade muito restrita, refletindo as concentrações dos locais onde são coletados. No entanto, outras espécies aquáticas, como crustáceos e peixes, são também bioacumuladores e igualmente consumidos pelas populações juntamente com os moluscos. Além dos frutos do mar, os HPAs estão presentes em outros alimentos como cereais, óleos (sobretudo vegetais), carnes defumadas e embutidos (carne seca e linguiça são muito consumidas pela população), além de carnes grelhadas, inclusive hambúrguer, o que indica que os resultados deste estudo devem estar subestimados.
- 3 Na área rural ou nos subúrbios das áreas urbanas é frequente o uso de forno à lenha. Queima de lenha ou de carvão vegetal são fontes de HPAs. O costume de fazer churrasco também envolve a formação de HPAs, sobretudo em carnes com gordura. Esse tipo de exposição, decorrente de fatores comportamentais, se soma às exposições consideradas neste trabalho. Nesse aspecto os valores de IRCT relatados aqui devem ser dados subestimados.
- 4 Faltam dados de moluscos, ar e água ao longo dos 70 anos já completados de exploração de petróleo no quadrante norte da BTS, particularmente para São Francisco do Conde, Madre de Deus e Candeias, lembrando que IRCT integra as diferentes exposições em épocas diferentes. As simulações apresentadas neste estudo fizeram uso de valores de uma só época para cada rota de exposição, procurando selecionar medidas em épocas intermediárias, entre o início das atividades e os dias de hoje. Isso porque, nos anos 40 a 70, a consciência de preservação ambiental era praticamente inexistente e os cuidados com as emissões e lançamentos no ar e no mar eram quase inexistentes. Essa prática foi fato comprovado no caso da Refinaria Landulfo Alves. Os níveis de poluentes medido nos anos 90 mostravam valores de substâncias originárias da exploração e

processamento de petróleo muito altas. (TAVARES, 1996a) Ao longo dos anos medidas foram sendo tomadas para reduzir as emissões e lançamentos, e os valores ambientais vêm baixando. (TAVARES; NASCIMENTO, 2014) Medidas feitas nos dias de hoje e utilizadas para o cálculo de IRCT não refletem a exposição da população ao longo dos seus anos de vida. Nesse aspecto, os dados do presente estudo podem estar subestimando ou superestimando os valores do IRCT, a depender da localidade estudada.

- 5 Todos os dados que alimentaram o modelo matemático neste estudo não possuíam informação quanto as incertezas decorrentes das diferenças entre os indivíduos do universo amostral considerado. Ou seja, os valores de HPAs em moluscos correspondem ao resultado de análise de um conjunto de indivíduos de uma mesma espécie, misturados, formando uma só amostra. Conhece-se a variância apenas da dispersão das leituras do aparelho de análise resultante de determinação em triplica, mas não se conhece a variância entre os indivíduos de moluscos da mesma espécie. Como a inclusão da incerteza das medidas de moluscos, água e ar aumentam a probabilidade do incremento do risco, nesse sentido IRCT calculados neste trabalho estão subestimados.
- 6 Os moluscos apresentam uma variação das concentrações de elementos e substâncias tóxicas em geral, inclusive HPAs, variável ao longo do ano, em função do período reprodutivo e o tamanho dos moluscos. Para uma simulação mais próxima da realidade, seria preciso conhecer a variação de HPAs ao longo do ano, para cada espécie. Nesse aspecto os valores calculados neste estudo podem estar sub ou superestimando os valores reais.
- 7 HPAs são substâncias semivoláteis e, como tal, estão fracionadas, parte na fase particulada e parte na fase gasosa. Raros são os estudos que medem os HPAs na fase gasosa, portanto a parcela gasosa não está sendo computada e não está sendo introduzida no modelo. Estudos realizados por Beretta, (BERETTA, 2000 e BERETTA; TAVARES, 2009) mostraram que

a relação de HPAs entre a fase gasosa e a fase particulada em áreas marinhas era 0,1 e em áreas industriais era 0,3 na estação chuvosa, enquanto na estação seca era 0,3 e 0,58 respectivamente. Portanto, durante metade do ano, cerca de 50% do HPAs presentes na atmosfera das áreas industriais está na forma gasosa, que não está sendo nem medida e nem computada. É fato que a maior parte dos HPAs que aparecem na fase gasosa não são classificados como prováveis compostos carcinogênicos, mas são classificados como possíveis carcinogênicos e podem fazer uma diferença sobre a saúde de populações. Nesse aspecto os valores reportados neste estudo estão subestimados.

- 8 A contaminação do solo não foi levada em consideração, e é particularmente importante para crianças de 0 a 5 anos de idade pela proximidade do solo, costume de levar objetos com poeira à boca e até mesmo comer o próprio solo. Nesse sentido os valores reportados neste estudo podem estar subestimados, principalmente para as duas primeiras faixas etárias, de 0 a 2 anos e de 2 a 6 anos de idade.
- 9 A frequência de exposição foi considerada a mesma para todos os grupos etários, o que envolve um erro, porquanto as mobilidades diferem e, portanto, a exposição difere. Crianças de 0 a 5 anos de idade tendem a ficar mais tempo em casa; adultos – principalmente do sexo masculino que trabalham fora, longe do local de residência - se expõem de forma diferente durante parte do tempo, podendo ser para mais ou para menos. Neste sentido não podemos prever o efeito sobre o valor de IRCT calculado neste trabalho.
- 10 O peso corporal médio do adulto adotado neste estudo foi de 80 ± 10 kg. Esse é o valor médio adotado pelo EPA. No entanto o IBGE registra valores menores, cerca de 69 ± 10 kg para o estado como um todo, incluindo a região do semiárido. Quanto maior o peso corporal considerado, menor o IRCT calculado pelo modelo e dessa forma a probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida em todas as localidades estudadas estão sendo subestimadas.

Essas considerações conduzem à conclusão que, o presente trabalho constitui uma primeira estimativa das probabilidades de incremento de risco de câncer no tempo de vida (70 anos) em onze localidades no entorno da baía de Todos os Santos, cujos valores calculados são subestimados, demandando estudos adicionais para a obtenção de estimativas mais próximas da realidade.

5.4. COMPARAÇÃO DO INCREMENTO DO RISCO DE CÂNCER NO TEMPO DE VIDA (IRCT) DE TODAS AS LOCALIDADES ESTUDADAS

Os dados das onze localidades estudadas foram sistematizados, para uma visão conjunta dos dados. As Tabelas 9 a 12 apresentam os resultados das simulações probabilísticas de risco de câncer adicional (percentis 50 e 95) por exposição a 8 HPAs durante um tempo de vida (70 anos) nos municípios/comunidades estudados indicando em função da rota de exposição material particulado atmosférico, água de beber e/ou moluscos comestíveis).

A Tabela 9 mostra que riscos de câncer mais altos foram encontrados em Caípe ($1,3 \times 10^{-3}$), Ilha de Maré ($9,4 \times 10^{-4}$), São Francisco do Conde ($3,0 \times 10^{-4}$) e Madre de Deus ($1,6 \times 10^{-4}$), sendo esses os valores do percentil 95. Estes resultados são interpretados da seguinte forma: para Caípe, o resultado de $1,3 \times 10^{-3}$ significa que teria um ou dois casos adicionais de câncer para cada mil pessoas. Como a população de Caípe é cerca de 1.100 habitantes, o risco é de uma ou duas pessoas desenvolverem câncer ao longo da vida devido à exposição a HPAs.

Dos locais listados na Tabela 10 com risco de câncer superior a 10^{-4} (Caípe, Ilha de Maré, Madre de Deus e São Francisco do Conde), todos tem dados de consumo de moluscos. A Tabela 10 mostra que o risco de câncer associado ao consumo de moluscos representa o maior risco nestes locais.

O maior risco de câncer entre os locais que não tem dados de consumo de moluscos é Candeias ($5,2 \times 10^{-5}$, percentil 95). Este risco é quase exclusivamente associado a inalação de HPAs no material particulado atmosférico ($5,2 \times 10^{-5}$, percentil

95) conforme a Tabela 11, pois a contribuição de risco a câncer por via de ingestão de água é desprezível ($1,2 \times 10^{-7}$, percentil 95, Tabela 9).

Conforme mostrado na Tabela 12, o risco de câncer associado à exposição de HPAs por via de ingestão de água é desprezível, sendo o maior risco apresentado em Candeias ($1,2 \times 10^{-7}$, percentil 95).

A Tabela 13 apresenta dados de IRCT em alguns locais do mundo e do Brasil. Observa-se que, quase todos os IRCT reportados variam, em termos de ordem de grandeza, entre 10^{-4} e 10^{-6} , portanto em torno dos valores adotados pela maioria dos países, de 1×10^{-5} , o valor recomendado pela Organização Mundial de Saúde, de 1×10^{-6} e o valor de intervenção adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos USA de 1×10^{-4} .

Tabela 9: Incremento do risco de câncer durante uma vida (70 anos) associado à exposição de 8 HPAs em material particulado atmosférico, água de beber e/ou nos moluscos comestíveis em diversos municípios do Recôncavo baiano e litoral norte de Salvador

Município/ Comunidade	Risco de Câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs		Materiais em função dos quais o risco é considerado
	Percentil 50	Percentil 95	
Arembepe	$5,9 \times 10^{-9}$	$9,0 \times 10^{-9}$	material particulado atmosférico
Baicu	$3,4 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$	moluscos comestíveis
Caípe	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	material particulado atmosférico, água de beber, moluscos comestíveis
Candeias	$3,2 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	material particulado atmosférico, água de beber
Ilha de Maré	$4,3 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$	material particulado atmosférico, moluscos comestíveis
Jabequara	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$	material particulado atmosférico
Madre de Deus	$7,8 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	material particulado atmosférico, água de beber, moluscos comestíveis
Praia do Forte	$1,8 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	material particulado atmosférico
Salvador	$3,6 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-7}$	material particulado atmosférico, água de beber

Saubara	$6,7 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	moluscos comestíveis
São Francisco do Conde	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	material particulado atmosférico, moluscos comestíveis

Tabela 10: Risco de câncer durante uma vida (70 anos) associado à exposição de 8 HPAs nos moluscos comestíveis em diversos municípios do Recôncavo baiano

Município/ Comunidade	Risco de Câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs em moluscos comestíveis		Moluscos considerados*
	Percentil 50	Percentil 95	
Baicu	$3,4 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$	papa-fumo
Caípe	$7,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	papa-fumo, pé-de-galinha
Ilha de Maré	$4,3 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$	papa-fumo
Madre de Deus	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	papa-fumo
Saubara	$6,6 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-6}$	papa-fumo
São Francisco do Conde	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	pé-de-galinha, sururu, sururu de pedra, ostra do mangue

*Papa-fumo (*Anomalocardia brasiliiana*); pé-de-galinha (*Macoma constricta*); sururu (*Mytella guyanensis*); sururu de pedra (*Brachidontes exustus*); ostra do mangue (*Crassostrea rhizophorae*)

Tabela 11: Risco de câncer durante uma vida (70 anos) associado à exposição de 8 HPAs em **material particulado atmosférico** em diversos municípios do Recôncavo baiano e litoral norte de Salvador

Município/ Comunidade	Risco de Câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs em material particulado atmosférico	
	Percentil 50	Percentil 95
Arembepe	$6,0 \times 10^{-9}$	$7,8 \times 10^{-9}$
Caípe	$4,4 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$
Candeias	$3,2 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$
Ilha de Maré	$3,8 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$
Jabequara	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$
Madre de Deus	$3,2 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$
Praia do Forte	$1,8 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$
Salvador	$3,5 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-7}$
São Francisco do Conde	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$

Tabela 12: Risco de câncer durante uma vida (70 anos) associado à exposição de 8 HPAs na água de beber em diversos municípios do Recôncavo Baiano

Município/ Comunidade	Risco de Câncer durante uma vida (70 anos) devido à exposição de 8 HPAs na água de beber	
	Percentil 50	Percentil 95
Caípe	$2,9 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^{-8}$
Candeias	$6,7 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-7}$
Madre de Deus	$1,9 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-8}$
Salvador	$4,8 \times 10^{-9}$	$8,7 \times 10^{-9}$

Tabela 13: Risco probabilístico de incremento de casos de câncer por exposição a HPAs no mundo

Local	Fonte de HPAs	Concentração de HPAs	Risco de incremento de casos de câncer	Referência
sudoeste da China	alimentos	$12,04 \pm 8,5 \text{ ng g}^{-1}$	$3,7 \times 10^{-5}$ (rural) $6,1 \times 10^{-5}$ (urbano)	ZU et al., 2019
Iran	5 óleos comestíveis (eg. canola)	$129 \mu\text{g kg}^{-1}$	$4,2\text{-}5,2 \times 10^{-6}$ (percentil 95%)	YOUSEFI et al, 2018
Polônia	Inalação de emissões de carvão de churrasco durante um ano (5h/dia, 40 dias/ano)	$21 \mu\text{g m}^{-3}$	$8,7 \times 10^{-1}$	BADYDA et al., 2018
Índia	pão Tandoori	$113\text{-}211 \mu\text{g kg}^{-1}$	percentil 95% crianças $9,2 \times 10^{-5}$ adultos $1,7 \times 10^{-4}$	CHAWDA et al., 2017
Brasil, São Paulo, S.P.	alimentos, água de beber, ar	BaP equivalentes alimentos $0,06\text{-}1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ água de beber $0,1\text{-}0,7 \text{ g L}^{-1}$ ar $2,7 \text{ ng m}^{-3}$	percentil 50% 0 a 5 anos 1×10^{-5} 6 a 19 anos $1,9 \times 10^{-5}$ 20 a 70 anos $7,3 \times 10^{-5}$	NARDOCCI, 2010
Brasil, Bahia, Periperi, verão	moluscos, crustáceos	(8 HPAs) $2,5\text{-}19 \text{ ppb}$	Percentil 95% crianças $9,2 \times 10^{-5}$ adultos $9,8 \times 10^{-5}$	CRA, 2005
Brasil, Bahia, Caípe	Moluscos, água de beber, material particulado atmosférico (MPA)	(8 HPAs) moluscos $30,9\text{-}55,2 \text{ ng g}^{-1}$ água de beber $1,43 \text{ ng L}^{-1}$ MPA $7,5 \text{ ng g}^{-1}$	média 0 a <2 anos $2,1 \times 10^{-4}$ 2 a <6 anos $8,8 \times 10^{-4}$ 6 a <16 anos $2,1 \times 10^{-4}$ 16 a 70 anos $2,8 \times 10^{-4}$	Este estudo

5.5 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DO INCREMENTO DO RISCO DE CÂNCER NO TEMPO DE VIDA (IRCT) DE TODAS AS LOCALIDADES ESTUDADAS

Mapas e cartogramas conseguem transmitir um grande número de informações simultaneamente, permitindo interpretações integradas.

Três mapas de distribuição geográficas de dados relacionados a rota de exposição a HPAs e os consequentes incrementos no risco de câncer foram construídos: dois representando os dados ambientais das três rotas de exposição que alimentaram o modelo Monte Carlo para a obtenção das simulações de risco, e um com os valores do incremento do risco de câncer no tempo de vida (70 anos), IRCT, por cada via de exposição.

Em todos os mapas, o seguinte código de cores foi utilizado: azul para ar, verde para água de beber, amarelo para moluscos comestíveis. As escalas estão apresentadas em barras nas respectivas cores, sendo a altura da barra o maior valor encontrado para cada rota de exposição. Os padrões de qualidade ou recomendações de valores máximos de órgãos internacionais estão marcados na barra correspondente, com o valor numérico especificado. As principais estradas, onde o tráfego veicular emite HPAs, estão marcadas em vermelho.

O primeiro mapa (Figura 81) apresenta a distribuição geográfica dos valores da soma dos 8 HPAs, reconhecidos com carcinogênicos pela Agência de Proteção Ambiental, das diferentes rotas de exposição consideradas (vide Tabelas 2, 4 e 5). Não existem padrões de qualidade para somatória dos 8 HPAs carcinogênicos para ar, alimentos ou água de beber. Os padrões de qualidade existentes para ar e alimentos são para benzo (a)pireno, razão pela qual não podemos aplicar na interpretação dos valores constantes deste mapa.

Observa-se que a parte norte e nordeste da Baía de Todos os Santos apresenta valores altos de HPAs, tanto em ar, em relação a Areembepe tomada como localidade referência de qualidade do ar para este estudo, quanto em moluscos comestíveis, em relação a Saubara, situada na costa oeste da baía, e Baiacu, situada na costa

ocidental Ilha Itaparica, onde apenas dados de moluscos são disponíveis. Verifica-se que Praia do Forte, situada na costa atlântica, fora da baía e originalmente selecionada com área de referência para ar, apresenta valores bem mais altos de soma dos 8 HPAs do que Areembepe, por razão desconhecida, mas com possibilidade de ter origem nas emissões aéreas de embarcações de grande porte em trânsito no oceano ou resultantes das emissões de pequenas embarcações locais.

A Figura 82 apresenta o mesmo mapa da figura anterior, onde soma dos 8 HPAs carcinogênicos normatizados para benzo(a)pireno, BaP eq, no ar, moluscos comestíveis e água de beber são representados por uma barra listrada. Existem diversos padrões de qualidade para BaP no ar, alimentos e água, e foram todos marcados de vermelho nas barras de escalas. Uma representação informal e não padronizada da direção dos ventos foi incluída.

Examinando-se a Figura 82, verifica-se que a probabilidade de aumento de risco de câncer no tempo de vida (IRCT) dos residentes nas áreas costeiras do norte e nordeste da baía de Todos os Santos, tanto por inalação do ar quanto por consumo de mariscos, é muito mais alto do que em áreas não industrializadas. Com exceção de Candeias, o fator determinante do risco são os mariscos contaminados, os quais são representados pela altura das barras amarelas.

Observa-se que os níveis do ar de Candeias são sensivelmente reduzidos quando normatizados para BaP, indicando que a maior parte dos HPAs emitidos em Candeias é de carcinogenicidade mais baixa do que a do BaP. Mesmo assim, o valor em termos de BaP_{eq} nessa cidade ultrapassa os padrões de qualidade estabelecidos e marcados no quadro de escalas. Uma situação semelhante ocorre com os valores de HPAs no material particulado atmosférico em Praia do Forte, com a diferença que os valores, em termos de BaP_{eq}, não ultrapassam os padrões de qualidade internacionais. Já no caso de moluscos comestíveis, a normatização para BaP_{eq} reduz pouco os valores de HPAs totais, indicando que a maior parte dos HPAs assimilada pelos moluscos tem toxicidade próxima à de BaP.

A Figura 83 apresenta o mapa dos IRCT para cada rota de exposição, com as mesmas cores dos mapas anteriores. O valor de IRCT total, resultante de todas as rotas consideradas no estudo, estão representadas como barras cor laranja. O mapa

de risco é um mapa logarítmico, e uma pequena diferença nas alturas das barras representa uma diferença grande em termos lineares. Nas localidades onde os valores de risco ultrapassaram o valor máximo adotado pela maioria dos países da União Europeia e Canadá, e praticado no Brasil, ou seja, de 1×10^{-5} , uma marcação vermelha foi feita na própria barra.

A distribuição geográfica evidencia que quase toda a área industrial, incluindo as atividades petrogênicas e portuárias ao norte e nordeste da baía de Todos os Santos, apresenta probabilidade de incremento de risco de câncer para seus residentes acima dos aceitos na Europa, praticados no Brasil e o recomendado pela OMS.

Figura 81: Soma dos 8 HPAs carcinogênicos nas diferentes rotas de exposição: ar, moluscos comestíveis e água de beber em diferentes localidades no Recôncavo Baiano

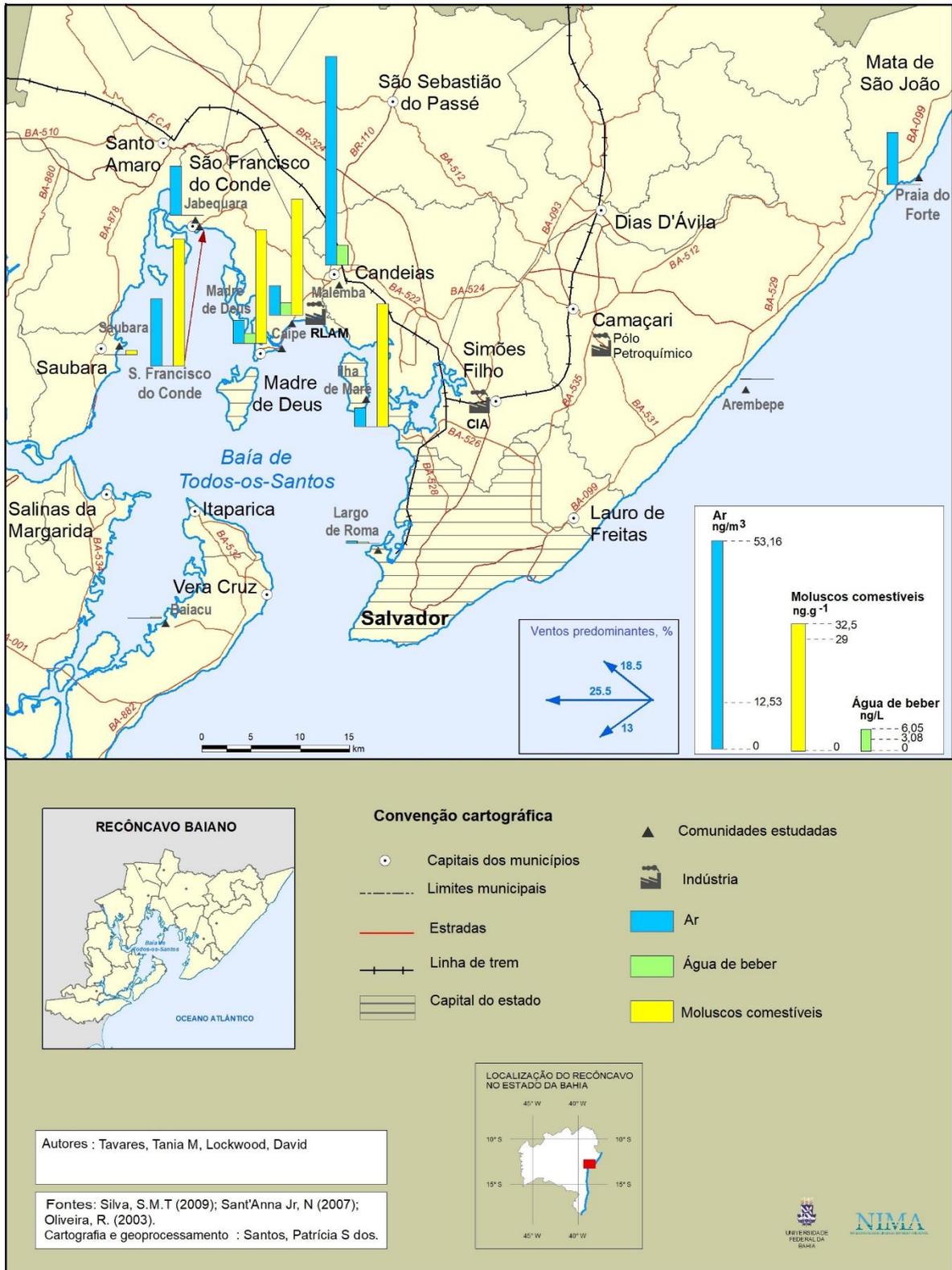


Figura 82: Soma dos 8 HPAs carcinogênicos normatizados para BaP eq no ar, moluscos comestíveis e água de beber em diferentes localidades do Recôncavo da Bahia

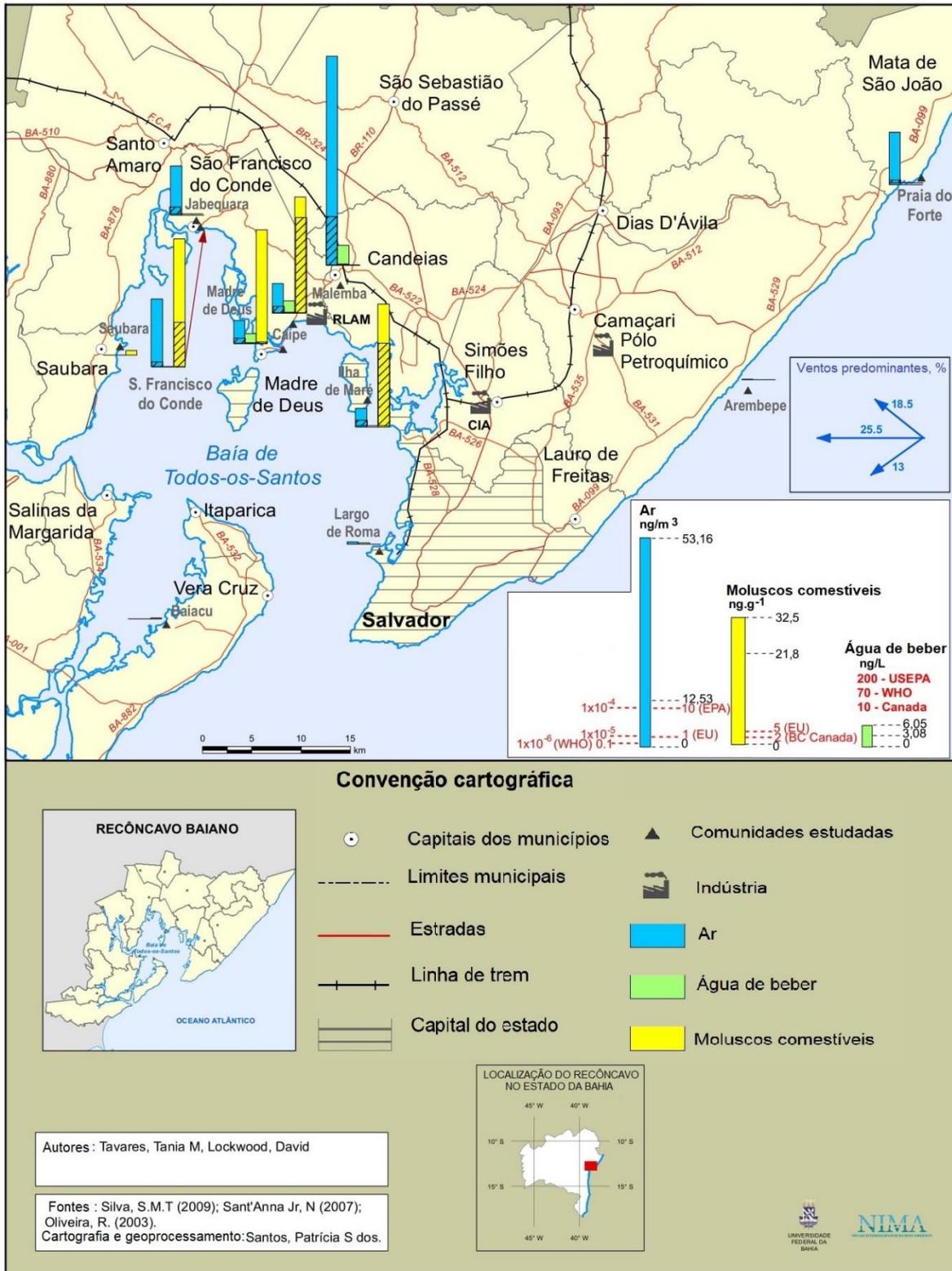
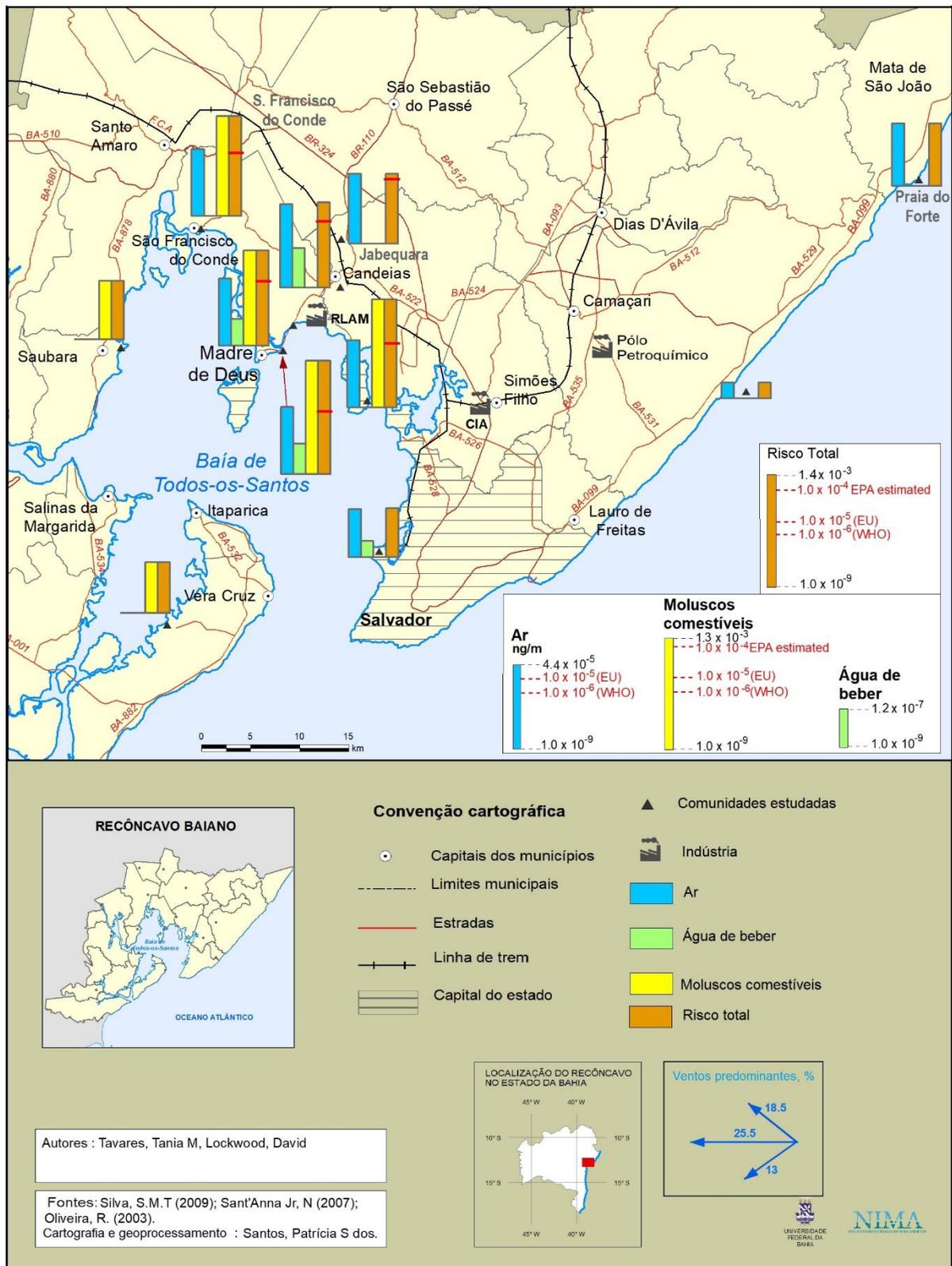


Figura 83: Incremento do risco de câncer durante o tempo de vida (70 anos) devido à exposição a 8 HPAs em PM₁₀, água de beber e moluscos comestíveis em diferentes localidades do Recôncavo Baiano



6. CONCLUSÃO

Este estudo estimou que, nas localidades do Recôncavo Baiano consideradas, as probabilidades de maiores incrementos de risco de câncer devido à exposição a HPAs são encontradas em Caípe ($1,3 \times 10^{-3}$), Ilha de Maré ($9,4 \times 10^{-4}$), São Francisco do Conde ($3,0 \times 10^{-4}$) e Madre de Deus ($1,6 \times 10^{-4}$), considerando o percentil de 95%. Estes valores superam todos os máximos adotados ou recomendados internacionalmente e o praticado no Brasil, demandando intervenção segundo a Agência de Proteção Ambiental dos USA. Este risco associou-se, quase que exclusivamente, ao consumo de moluscos, com pouca contribuição para o incremento de risco da inalação de material particulado (nos locais onde existem dados) e sem contribuição significativa de água de beber.

A maior contribuição ao risco de câncer associou-se a inalação de HPAs no material particulado atmosférico, considerando 95% da população, foi em Candeias, com 4 a 5 novos casos de câncer por 100.000 pessoas ($5,2 \times 10^{-5}$, percentil 95%). Este valor excede os valores adotados pelo Canadá, pela União Europeia e praticado no Brasil, e acima do valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde. As demais cidades onde dados de HPAs em partículas atmosféricas foram medidos, o aumento de risco de câncer calculado foi baixo, entre $7,8 \times 10^{-9}$ e $6,5 \times 10^{-6}$, considerando percentil 95%.

Arembepe provou ser uma área de referência apropriada para HPAs em material particulado atmosférico no Recôncavo Baiano, com valores de IRCT na ordem de grandeza de 10^{-9} . Nenhuma das localidades para as quais dados de HPAs eram disponíveis para moluscos, provou ser uma área de referência satisfatória para IRCT, particularmente devido à maior susceptibilidade de crianças.

A água de beber fornecida pelo sistema de abastecimento de água apresentou probabilidade de incremento do risco de câncer baixo, sempre dentro dos valores máximos adotados internacionalmente, inclusive os adotados na Holanda para crianças. No entanto é importante que os níveis de HPAs sejam periodicamente verificados para HPAs.

O ar de Salvador (Largo de Roma) não apresenta aumento do risco de câncer para a população em geral, já que os IRCT estão abaixo dos recomendados internacionalmente, exceto para crianças se adotarmos os critérios holandeses.

As considerações para alimentação do modelo de Monte Carlo, recomendadas pela Agência de Proteção Ambiental dos USA para o cálculo de IRCT decorrente da exposição ambiental a HPAs, leva em conta a maior susceptibilidade de crianças e adolescentes, aplicando fatores de correção decrescentes com o aumento de faixa de idade e resultando em uma parcela de contribuição ao risco total da faixa de idade de 0 -16 anos de 64,5%, enquanto a fase adulta, com uma exposição durante 54 anos, contribui com 35%. Esses percentuais evidenciam a necessidade de uma maior proteção das crianças à exposição de HPAs do que a fase adulta.

A probabilidade de aumento do risco de câncer no tempo de vida (IRCT) dos residentes nas áreas costeiras do norte e nordeste da baía de Todos os Santos, tanto por inalação do ar quanto por consumo de mariscos, é muito mais alto do que em áreas não industrializadas.

A distribuição geográfica evidencia que quase toda a área industrial, incluindo as atividades petrogênicas e portuárias ao norte e nordeste da baía de Todos os Santos, apresenta probabilidade de incremento de risco de câncer para seus residentes acima dos aceitos na Europa, Canadá, praticados no Brasil e o recomendado pela Organização Mundial da Saúde sendo que, de acordo com os critérios da Agência de Proteção dos USA, toda a região requer intervenção.

O presente trabalho constitui uma primeira estimativa das probabilidades de incremento de risco de câncer no tempo de vida (70 anos) em onze localidades no entorno da baía de Todos os Santos, cujos valores calculados são subestimados devido a falta de dados de HPAs de série histórica e de variação anual das rotas de exposição principal e de fontes adicionais de HPAs decorrentes de costumes individuais que se somam ao incremento de câncer ao longo da vida aqui relatados.

7. RECOMENDAÇÕES

Para a obtenção de uma probabilidade de incremento de risco de câncer no tempo de vida (70 anos) mais realista do que à encontrada neste estudo, um número muito grande de dados deverá ser obtido periodicamente durante um período de pelo menos dois anos. O custo de tal estudo é alto e talvez o custo/benefício, em termos de incremento de câncer, não valha a pena. Isso porque os tipos de câncer associados a exposição não profissional a HPAs são diversos, difícil de associar causa e efeito específica à presença de HPAs. Sob o ponto de vista epidemiológico e de saúde pública do Estado da Bahia, o incremento do risco de câncer decorrente da exposição a HPAs é baixo face a incidência de câncer na região, várias ordens de grandeza acima das estimativas deste trabalho. Segundo os dados do Instituto Nacional do Câncer, somente na cidade de Salvador no ano de 2018, foram registrados 6.570 novos casos de câncer, dos quais 71,45% foram de próstata (homens) e 63,93% de mama em mulheres, que não são cânceres associados, especificamente, a HPAs.

Sob o ponto de vista social, é inaceitável para as comunidades tradicionais que se tenha 1 caso a mais de câncer por 1000 pessoas durante o tempo de vida causado por exposição às emissões de indústrias que aí se estabeleceram posteriormente, havendo possibilidade de reduzir suas emissões e remediar, pelo menos em parte, o passivo.

Como os efeitos dos HPAs não se restringem à indução de câncer, entre eles danos ao desenvolvimento cognitivo infantil (Perera et al, 2004; Perera et al., 2008), sugerimos que seja priorizado um estudo de absorção de HPAs pelas populações na área de influência industrial no norte e nordeste da BTS, a serem comparadas com populações sem exposição industrial, utilizando urina, sangue, cabelo e unhas como bioindicadores, conforme vem sendo demandado pelas colônias de pescadores da Ilha de Maré (A Tarde, 2019). Como as emissões industriais e de atividades petrogênicas não se restringem a HPAs, sugere-se que os estudos incluam metais pesados e arsênio, vários deles também cancerígenos e/ou tóxicos a humanos, inclusive com o potencial de causar danos neurológicos em crianças.

Sugere-se igualmente que as agências de saúde e meio ambiente do Estado da Bahia demandem das indústrias e das empresas ligadas à produção, refino e transformação de petróleo que suas emissões sejam reduzidas e as áreas contaminadas remediadas

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H.I.; MANSOUR, M.S.M. **A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation.** Egyptian Journal of Petroleum, v. 25, p. 107-123, 2016.

AGUIAR, R. *Pescadores denunciam indústrias por contaminação no Porto de Aratu*, Jornal **A Tarde**, Salvador, 13 de junho de 2019, Caderno A, Seção Região Metropolitana, p.A6, C 1 a 4.

AL-DAGHRI, NM. **Serum Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Among Children with and Without Asthma: Correlation to Environmental and Dietary Factors.** *Int J Occup Med Environ Health.* 3:1-9. 2008.

ALEXANDRIE A.K. et al. **Influence of CYP1A1, GSTM1, GSTT1, and NQO1 genotypes and cumulative smoking dose on lung cancer risk in a Swedish population.** *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, v. 13, p. 908–914, 2004

ALLEN, J.O.; DOOKERAN, N.M.; SMITH, K.A.; SAROFIM, A.F. **Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts.** *Environmental Science & Technology*, v. 1, n. 3, 1996.

ANP- Agência Nacional e Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Itaparica 2016 Disponível em <http://www.anp.gov.br/images/planos_desenvolvimento/Itaparica.pdf> Acesso em: 5 jan. 2018.

ATKINSON, R; *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds.* Journal of Physical and Chemical Reference Data. Monograph 1, 1989.

ATKINSON, R.; AREY, J. **Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens.** *Environmental Health Perspectives*, v. 102, p.117-126, 1994.

ATKINSON, R.; AREY, J. **Mechanisms of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons and PAHs with OH an NO₃ radicals.** *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 27, p. 15-40, 2007.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**, 1995

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**, ATSDR's Toxicological Profiles on CD-ROM, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons**, Course WB 1519, 2008.

BALASUBRAMANIAN, R.; HE, J. **A study of precipitation scavenging of semivolatile organic compounds in a tropical area.** *Journal of Geophysical Research*, v. 112, D12201, 2009.

BECKER, S., SOUKUP, J.; GILMOUR, M.I.; DEVLIN, R.B. **Stimulation of human and rat alveolar macrophages by urban air particulates: effects of oxidant radical generation and cytokine production.** Toxicology and Applied Pharmacology, v. 141, p. 637-648, 1996.

BOND, JA; HARKEMA, JR. **Regional distribution of xenobiotic metabolizing enzymes in respiratory airways of dogs.** Drug Metabolism and Disposition, v. 16, p. 116-124, 1988.

BOSTRÖM, C.-E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTRÖM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TÖRNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. **Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.** Environmental Health Perspectives, v. 110, suppl. 3, p. 451-488, 2002.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.º 281, de 06 de outubro de 2003.

BRUCKMANN, P.; PFEFFER, U.; HOFFMAN, V., **50 years of air quality control in Northwest Germany – how the blue skies over the Ruhr district were achieved, Part II.** Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, v. 74, n. 4, 2014.

CAMARGO, M.C.R & TOLEDO, M.C.F. **Avaliação da contaminação de diferentes grupos de alimentos por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** Brazilian Journal of food technology, vol,5:19-26, 2002.

CANCIO, J.A.L.; CASTELLANO, A.V.; MARTIN, S.S.; RODRIGUEZ, J.F.S. **Size distribution of PAHs in ambient air particles of two areas of Las Palmas de Gran Canaria.** Water, Air, and Soil Pollution. 154:127-138, 2004.

CARVALHO, S.S.; SILVA, B.C.N. **Modelagem cartográfica para identificação de níveis de desenvolvimento: o exemplo de Salvador-Bahia e de sua região metropolitana.** X COLÓQUIO INTERNACIONAL DE GEOCRÍTICA, 2008, Barcelona. Disponível em <http://www.ub.edu/geocrit/-xcol/151.htm>. Acesso em 9 de fevereiro de 2019.

CERQUEIRA, E.C.; NASCIMENTO, D.M.C. DIVISÃO POLÍTICA – ADMINISTRATIVA – 2003. MAPA 1/03. **Atlas Socioambiental do Recôncavo Baiano/2014.** Salvador: UFBA, 2014; Disponível em: <http://www.atlassocioambiental.net/>

ChemIDplus, disponível em <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus> acessado em 14 de novembro de 2017.

CHRYSIKOU, L.P.; GEMENETZIS, P.G.; SAMARA, C.A. **Wintertime distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: street- vs. rooftop-level measurements.** Atmospheric Environment, 43:290-300, 2009.

CIFUENTES, L et al. **Assessing the health benefits of urban air pollution reductions associated with climate change mitigation (2000-2020):** Santiago, Sao Paulo, Mexico City and New York City. *Environ. Health. Perspect.* 109, 419. 2001.

COSTA, A.C.J. **Medidas de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) individuais em partículas fracionadas por tamanho na atmosfera do Recôncavo Baiano e os riscos associados à saúde humana.** 2007. 63F. Dissertação (Mestrado de Saúde, Ambiente e Trabalho) – Faculdade de Medicina, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

CRA- CONSÓRCIO HYDROS/CH2MHILL, **Diagnóstico de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da baía de Todos os Santos: Relatório.** Salvador, Bahia 2004.

CULLEN, A.C., FREY, H.C. **Probabilistic techniques in exposure assessment.** New York: Plenum Press, 1999.

DABESTANI, R.; IVANOV, I.N. **A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons.** Photochemistry and Photobiology, 70(1):10-34, 1999.

DACHS, J et al. **Adsorption onto soot carbon dominates gas-particle partitioning Polycyclic Aromatic Hydrocarbon.** *Environ. Sci. Technol.* 34, 3690-3697. 2000.

DEMIRCIOGLU, E.; SOFUOGLU, A.; ODABASI, M. **Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey.** Journal of Hazardous Materials. 186(1):328-335, 2011.

DOR, F.; DAB, B.; EMPEREUR-BISSONET, P.; ZMIROU, D. **Validity of biomarkers in environmental health studies; the case of PAHs and benzene.** Critical Reviews in Toxicology, v. 29, p.129-168, 1999.

EEA (European Environment Agency). **Air Quality in Europe – 2012 Report.** EEA Report No 4, Copenhagen, 2012.

EISLER, R. **Polycyclic aromatic hydrocarbons hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review.** U.S. Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center, Laurel, MD, 1987.

ESTENSEN, R.D. et al. **Effect of chemopreventive agents on separate stages of prevention of benzo[a]pyrene induced lung tumors in A/J mice.** Carcinogenesis. v. 95, p.197-201, 2004.

ESTENSEN, R.D.; WATTENBERG, L.W. **Studies of chemopreventive effects of myo-inositol on benzo[a]pyrene-induced neoplasia of the lung and forestomach of female A/J mice.** Carcinogenesis. v. 15, p. 1975-1977, 1993.

ESTÈVE, W.; BUDZINSKI, H; VILLENAVE, E. **Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1-2 µm calibrated graphite particles.** Atmospheric Environment, v. 38, n. 35, p. 6063-6072, 2004.

ESTÈVE, W.; BUDZINSKI, H; VILLENAVE, E. **Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a.** Atmospheric Environment, v. 40, n. 2, p. 201-211, 2006.

EUROPEAN COMMISSION, **Health and Consumer Protection Directorate-General. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects.** Brussels, 2002.

FERNANDES, M.B.; SICRE, M.-A.; BOIREAU, A.; TRONCZYNSKI, J. **Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary.** Marine Pollution Bulletin, v. 34, n. 11, p. 857-867, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B. & PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**, Academic Press, San Diego, USA. 2000.

FINLEY, B.; PAUSTENBACH, D. **The benefits of probabilistic exposure assessment: three case studies involving contaminated air, water, and soil**. Risk analysis, vol. 14, no. 1, 1994.

GERDE, P; MUGGENBURG, BA; HOOVER, MD; HENDERSON, RF. **Disposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the respiratory tract of the beagle dog. I: The alveolar region**. Toxicology and Applied Pharmacology, v 121, p. 313-318, 1993.

GOULAOUIC, S.; FOUCAUD, L.; BENNASROUNE, A.; LAVAL-GILLY, P.; FALLA, J. **Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon black particles on pro-inflammatory cytosine secretion: impact of PAH coating onto particles**. Journal of Immunotoxicology, 5:3, 337-345, 2008.

GURGAR, B.R.; MOLINA, L.T.; OJHA, C.S.P. **Air Pollution: Health and Environmental Impacts**, CRC Press, Boca Raton, USA. 2010.

HAMMONDS, J.S.; HOFFMAN, F.O.; BARTELL, S.M. **An introductory guide to uncertainty analysis in environmental and health risk assessment**. Oak Ridge U.S. Department of Energy, 1994. [ES/ER/TM-35/R1]

HARRISON, R.L. **Introduction to Monte Carlo simulation**. AIP Conference Proceedings, 1204: 17-21, January 5, 2010.

HARRISON, R.M.; KEYTE, I.J.; LAMMEL, G. **Chemical Reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review**, Chemical Society Reviews, 42, 9333-9391. 2013.

HAYAKAWA, K.; TANG, N.; NAGATO, E.G.; TORIBA, A.; SAKAI, S.; KANO, F.; GOTO, S.; ENDO, O.; ARASHIDANI, K.; KAKIMOTO, H. **Long term trends in atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons: A study of Japanese cities from 1997 to 2014**. Environmental Pollution, v. 233, p. 474-482, 2018.

HOFF, J.T.; WANIA, F.; MACKAY, D.; GILLHAM, R. **Sorption of nonpolar organic vapors by ice and snow**. Environmental Science & Technology, v. 29, n. 8, p. 1982-1989, 1995.

HOU et al. **CYP1A1 Val₄₆₂ and NQO1 Ser₁₈₇ polymorphisms, cigarette use, and risk for colorectal adenoma**. Carcinogenesis, v. 26, p. 1122–1128, 2005.

HUNG et al. **GST, NAT, SULT1A1, CYP1B1 genetic polymorphisms, interactions with environmental exposures and bladder cancer risk in a high-risk population**. Int. J. Cancer, v. 110, p. 598–604, 2004.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures**. IARC Monographs on the Evaluation of Risks to Humans, v. 92, 2005.

IARC(International Agency for Research on Cancer). Agents classified by the IARC monographs, volumes 1-109. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf> acessado em 5 de maio de 2014, atualizado 31 março de 2014.

ISPRA (Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale, Italia), Annuario dei Dati Ambientali, Indice indicatori, Atmosfera, disponível em <http://annuario.isprambiente.it/content/indice>, acessado em 22 de setembro de 2014, Edizione 2013.

JOHNSEN, S.; KUKKONEN, J., GRANDE, M. **Influence of natural aquatic humic substances on the bioavailability of benzo(a)pyrene to Atlantic salmon.** *Science of the Total Environment*, v. 81/82, p. 691-702, 1989.

KAHAN, T.F.; KWAMENA, N.O.-A.; DONALDSON, D.J. **Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films.** *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 3448-3459, 2006.

KAMEDA, Y.; SHIRAI, J.; KOMAI, T.; NAKANISHI, J.; MASUNAGA, D. **Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract.** *Science of the Total Environment*. v. 340, p. 71-80, 2005.

KAVOURAS, I. G *et al.* **Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source, reconciliation and evaluation of sampling artifacts.** *Atmos. Environ.* 33, 4977. 1999.

KAWANAKA, Y.; TSUCHIYA, Y.; YUN, S.-J.; SAKAMATO, K. **Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere and estimation of the contribution of ultrafine particles to their lung deposition.** *Environmental Science and Technology*. 43:6851-6856, 2009

KHAN, M.I.; ISLAM, M.R. **True sustainability in technological development and natural resource management.** Nova Science Publishers, Inc. New York, 2007.

KISS, G.; VARGA-PUCHONY, Z; HLAVAJ, Z. **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different size. Nucleation and atmospheric aerosols.** Ed. M. Kulmala and P.O. Wagner, Elsevier, Kidlington, 501-503, 1996.

KULKARNI, K.S.; SAHU, S.K., RAO, V.L.; PANDIT, G.G.; LAKSHMANA, D.N. **Characterization and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Visakhapatnam, India.** *International Research Journal of Environmental Sciences*, v. 3(11), p. 57-64, 2014.

LANDRUM, P.F.; REINHOLD, M.D.; NIHART, S.R.; EADIE, B.J. **Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* by organic matter in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter.** *Environ Toxicol Chem* 4:459-467, 1985

LANDRUM, P.F.; NIHART S.R.; EADIE, B.J.; HERCHE L.R. **Reduction in bioavailability of organic contaminants to the amphipod *Pontoporeia hoyi* by organic matter of sediment interstitial waters.** *Environ Toxicol Chem* 6:11-20, 1987.

LESSA, G.C.; BITTENCOURT, A.C.S.P.; BRICHTA, A.; DOMINGUEZ, Z.J. **A reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in the Todos os Santos Bay (BA), Brazil.** *An. Acad. Bras.Ci.* (2000) 72,4,573-590.

LEVERSEE G.J.; LANDRUM, P.F.; GIESY, J.P.; FANNIN, T.; **Humic acids reduce bioaccumulation of some polycyclic aromatic hydrocarbons.** Can J Fish Aquat Sci 40(suppl 2):63-69, 1983.

LIGOCKI, M.P.; LEUENBERGER, C.; PANKOW, J.F. **Trace organic compounds in rain – III. Gas scavenging of neutral organic particles.** Atmospheric Environment, 19:1619-1626. 1985.

MARSTON et al. **Effect of a complex environmental mixture from coal tar containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on the tumor initiation, PAH-DNA binding and metabolic activation of carcinogenic PAH in mouse epidermis.** Carcinogenesis, v. 22, p. 1077–1086, 2001.

MARSZAL, E.M. **Tolerable risk guidelines.** ISA Transactions, 2001, v. 40, 4 p391-399, 2001.

MEADOR, J.P.; CASILLAS, E.; SLOAN, C.A.; VARANASI, U. **Comparative bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by two infaunal organisms.** Marine Ecology Progress Series. V. 123, p. 107-124, 1995a.

MEADOR, J.P.; STEIN, J.E.; REICHERT, W.L.; VARANASI, U. **Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms.** Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 143, p. 79-165, 1995b.

MCCARTHY, J.F.; JIMENEZ, B.D.; BARBEE T. **Effect of dissolved humic material on accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons: structure-activity relationships.** Aquat Toxicol, 7, p.15-24, 1985.

MCCARTHY, J.F. **Bioavailability and toxicity of metals and hydrophobic organic contaminants.** In Suffet, IH, MacCarthy P (eds) **Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants.** Advances in Chemistry Series 219. American Chemical Society, Washington, D.C., p. 263-277, 1989.

MONTEIRO, D. S. ;TAVARES, T.M. ;Oliva, S. T. . **Investigação da presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Poços Freáticos ao Norte do Recôncavo da Bahia, Brasil.** Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais, v. 4, p. 129-140, 2016.

MOREIRA, L. M.A.; PINHEIRO, M.A.L.; BORGES, V.M. ; CECILIA, H.M.S., **Estudo sobre albinismo oculocutâneo e etnia negra em bairros e localidades de Salvador-Bahia.** Revista de Ciências Médicas e Biológicas, Salvador, v.15, No 1, p 23-26 (2016)

NAGPAL, N.K. **Ministry of Environment, Lands and Parks,Water Quality Branch, Water Management Division, British Columbia, Canada. Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). 6.0 Aquatic Life** disponível em <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/pahs-05.htm#TopOfPage> acessado 22 de maio de 2014, 1993.

NARDOCCI, A.C. **Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. 2010.** Tese (Livre Docência em Avaliação, Comunicação e Gerenciamento de Riscos Ambientais) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NASCIMENTO, D.M.C.; SANTOS, P.S., **Hipsometria**, Cap 2., Mapa 2/03, p37. In: TAVARES, T.M.; NASCIMENTO, D.M. Atlas Socioambiental do Recôncavo Baiano: Salvador, UFBA, 2014, 204p Disponível em: <http://www.atlassocioambiental.net/>

NEFF, J.M. **Bioaccumulation in Marine Organisms – Effect of contaminants from oil well produced water.** Oxford: Elsevier Ltd., 2002.

NEILSON, A et al. **PAHs and Related Compounds (Chemistry). The handbook of environmental chemistry.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 1998.

NG, D.; KOKOT, N.; HIURA, T.; FARIS, M. SAXON, A.; NEL, A. **Macrophage activation by polycyclic aromatic hydrocarbons: evidence of involvement of stress-activated protein kinases, activator protein-1, and antioxidant response elements.** The Journal of Immunology, v. 161, p. 942-951, 1998.

NTP (National Toxicology Program). Report on Carcinogen Background Documents for Heterocyclic Amines. 2002

[OEHHA] Office of Environmental Health Hazard Assessment. **Consolidated Table of OEHHA/ARB Approved Risk Assessment Health Values**, last updated February 23, 2017. Disponível em <https://www.arb.ca.gov/toxics/healthval/contable.pdf> , acessado em 6/11/2017.

OLIVEIRA, R. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em biota na Baía de Todos os Santos.** 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.Salvador, 2003.

OOI, S.; JERNSTRÖM, B.; AHOKAS, J. **Effects of microsomes and liposomes, on glutathione transferase catalyzed conjugation of benzo[a]pyrene diol epoxide with glutathione.** Chemico-Biological Interactions, v. 91, p. 15-27, 1994.

ONOZATO, M.; NISHIGAKO, A.; OKOSHI, K. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and bivalves on the Pacific coast of Japan: influence of tsunami and fire.** PLoS One, 11(5), p.1-13, 2016.

PANKOW, J.F. **An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere.** Atmospheric Environment, v. 28, n. 2, p. 185-188, 1994a.

PANKOW, J. F. **An absorption model of gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol.** Atmospheric Environment, v. 28, n. 2, p. 189-193, 1994b.

PELTONEN, K et al. **Air sampling and analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** *J. Chromatogr. A*, 710, 93. 1995.

PERERA, F et al. **Benefits of reducing prenatal exposure to coal-burning pollutants to children's neurodevelopment in China.** *Environ Health Perspect.* 116(10):1396-400. 2008.

PERRAUDIN, E.; BUDZINKI, H.; VILLENAVE, E. **Kinetic study of reaction of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles.** Journal of Atmospheric Chemistry, v. 56, p. 57-82, 2007.

RAMÍREZ, N.; CUADRAS A.; ROVIRA, E.; MARCÉ R.M.; BORRULL, F. **Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases near industrial sites.** Environmental Health Perspectives. 119(8):1110-1116. 2011.

RAO, P.S.; ANSARI, M.F.; PIPALATKAR, P.; KUMAR, A.; NEMA P.; DEVOTTA S. **Measurement of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) around a petroleum refinery.** Environmental Monitoring and Assessment, v. 137, p. 387-392, 2008.

REGO, E.C.R.; PEREIRA NETTO, A.D.P. **Implementation, validation and application of a method of evaluation of urinary of 1-hydroxypyrene as an indicator of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro state, Brazil.** XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology, Lisbon, Portugal, September 6-11, 2009.

RINGUET, J.; ALEXANDRE, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. **Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants.** *Atmospheric Environment*, v. 61, p. 15-22, 2012.

ROCHA, G.O.; GUARIEIRO, A.L.N.; ANDRADE, J.B.; EÇA, G.F., ARAGÃO, N.M.; AGUIAR, R.M.; KORN, M.G.A.; BRITO, G.B.; MOURA, C.W.N.; HATJE, V. **Contaminação na Baía de Todos os Santos.** *Revista Virtual de Química*, v. 04, n. 05, p.583-610, 2012.

ROCHA, G.O.; LOPE S, W.A.; PEREIRA P. A. P.; Pérola de Castro VASCONCELLOS, P.C.; OLIVEIRA, F.S.; CARVALHO, L.S.; CONCEIÇÃO, L.S.; ANDRADE, J.B.; **Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 4, 680-692, 2009.

ROESIJADI, G.; ANDERSON, J.W.; BLAYLOCK, J.W. **Uptake of hydrocarbons from marine sediments contaminated with Prudhoe Bay crude oil: influence of feeding type of test species and availability of polycyclic aromatic hydrocarbons.** *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 35, p. 608-614, 1978.

ROLLER, M.; KAMINO K.; ROSENBRUCH, M. **Carcinogenicity testing of bladder carcinogens and other organic compounds by the intraperitoneal and intravesicular route.** In: Seemayer, N.H. & Hadnagy, W., eds, *Environmental Hygiene III*, Berlin, Springer-Verlag, pp. 95–98, 1992.

SANT'ANNA J. N. **Hidrocarbonetos petrogênicos na Baía de Todos os Santos e no litoral norte da Bahia: distribuição espacial e avaliação da evolução temporal.** 2007. 182 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

SALVE, P.R.; WATE, S.R.; KRUPADAM, R.J. **Characterization and source identification of PM₁₀ bound polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in semi-arid region of India.** *Research Journal of Chemical Sciences*, v. 5(4), p.7-12, 2015.

SCHNELLE, J.; JÄNSCH, T.; WOLF, K.; GEBEFUGI, I.; KETTRUP, A. **Particle size dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the outdoor air.** *Chemosphere*. 31:3119-3127, 1995.

SHIMADA, T. **Activation of chemically diverse procarcinogens by human cytochrome P450-1B1.** *Cancer Res.* 56: 2979-84. 1996.

SILVA, S.M.T. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao PM₁₀ na atmosfera do Recôncavo Baiano: variação sazonal, caracterização de fontes e avaliação de risco.** 2009.152f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

SIMCIK, M.F.; EISENREICH, S.J.; FRANZ, T.P.; ZHANG, H. **Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium.** Environmental Science & Technology, v. 32, n. 2, p. 251-257, 1998.

SKRDILOVA, L.; LANDLOVA, L.; KLANOVA, J.; LAMMEL, G. **Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site.** Atmospheric Environment, 45:4305-4312, 2011.

SUGIYAMA, S. **Monte Carlo simulation/risk analysis on a spreadsheet: review of three software packages.** Foresight, issue 9, Spring, 2008.

SUVARAPU, L.N.; BAEK S.O. **Atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in India and South Korea: a review.** Mini-Reviews in Organic Chemistry, Bentham Science, 13, p. 453-464, 2016.

TANSEL, B.; FUENTES, C.; SANCHEZ, M.; PREDOI, K.; ACEVEDO, M. **Persistence profile of polycyclic hydrocarbons in shallow and deep Gulf waters and sediments: Effect of water temperature and sediment-water partitioning characteristics.** Marine Pollution Bulletin, 62, 2011.

TAVARES, T.M.; ROCHA, V.C.; PORTE, C.; BARCELÓ, D.; ALBAIGÉS, J. **Application of the Mussel Watch Concept of Hydrocarbons, PCBs, and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia),** Marine Pollution Bulletin, 19, 11, 575-578, 1988.

TAVARES, T. M. **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos ao Norte da Baía de Todos os Santos.** In: UFBA. Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos, Relatório Técnico Final para Petrobrás, Tomo XII, UFBA, Salvador, Bahia, 1996 (a).

TAVARES, T. M. **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos na atmosfera ao Norte da Baía de Todos os Santos.** In: UFBA. Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos, Relatório Técnico Final para Petrobrás, Tomo XII, UFBA, Salvador, Bahia, 1996 (b).

TAVARES, T.M.; **Caminhos ambientais e riscos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Recôncavo baiano sob influência da Petrobrás,** Relatório Técnico Final, CNPq, 2008.

TAVARES, T.M. **Determinação de poluentes petrogênicos atmosféricos e avaliação de impacto à saúde de populações expostas no Município de São Francisco do Conde ,** Relatório para a FAPESB, Pedido 7750/2009, Salvador, Bahia, 11p.

TAVARES, T.M.; BERETTA, M.; SILVA S.M.T. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em sedimentos do infra e do mesolitoral, 2000 e 2004,** p.179. In: TAVARES, T.M.; NASCIMENTO, D.M.C. Atlas socioambiental do Recôncavo Baiano. Salvador: UFBA, 2014, 204p. Disponível em: <http://www.atlassocioambiental.net/>

TAVARES, T.M.; BERETTA, M.; SILVA S.M.T., **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em moluscos, 2002,** p.195. In TAVARES, T.M.; NASCIMENTO, D.M.C. Atlas socioambiental do Recôncavo Baiano Salvador: UFBA, 2014, 204p. Disponível em: <http://www.atlassocioambiental.net/>

TAVARES, T.M.; NASCIMENTO, D.M. **Atlas Socioambiental do Recôncavo Baiano:** Salvador, UFBA, 2014, 204p Disponível em: <http://www.atlassocioambiental.net/>

THOMPSON, K.L.; PICARD, C.R.; CHAN, H.M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally harvested bivalves in northern British Columbia, Canada.** Marine Pollution Bulletin, 121, p. 390-399, 2017.

UKDEFRA (Department for Environment, Food and Rural Affairs). **Assessment of benzo[a]pyrene atmospheric concentrations in the UK to support the establishment of a national PAH objective.** Abingdon, Oxfordshire. Report number AEAT/ENV/R/0620, Issue 5.1.1, 2001.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Provisional guidance for quantitative risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** Research Triangle Park. NC. EPA-600/R-93/089. 1993.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Guiding Principles for Monte Carlo Analysis.** Washington, D.C. EPA-630/R-97/001. 1997.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Guidelines for Carcinogenic Risk Assessment.** Washington, D.C. EPA/630/P-03/001F. 2005a.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Supplemental Guidance for Assessing Susceptibility Early-Life Exposure to Carcinogens.** Washington, D.C. EPA/630/R-03/003F, 2005b.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Benzo[a]pyrene risk calculation.** Revisado em 7 de setembro de 2006. Disponível em: <
www.epa.gov/oswer/riskassessment/sghandbook/pdfs/riskcal-bap.pdf Acesso em 12 de maio de 2014.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Highlights of the Exposure Factors Handbook.** National Center for Environmental Assessment, Washington, D.C.; EPA/600/R-10/030, 2011.

USEPA (Environmental Protection Agency). **Handbook for Implementing the Supplemental Cancer Guidance at Waste and Cleanup Sites. Cancer Risk Calculations.** Atualizado em 13 de dezembro de 2012. Disponível em
www.epa.gov/oswer/riskassessment/sghandbook/pdfs/riskcal-bap.pdf Acesso em 12 de maio de 2014.

VALSARAJ, K.T. **Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air-water interface and its role in atmospheric deposition by fog droplets.** Environmental Toxicology and Chemistry. v. 23, n. 10, p. 2318-2323, 2004.

VAN GREVENYNGHE, J.; RION, S.; LE FERREC, E.; LE VEE, M.; AMIOT, L.; FAUCHET, R.; FARDEL, O. **Polycyclic aromatic hydrocarbons inhibit differentiation of human monocytes and macrophages.** The Journal of Immunology, v. 170, p. 2374-2381, 2003.

VENKATARAMAN, C.; FRIEDLANDER, S.K. **Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon: II.** Ambient measurements and effects atmospheric processes. Environmental Science and Technology. 28:563-572, 1994.

DE VRIES, A. et al. **Spontaneous liver tumours and benzo[a]pyrene-induced lymphomas in XPA-deficient mice.** Mol. Carcinog., v. 19, p. 46-53, 1997.

WALL, KL; GAO, W. **The liver plays a central role in the mechanism of chemical carcinogenesis due to polycyclic aromatic hydrocarbon.** *Carcinogenesis*, v. 17, p. 783-786, 1991.

WANIA, F.; MACKAY, D.; HOFF, J.T. **The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon vapors.** *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 195-197, 1999.

WANTANABE et al. **Association of CYP1B1 genetic polymorphism with incidence to breast and lung cancer.** *Pharmacogenetics*, v. 10, p. 25–33, 2000.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **International Programme on Chemical Safety (IPCS): Environmental Criteria 202. Selected non-heterocyclic PAHs.** Geneva. 1998.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guideline for Europe 2nd Edition. Chapter 5.9 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,** disponível em http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0015/123063/AQG2ndEd_5_9PAH.pdf acessado em 22 de maio de 2014, Copenhagen. 2000.

WIERSMA, DA; ROTH, RA. **The prediction of benzo[a]pyrene clearance by rat liver and lung from enzyme kinetic data.** *Molecular Pharmacology*, v. 24, p. 300-308, 1983.

YU, H. **Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity.** *J Env Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev.* Author Manuscript, 2013.

ZEDECK, MS. **Polycyclic aromatic hydrocarbons: a review.** *J Environ Pathol Toxicol.* 3:537-567. 1980.

ZHANG, Y; TAO, S. **Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004.** *Atmospheric Environment*, 43:812-819. 2009.

ZHANG, K.; ZHANG B.Z.; LI, S.M.; WONG C.S.; ZENG, E.Y. **Calculated respiratory exposure to indoor size-fractionated polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban environment.** *Science of the Total Environment.* v. 431, p. 245-251, 2012.

ANEXO A - Amostragem de material particulado atmosférico

O material particulado foi coletado sobre filtros de fibra de vidro (20,3 cm x 25,4 cm, queimados a 450°C por 4 horas) usando um amostrador de grande volume (Hivol, PM₁₀) operando numa vazão de $(1,13 \pm 10 \%) \text{ m}^3/\text{min}$, durante 5 - 6 dias por semana, por períodos de 24 horas, em estação seca e estação chuvosa.

Amostras de ar ambiente foram coletadas entre agosto de 2007 e abril de 2008 com um período médio de amostragem de 24 horas. A vazão média e o volume de ar amostrado para cada coleta de 24 horas foi de $68 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ e 1632 m^3 , respectivamente. (TAVARES, 2008)

ANEXO B - Protocolo de análise de HPAs das amostras de material particulado atmosférico

Após a coleta os filtros foram embalados em papel alumínio para protegê-los da luz (para evitar degradação fotoquímica) e conduzidos ao laboratório sob refrigeração onde permaneceram estocados no freezer (- 30° C) para evitar a volatilização dos compostos de baixa massa molar por, no máximo, 15 dias. O material particulado contido nos filtros foi submetido a uma extração com solvente assistida por microondas (MASE) realizada em um equipamento de extração (MARS X, CEM, Matthews, N. C., USA), equipado com um sistema de segurança capaz de detectar vazamentos de solvente e com um sensor para controle da temperatura. O MARS X tem capacidade para extrair até 14 amostras em vasos de Teflon ao mesmo tempo, sob as mesmas condições de temperatura e pressão. A quarta parte de cada filtro foi cortada em pequenos pedaços e transferida para o vaso de extração do MARS X ao qual se acrescentou 50 µL de uma solução de padrões deuterados (Acenafileno d₈ e Fluoreno d₁₀) a 10 µg mL⁻¹ (para determinar as eficiências de recuperação dos analitos). Em seguida, foram adicionados 20 mL da mistura de solventes extratores (DCM: acetona, 1:1) aos vasos permitindo um tempo de equilíbrio entre os filtros e os solventes antes da extração para garantir a sua total imersão (tempo suficiente para fechar os vasos). As condições da extração foram previamente otimizadas através de um planejamento experimental no qual foram avaliados o tipo de solvente, a temperatura e o tempo de extração que forneceram a melhor recuperação de PAHs presentes em uma amostra de material padrão de referência, constituído por poeira urbana (NIST SRM-1649a). A potência de irradiação nesse equipamento é dependente do número de vasos a ser extraído e varia de 300 a 1200 W. A temperatura e o tempo ideal foram, respectivamente, 80°C e 10 minutos. Após a extração os vasos foram resfriados até a temperatura ambiente antes de serem abertos e o sobrenadante transferido quantitativamente para um balão de fundo redondo de 100 mL. O extrato foi então submetido à redução de volume (aproximadamente 1 mL) por rota- evaporação em um banho de água na temperatura ambiente, para evitar a perda dos PAHs de menor massa molar. Em seguida os extratos foram purificados em cartuchos de extração em fase sólida (SPE- C₁₈) contendo 1000 mg. A eluição foi realizada sob pressão atmosférica com 30 mL de DCM: n-hexano, 1:1 e o eluato, recolhido em outro balão de 100 mL, levado ao

rotavapor para concentrar a um volume de cerca de 1 mL. Após essa etapa de concentração, o extrato é finalmente transferido para um vial âmbar de 1,8 mL e levado à quase secura em corrente de nitrogênio ultrapuro. Após a adição de 50 µL de uma solução de padrões internos deuterados a 10 µg mL⁻¹ (Acenafteno d₁₀, Fenantreno d₁₀ e Criseno d₁₂) ajuste do volume final (300 µL) com isooctano, os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas com um detector de massas (GC/MS/MS). (TAVARES, 2008)

Para cada estação de coleta um branco de campo foi analisado pelo mesmo procedimento usado para as amostras para checar contaminação durante o transporte. O branco de campo consistia em um filtro tratado como os demais, porém não exposto ao material particulado atmosférico e que permanecia no local de coleta durante todo o período de amostragem. Brancos de campo fortificados com padrões também foram analisados. Os principais contaminantes encontrados foram os ésteres ftalatos e, entre os PAHs, o Naftaleno foi o mais detectado no branco do filtro. Os ftalatos não interferem na quantificação dos analitos de interesse, mas os PAHs detectados foram subtraídos das amostras em todos os casos. A recuperação dos surrogates variou de 60,06 a 98,94 % (o menor valor para o Acenaftileno d₈ e o maior para o Fluoreno d₁₀). (TEXEIRA DA SILVA, 2009)

ANEXO C - Amostragem de moluscos comestíveis

Foi coletado o mínimo de 20 indivíduos para se compor uma amostra representativa da estação a fim de minimizar os efeitos das variações individuais. Após a coleta foram lavados com água local para retirada do excesso de sedimentos e organismos incrustantes. Foram então transferidos para recipientes de alumínio devidamente lacrados e identificados e colocadas em isopor com gelo para transporte até o laboratório, onde foram armazenadas em freezer a -18°C até a preparação para análise. *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo) e as outras espécies da infauna foram coletadas nos primeiros centímetros do sedimento com ajuda de colheres de aço inoxidável. (OLIVEIRA, 2003; SANT'ANNA 2007)

Todo o material utilizado para a coleta (recipientes de alumínio, colheres de aço inoxidável, espátulas de aço inoxidável, folhas de papel alumínio e bacias de alumínio para homogeneização das amostras de sedimento) foi descontaminado previamente. De início, todo o material ficou imerso em uma solução de Extran alcalino a 2% por cerca de 16 horas. Em seguida, foram enxaguados com água do Millipore™, para então serem postas para secar na estufa a 50° C por duas horas. Após a secagem todo o material foi enxaguado com metanol e acetona e novamente secas em estufa a 50° C por duas horas. Depois de seco, o material foi embalado em folhas de papel alumínio descontaminado para evitar contaminação do material durante o transporte até o campo. (TAVARES, 2008)

ANEXO D - Protocolo de análise de HPAs nas amostras de moluscos comestíveis

Os moluscos foram retirados do freezer e colocados sobre bandejas de alumínio ou porcelana para descongelamento. Então, com o auxílio de um bisturi, as valvas foram abertas e o músculo adutor cortado para facilitar à retirada de todos os tecidos. Com o auxílio de uma pinça os tecidos foram retirados da concha e colocados em recipientes de vidro para formar uma amostra composta. Também foi realizada, com o auxílio de um paquímetro, a biometria de todos os moluscos coletados.

A amostra composta foi processada com o auxílio de homogeneizador mecânico. Posteriormente foram colocadas em recipientes de vidro cobertos com papel alumínio e fechados hermeticamente. As tampas foram então seladas com fita Teflon. A cada processamento de uma amostra o homogeneizador era lavado com água do Millipore™ e descontaminado com acetona e metanol p. a. para evitar contaminação. As amostras foram seladas com rótulo de identificação e armazenadas em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a extração. Todo o material utilizado nesta etapa passou pelo mesmo processo de descontaminação descrito anteriormente.

Todos os materiais utilizados durante as análises passaram por um rigoroso processo de descontaminação. Toda a vidraria utilizada foi colocada em solução de Extran a 2% por cerca de 16 horas, após este período elas foram enxaguadas com água corrente e depois com água do Millipore™ e postas para secagem em estufa a 120°C . Depois de secas passaram por uma lavagem com acetona e metanol p.a. sendo postas para secar novamente na estufa. Depois de secas toda a vidraria foi guardada coberta com papel alumínio descontaminado.

Aproximadamente 8 g, úmidas, das amostras compostas de tecidos dos moluscos bivalvos foram pesadas em tubos de vidro para centrifuga, descontaminados e secos. Pequenas porções de sulfato de sódio anidro foram adicionadas aos poucos ao tubo de vidro contendo a amostra e com o auxílio de um bastão de vidro, a mistura foi macerada até que a mesma tomasse um aspecto seco e arenoso. A partir deste ponto foi realizado o mesmo procedimento de extração descrito anteriormente.

Para a extração foram utilizados solventes de alto grau de pureza (grau pesticida). Quando estes solventes não estavam disponíveis foram utilizados solventes bidestilados. Para a verificação da pureza dos solventes bidestilados foram tomados 100 ml do solvente e feita sua evaporação em sistema de rotavapor. Em seguida o solvente foi injetado no cromatógrafo nas mesmas condições de análise para verificação de sua qualidade.

A lã de vidro utilizada para a retenção dos adsorventes na coluna foi queimada a 260° C por cerca de 16 horas. Após esse período, foi submersa em diclorometano (grau pesticida) e levada ao ultrassom por 15 minutos. Todo o solvente foi drenado e a lã de vidro levada para secagem em estufa a 120° C. Depois de seca a lã de vidro foi armazenada em recipiente de vidro previamente descontaminado.

O sulfato de sódio utilizado nas colunas cromatográficas foi descontaminado com uma porção de diclorometano (grau pesticida) e sonicado por 15 minutos. Após a sonicação o solvente foi drenado e o sulfato de sódio colocado para secar em estufa a 120° C, colocado no dessecador para esfriar e em seguida armazenado em recipiente descontaminado.

A purificação e o fracionamento dos extratos foram feitos por cromatografia de adsorção em colunas de vidro. As colunas de vidro, de 30cm de comprimento e 1cm de diâmetro interno, com reservatório para solvente e torneira de Teflon, devidamente limpas, secas e descontaminadas foram, lavadas inicialmente com n-Hexano. Uma pequena porção de lã de vidro, imersa em n-Hexano, foi colocada na base da coluna para conter os adsorventes. O preenchimento da coluna foi iniciado com 8g de sílica ativada - desativada parcialmente submersa em n-Hexano - e com leve agitação com o auxílio de um bastão de vidro para eliminação de bolhas de ar. Para um melhor acomodamento do adsorvente, e para evitar formação de bolhas dentro da coluna, a torneira era mantida aberta. Leves batidas foram aplicadas na lateral da coluna com um bastão de vidro revestido com garrote. Em seguida o mesmo procedimento foi realizado para 8g de alumina.

Nas colunas utilizadas para a purificação e fracionamento das amostras de sedimento foram colocadas cercas de 1cm de cobre em pó ativado, para a eliminação

do enxofre, fortemente presente em sedimentos de origem estuarina e que é um interferente em análises cromatográficas. No topo da coluna foi colocada uma camada de cerca de 1 cm de sulfato de sódio anidro, para reter qualquer resíduo de umidade existente no extrato. As colunas preparadas para a purificação e fracionamento das amostras biológicas, após a adição da sílica e da alumina foi adicionado apenas o sulfato de sódio anidro. As colunas foram utilizadas imediatamente após o seu preparo para evitar o seu ressecamento.

Os extratos depois de secos em rotaevaporador, foram transferidos para o topo da coluna com o auxílio de pipeta de Pasteur e o extrato foi fracionado em duas porções. A primeira fração (F1), contendo os hidrocarbonetos alifáticos, foi eluída com 20 ml de n-Hexano e a segunda fração (F2), contendo os HPAs, foi eluída com uma mistura de n-Hexano e Diclorometano na proporção de 4:1 v/v. Após a eluição cada fração foi concentrada em rotaevaporador, nas mesmas condições da extração, até um volume aproximado de 1 ml e transferidos para vial com capacidade de 1,8 ml. Os extratos foram secos em corrente de N₂ de alta pureza. Os extratos secos foram conservados em freezer a -25° C até o momento das análises.

Os HPAs foram identificados utilizando-se o padrão certificado SRM – 1491 contendo 24 HPAs adquirido da NIST. Soluções padrões contendo os 24 compostos de interesse, variando nas concentrações de 0,5 a 2,0 ng.g⁻¹ foram injetadas no aparelho, nas mesmas condições que as amostras. A partir dos resultados das soluções padrões foram feitas curvas de calibração para cada um dos 24 compostos analisados. Para a quantificação dos compostos foram utilizados dois padrões internos, HPAs deuterados, sendo eles: Naftaleno D8 e Pireno D10. Aos extratos secos, momentos antes das análises, foram adicionados 200 µL de Isooctano e 100 µL do padrão interno perfazendo um volume final de diluição de 300 µL da amostra. Os compostos identificados nas análises foram quantificados através da relação de suas áreas com as do padrão interno. Alguns compostos não apresentaram boa resolução e foram quantificados através da soma dos mesmos. Isto ocorreu para o Benzo(b)Fluoranteno + Benzo(k)Fluoranteno e para o Indeno(1,2,3,cd)Pireno + Benzo(ghi)Perileno.

As análises dos HPAs foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo 3600cx da Varian, acoplado a um espectrômetro de massas do tipo Íon-trap, também da Varian (Modelo 2000), com detector MS/MS e amostrador automático (Auto-sampler). A identificação dos compostos se deu pelo sistema de aquisição no modo de sistema de monitoramento de íons (SIM). A coluna capilar utilizada para a separação dos compostos foi uma Factor Four, DB – 5 (30m x 0,25mm x 0,25µm). Foram injetados 2 µL de cada amostra, o gás de arraste utilizado foi o hélio (He) com vazão de 1,1 L min⁻¹ e as injeções feitas no modo splitless (sem divisão de fluxo). A programação da temperatura da coluna foi iniciada de 60° C/min e 120° C numa taxa de 15 °C/min e de 120 °C a 320° C numa taxa de 10° C/min, permanecendo nesta temperatura por 4 minutos. (TAVARES, 2008)

Durante todo o procedimento analítico foram geradas amostras em branco de cada grupo de amostras analisadas. Nenhum dos brancos analisados forneceu concentrações acima dos limites de detecção que justificassem a repetição das análises. Foram realizadas análises de HPAs em amostras de sedimento e material biológico fornecido pela International Atomic Energy Agency (IAEA) para exercício de intercalibração. A amostra utilizada foi a IAEA – 406 (Tuna Fish) para material biológico.

ANEXO E - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Areembepe, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	verão	Média		
Benzo(a)pireno	0,0011	0,0012	0,00115	1	0,00115
Dibenzeno(ah)antraceno	0,0003	0,0003	0,0003	1	0,0003
Benz(a)antraceno	0,0013	0,0015	0,0014	0,1	0,00014
Benzo(b)fluoranteno	0,0016	0,0025	0,00205	0,1	0,000205
Benzo(k)fluoranteno	0,0009	0,0009	0,0009	0,1	0,00009
Indeno(123cd)pireno	0,0031	0,0064	0,00475	0,1	0,000475
Criseno	0,0011	0,0012	0,00115	0,01	0,0000115
Naftaleno	0,0056	0,000006	0,0055	0,01	0,000055
TOTAL	0,015	0,019	0,017		0,0024

TAVARES, 2008

ANEXO F - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Caípe, Bahia

HPA	Concentração (ng g⁻¹)	TEF inalação	BaP_{eq} (ng g⁻¹)
Benzo(a)pireno	0,50	1	0,50
Dibenzeno(ah)antraceno	0,50	1	0,50
Benz(a)antraceno	0,20	0,1	0,020
Benzo(b)fluoranteno	2,56	0,1	0,256
Benzo(k)fluoranteno	0,30	0,1	0,030
Indeno(123cd)pireno	1,37	0,1	0,137
Criseno	1,40	0,01	0,014
Naftaleno	0,7	0,01	0,006
TOTAL			1,46

TAVARES, 2008

ANEXO G - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Candeias, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	Verão	Média		
Benzo(a)pireno	9,79	0,03	4,91	1	4,91
Dibenzeno(ah)antraceno	6,64	0,1	3,37	1	3,37
Benz(a)antraceno	4,19	0,04	2,12	0,1	0,21
Benzo(b)fluoranteno	28	0,4	14,2	0,1	1,42
Benzo(k)fluoranteno	6,7	0,06	3,38	0,1	0,34
Indeno(123cd)pireno	14,8	0,2	7,50	0,1	0,75
Criseno	21	0,1	10,6	0,01	0,11
Naftaleno	0,08	0,02	0,05	0,01	0,005
TOTAL	91,2	0,95	46,1		11,1

TAVARES, 2008

ANEXO H -Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Ilha da Maré, Bahia

HPA	Concentração (ng g⁻¹)	TEF inalação	BaP_{eq} (ng g⁻¹)
Benzo(a)pireno	0,64	1	0,64
Dibenzeno(ah)antraceno	0,29	1	0,29
Benz(a)antraceno	0,31	0,1	0,031
Benzo(b)fluoranteno	1,62	0,1	0,162
Benzo(k)fluoranteno	0,73	0,1	0,073
Indeno(123cd)pireno	0,59	0,1	0,059
Criseno	0,59	0,01	0,0059
Naftaleno	0,07	0,01	0,0007
TOTAL	4,84		1,26

ANEXO I - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Jabequara, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	Verão	Média		
Benzo(a)pireno	1,18	0,98	1,08	1	1,08
Dibenzeno(ah)antraceno	0,18	0,18	0,18	1	0,18
Benz(a)antraceno	0,74	0,70	0,72	0,1	0,072
Benzo(b)fluoranteno	1,41	1,54	1,48	0,1	0,148
Benzo(k)fluoranteno	0,45	0,46	0,45	0,1	0,045
Indeno(123cd)pireno	0,64	0,51	0,58	0,1	0,058
Criseno	2,04	1,46	1,75	0,01	0,0175
Naftaleno	1,21	11,4	6,30	0,01	0,063
TOTAL	17,2	17,2	12,5		1,66

ANEXO J - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Madre de Deus, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	Verão	Média		
Benzo(a)pireno	0,17	0,48	0,325	1	0,325
Dibenzeno(ah)antraceno	0,32	0,47	0,395	1	0,395
Benz(a)antraceno	0,078	0,32	0,199	0,1	0,0199
Benzo(b)fluoranteno	2,4	2,74	2,57	0,1	0,257
Benzo(k)fluoranteno	0,44	0,46	0,45	0,1	0,045
Indeno(123cd)pireno	1	1,4	1,2	0,1	0,12
Criseno	0,3	1,22	0,76	0,01	0,0076
Naftaleno	0,02	0,0095	0,0148	0,01	0,000148
TOTAL	4,73	7,10	5,91		1,17

TAVARES, 2008

ANEXO K - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Praia do Forte, Bahia

HPA	Concentração (ng g⁻¹)	TEF inalação	BaP_{eq} (ng g⁻¹)
Benzo(a)pireno	0,30	1	0,30
Dibenzeno(ah)antraceno	0,10	1	0,10
Benz(a)antraceno	0,32	0,1	0,032
Benzo(b)fluoranteno	0,25	0,1	0,025
Benzo(k)fluoranteno	0,14	0,1	0,014
Indeno(123cd)pireno	0,09	0,1	0,009
Criseno	0,33	0,01	0,0033
Naftaleno	11,84	0,01	0,1184
TOTAL	13,37		0,60

ANEXO L - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Salvador, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	Verão	Média		
Benzo(a)pireno	0,051	0,071	0,061	1	0,061
Dibenzeno(ah)antraceno	0,014	0,0071	0,011	1	0,011
Benz(a)antraceno	0,074	0,057	0,066	0,1	0,0066
Benzo(b)fluoranteno	0,018	0,27	0,225	0,1	0,0225
Benzo(k)fluoranteno	0,035	0,064	0,05	0,1	0,005
Indeno(123cd)pireno	0,073	0,1	0,0087	0,1	0,00087
Criseno	0,13	0,13	0,12	0,01	0,0012
Naftaleno	0,012	0,006	0,009	0,01	0,00009
TOTAL	0,57	0,70	0,63		0,12

TAVARES, 2008

ANEXO M - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para ar inalado utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para São Francisco do Conde, Bahia

HPA	Concentração (ng g ⁻¹)			TEF inalação	BaP _{eq} (ng g ⁻¹)
	Inverno	Verão	Média		
Benzo(a)pireno	0,52	0,88	0,70	1	0,70
Dibenzeno(ah)antraceno	0,04	0,14	0,09	1	0,09
Benz(a)antraceno	0,71	0,47	0,59	0,1	0,059
Benzo(b)fluoranteno	0,41	0,90	0,65	0,1	0,065
Benzo(k)fluoranteno	0,71	0,31	0,51	0,1	0,051
Indeno(123cd)pireno	0,21	0,64	0,43	0,1	0,043
Criseno	0,36	0,59	0,47	0,01	0,0047
Naftaleno	15,64	11,76	13,70	0,01	0,00137
TOTAL	18,6	15,7	17,1		1,15

ANEXO N - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para moluscos comestíveis *Anomalocardia brasiliana* (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Baiacu

HPA	Concentração em Papa-fumo (ng g ⁻¹)	TEF oral	BaP _{eq} Papa-fumo (ng g ⁻¹)
Benzo(a)pireno	ND	1	0
Dibenzeno(ah)antraceno + Indeno(123cd)pireno ^a	ND		
Dibenzeno(ah)antraceno	a	0,1	0
Benz(a)antraceno	0,1	0,1	0,01
Benzo(b)fluoranteno	ND	0,1	0
Benzo(k)fluoranteno	ND	0,1	0
Indeno(123cd)pireno	a	0,1	0
Criseno	ND	0,01	0
Naftaleno	<0,09	0,01	0,009
TOTAL como Dibenzeno(ah)antraceno	0,19		0,02
TOTAL como Indeno(123cd)pireno	0,19		0,02

^a Não foi possível determinar separadamente as concentrações de dibenzo(ah)antraceno e Indeno(123cd)pireno. Só foi possível determinar a soma destes dois HPAs. Para o cálculo de BaP_{eq}, a soma da concentração foi atribuída inteiramente ou a dibenzo(ah)antraceno, ou a Indeno(123cd)pireno, sendo a concentração do outro considerada zero. Como os TEFs orais deste dois HPAs são iguais, não importa a distribuição dos dois em relação à sua soma, pois gera o mesmo BaP_{eq}.

ANEXO O - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para moluscos comestíveis *Anomalocardia brasiliana* (papa-fumo) e *Macoma constricta* (pé-de-galinha) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Caípe

HPA	Concentração em Papa-fumo (ng g ⁻¹)	Concentração em Pé-de-galinha (ng g ⁻¹)	TEF oral	BaP _{eq} Papa-fumo (ng g ⁻¹)	BaP _{eq} Pé-de-galinha
Benzo(a)pireno	14,9	25,2	1	14,9	25,2
Dibenzeno(ah)antraceno + Indeno(123cd)pireno ^a	1,0	0,8			
Dibenzeno(ah)antraceno	a	a	0,1	0,10	0,08
Benz(a)antraceno	ND	1,6	0,1	--	0,16
Benzo(b)fluoranteno	1,3	1,7	0,1	0,13	0,47
Benzo(k)fluoranteno	1,3	4,7	0,1	0,13	0,47
Indeno(123cd)pireno	a	a	0,1	0,10	0,08
Criseno	12,3	13,3	0,01	0,123	0,133
Naftaleno	<0,09	4,9	0,01	<0,009	0,049
TOTAL como Dibenzo(ah)antraceno	30,9	55,2		15,4	26,6
TOTAL como Indeno(123cd)pireno	30,9	55,2		15,4	26,6

^a Não foi possível determinar separadamente as concentrações de dibenzo(ah)antraceno e Indeno(123cd)pireno. Só foi possível determinar a soma destes dois HPAs. Para o cálculo de BaP_{eq}, a soma da concentração foi atribuída inteiramente ou a dibenzo(ah)antraceno, ou a Indeno(123cd)pireno, sendo a concentração do outro considerada zero. Como os TEFs orais deste dois HPAs são iguais, não importa a distribuição dos dois em relação à sua soma, pois gera o mesmo BaP_{eq}.

ND = não detectado

ANEXO P - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para moluscos comestíveis *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Ilha da Maré

HPA	Concentração em Papa-fumo (ng g ⁻¹)	TEF oral	BaP _{eq} Papa-fumo (ng g ⁻¹)
Benzo(a)pireno	10,90	1	10,90
Dibenzeno(ah)antraceno + Indeno(123cd)pireno ^a	13,40		
Dibenzeno(ah)antraceno	a	0,1	1,34
Benz(a)antraceno	4,10	0,1	0,41
Benzo(b)fluoranteno	1,05	0,1	0,105
Benzo(k)fluoranteno	1,05	0,1	0,105
Indeno(123cd)pireno	a	0,1	1,34
Criseno	0,70	0,01	0,0070
Naftaleno	0,09	0,01	0,0009
TOTAL como Dibenzeno(ah)antraceno	31,29		12,87
TOTAL como Indeno(123cd)pireno	31,29		12,87

^a Não foi possível determinar separadamente as concentrações de dibenzo(ah)antraceno e Indeno(123cd)pireno. Só foi possível determinar a soma destes dois HPAs. Para o cálculo de BaP_{eq}, a soma da concentração foi atribuída inteiramente ou a dibenzo(ah)antraceno, ou a Indeno(123cd)pireno, sendo a concentração do outro considerada zero. Como os TEFs orais deste dois HPAs são iguais, não importa a distribuição dos dois em relação à sua soma, pois gera o mesmo BaP_{eq}.

ANEXO Q - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para moluscos comestíveis *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Madre de Deus

HPA	Concentração em Papa-fumo (ng g ⁻¹)	TEF oral	BaP _{eq} Papa-fumo (ng g ⁻¹)
Benzo(a)pireno	<0,07	1	0,07
Dibenzeno(ah)antraceno + Indeno(123cd)pireno ^a	<0,14		
Dibenzeno(ah)antraceno	a	0,1	0,014
Benz(a)antraceno	<0,04	0,1	0,004
Benzo(b)fluoranteno	10,4	0,1	1,04
Benzo(k)fluoranteno	10,4	0,1	1,04
Indeno(123cd)pireno	a	0,1	0,014
Criseno	5,4	0,01	0,054
Naftaleno	2,5	0,01	0,025
TOTAL como Dibenzo(ah)antraceno	18,69		2,25
TOTAL como Indeno(123cd)pireno	18,69		2,25

^a Não foi possível determinar separadamente as concentrações de dibenzo(ah)antraceno e Indeno(123cd)pireno. Só foi possível determinar a soma destes dois HPAs. Para o cálculo de BaP_{eq}, a soma da concentração foi atribuída inteiramente ou a dibenzo(ah)antraceno, ou a Indeno(123cd)pireno, sendo a concentração do outro considerada zero. Como os TEFs orais deste dois HPAs são iguais, não importa a distribuição dos dois em relação à sua soma, pois gera o mesmo BaP_{eq}.

ANEXO R - Benzo(a)pireno equivalentes (BaP_{eq}) para moluscos comestíveis *Anomalocardia brasiliana* (papa-fumo) utilizados na avaliação probabilística Monte Carlo para Saubara

HPA	Concentração em Papa-fumo (ng g ⁻¹)	TEF oral	BaP _{eq} Papa-fumo (ng g ⁻¹)
Benzo(a)pireno	ND	1	--
Dibenzeno(ah)antraceno + Indeno(123cd)pireno ^a	ND		--
Dibenzeno(ah)antraceno	a	0,1	--
Benz(a)antraceno	0,11	0,1	0,011
Benzo(b)fluoranteno	ND	0,1	--
Benzo(k)fluoranteno	ND	0,1	--
Indeno(123cd)pireno	ND	0,1	--
Criseno	0,48	0,01	0,0048
Naftaleno	0,52	0,01	0,0052
TOTAL como Dibenzo(ah)antraceno	1,11		0,021
TOTAL como Indeno(123cd)pireno	1,11		0,021

^a Não foi possível determinar separadamente as concentrações de dibenzo(ah)antraceno e Indeno(123cd)pireno. Só foi possível determinar a soma destes dois HPAs. Para o cálculo de BaP_{eq}, a soma da concentração foi atribuída inteiramente ou a dibenzo(ah)antraceno, ou a Indeno(123cd)pireno, sendo a concentração do outro considerada zero. Como os TEFs orais deste dois HPAs são iguais, não importa a distribuição dos dois em relação à sua soma, pois gera o mesmo BaP_{eq}.

ND = não detectado