



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



EILEEN ROCÍO NIÑO ZAMBRANO

**ORIGEM E ACÚMULO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS**

TESE DE DOUTORADO

Salvador-Bahia

2022

EILEEN ROCÍO NIÑO ZAMBRANO

**ORIGEM E ACÚMULO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora:

Prof.^a Dra. Gisele Olímpio da Rocha

Coorientadora:

Prof.^a Dra. Maria Elisabete Machado

Salvador-Bahia

2022

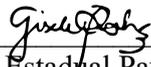


TERMO DE APROVAÇÃO

EILEEN ROCIO NIÑO ZAMBRANO

ORIGEM E ACUMULO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra Gisele Olímpio da Rocha 
Doutorado em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente

MARIA ELISABETE MACHADO
Data: 12/04/2023 21:47:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Maria Elisabete Machado
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente

PEDRO AFONSO DE PAULA PEREIRA
Data: 13/04/2023 11:04:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vania Palmeira Campos
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia



Documento assinado digitalmente

RENATO DA SILVA CARREIRA
Data: 12/04/2023 21:57:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro



Documento assinado digitalmente

Juliana Leonel
Data: 13/04/2023 17:09:04-0300
CPF: ***.760.150-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Profa. Dra. Juliana Leonel
Doutorado em Oceanografia Química e Geológica, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Santa Catarina

Salvador, 14 de dezembro de 2022.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

N737 Niño Zambrano, Eileen Rocío

Origem e acúmulo de compostos policíclicos aromáticos em sedimentos da Baía de Todos os Santos/ Eileen Rocío Niño Zambrano. – Salvador, 2022.

182 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Gisele Olímpio da Rocha
Coorientadora: Prof^a. Dr^a Maria Elisabete Machado

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2022.

1. Compostos orgânicos. 2. Sedimentos Marinhos. 3. Espectrometria de massas. I. Rocha, Gisele Olímpio da. II. Machado, Maria Elisabete. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 543.42

Dedico esta tesis con mucho amor a todos los que creyeron e hicieron este trabajo posible. Especialmente a mi hermana Mauren, mi realidad brilla por tu luz.

Dedico esta tese com muito amor a todos os que acreditaram e tornaram possível este trabalho. Especialmente minha irmã Mauren, minha realidade brilha pela tua luz.

***“Cuando haces las cosas con amor,
quedan bien hechas”***

Esperanza Zambrano

AGRADECIMENTOS

Esta foi a primeira página escrita no trabalho, pois graças ao apoio de várias pessoas e instituições foi possível sua realização.

Agradeço à Energia Cósmica Criadora, por me permitir ser luz para aprender a amar e explorar esse mundo.

A meu parceiro de vida Cristian, por me ensinar tanto, me apoiar incondicionalmente.

A meus pais Esperanza Zambrano, Milton Niño Botía, meus irmãos Milton, Miguel, Mauren, Jesus, meus sobrinhos, especialmente ao Nicolas e Maria Paula.

A minha orientadora Professora Dra. Gisele Olímpio da Rocha por ter confiado, acreditado e aceitado trabalhar comigo. Principalmente pela amizade, paciência e dedicação mesmo em situações difíceis. Muito obrigada, viu.

A minha co-orientadora Professora Dra. Maria Elisabete Machado, quem me acolheu, quem me ajudou, quem me apoiou, eu te agradeço de coração.

Ao Professor Jailson, gratidão é tudo que sinto por poder trabalhar ao lado de uma pessoa inspiradora como o senhor.

A Professora Dra. Vanessa Hatje pela confiança e ajuda.

Ao Madson pela parceria, ajuda, contribuição, guia e ensinamentos, muito obrigada.

Ao Pedro pela ajuda, confiança e carinho, muito obrigada.

Ao Fábio pela ajuda e companheirismo, muito obrigada.

Aos colegas do CIENAM, pela colaboração, paciência, ensinamentos e apoio.

A meus amigos de vida Paola, Leidi, Diego Vendramini, Luana, Benjamin, Elizabeth e Mirsha. Gracias.

Ao Governo do Brasil por permitir a uma colombiana cursar um doutorado de qualidade no Brasil, algo que seria impossível para mim em meu país.

Especialmente, a CAPES, pelo auxílio financeiro, fundamental para realizar o doutorado, por investir em mim durante este período, inclusive durante a pandemia. Muito muito obrigada de coração.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na execução desta pesquisa.

A Universidade Federal da Bahia, pelo ensino público, gratuito e de alta qualidade.

A todas e cada uma das pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a conclusão desta etapa. Graças a todo incentivo que recebi durante estes anos que foi possível alcançar meus objetivos.

RESUMO

A distribuição vertical de poluentes em sedimentos marinhos preserva e atua como um reservatório de dados quantitativos sobre emissões antropogênicas ocorridas. Os compostos policíclicos aromáticos (PAC) incluem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) convencionais, além dos seus derivados nitrados (NHPA), oxigenados (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH), considerados não convencionais, são poluentes ambientais ubíquos, muitos deles com propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Estudos de PAC não convencionais em sedimentos na Baía de Todos os Santos (BTS) são escassos, apesar de que vários deles têm mostrado maior toxicidade do que seus HPA precursores. Além disso, não há um estudo completo sobre a distribuição temporal dos impactos antropogênicos a partir de registros sedimentares de PAC na BTS. Sendo que a BTS é de significativo interesse devido a sua importância socioeconômica e cultural para o Brasil. Este trabalho objetivou avaliar a distribuição vertical de impactos antropogênicos através da concentração de HPA, NHPA, OHPA e PASH e suas possíveis origens em um contexto histórico temporal em quatro testemunhos de sedimentos coletados nas regiões norte, nordeste e oeste da BTS. No total, 51 compostos foram extraídos empregando um procedimento de extração sólido-líquido em microescala e a determinação desses compostos foi realizada empregando cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). O método foi validado e aplicado a testemunhos coletados próximo à Foz do rio Paraguaçu, ao Porto de TEMADRE, ao Porto de Aratu e à refinaria RLAM. A partir dos resultados, foi possível verificar mudanças quantitativas dos grupos químicos analisados nos testemunhos ao longo do tempo e relacioná-las às atividades antrópicas desenvolvidas na região. As concentrações totais de HPA e PASH foram maiores para o testemunho coletado próximo ao Porto de Aratu, por sua vez os NHPA foram abundantes no testemunho coletado na Foz do rio Paraguaçu e os OHPA predominaram no testemunho coletado na área da refinaria RLAM. A estimativa da idade dos testemunhos foi calculada através das taxas de sedimentação de outros testemunhos coletados próximos. Em geral, foi possível observar um aumento nas concentrações dos PAC ao longo das décadas nos quatro testemunhos, sendo significativo a meados do século XX. Esse período coincide com o crescimento das atividades industriais, urbanas e aumento da população promovidas pela descoberta e exploração de petróleo. Foi possível observar variações temporais de HPA leves (fontes petrogênicas) e HPA pesados (fontes pirogênicas). Os resultados deste trabalho fornecem uma visão sobre as entradas históricas de HPA, NHPA, OHPA e PASH nos testemunhos impactados por diferentes fontes antrópicas. Os perfis desses compostos geralmente acompanham o desenvolvimento histórico da BTS. Diferenças nas concentrações e composições dos HPA, juntamente com a presença dos seus derivados NHPA, OHPA e PASH nos quatro testemunhos sedimentares, indicaram as diferentes intensidades de entrada de fontes antropogênicas. Foi possível observar uma tendência para a diminuição no teor HPA a finais do século XX e inícios do século XXI para o testemunho do Porto de Aratu e da refinaria, no entanto nesse período as concentrações de PASH mostraram valores máximos.

Palavras-chave: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados, Heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos, contaminação ambiental, testemunhos de sedimentos, Baía de Todos os Santos.

ABSTRACT

The vertical distribution of pollutants in marine sediments preserves and acts as a reservoir of quantitative data on anthropogenic emissions that have occurred. Polycyclic aromatic compounds (PAC) include conventional polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA), in addition to their nitrated (NHPA), oxygenated (OHPA) and heterocyclic polycyclic aromatic sulfur (PASH) derivatives, considered unconventional are ubiquitous in the environment, many of them have toxic, mutagenic and carcinogenic properties. Studies of unconventional PAC in sediments in Todos os Santos Bay (TSB) are scarce, although several of them have shown greater toxicity than their HPA precursors. In addition, there is no complete study on the temporal distribution of anthropogenic impacts from PACs sedimentary records in the TSB. The TSB is of significant interest due to its socioeconomic and cultural importance to Brazil. This thesis evaluates the occurrence and possible origins of PAH, NPAH, OPAH and PASH in a temporal historical context in four sediment cores from the northern region of the Todos os Santos Bay (Brazil). This work aimed to evaluate the vertical distribution of anthropogenic impacts through the concentration of PAH, NPAH, OPAH and PASH and their possible origins in a temporal historical context in four sediment cores collected in the north, northeast and west regions of the BTS. In total, 51 compounds were extracted using a microscale solid-liquid extraction procedure and the determination of these compounds was performed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method was validated and applied to cores collected near the mouth of the Paraguaçu River, the Port of TEMADRE, the Port of Aratu and the RLAM refinery. From the results, it was possible to verify quantitative changes of the chemical groups analyzed in the cores over time and to relate them to the anthropic activities developed in the region. The highest total concentration of PAH and PASH were for the core collected near the Port of Aratu, in turn, NHPA were higher in the core collected at the mouth of the Paraguaçu River and OHPA were more abundant in the core collected of the RLAM refinery area. The age estimation of the cores was calculated through the sedimentation rate of other cores collected nearby. In general, it was possible to observe an increase in the PAH concentrations and its derivatives over the years at four cores, being significant in the mid-20th century. This period in accordance with the growth TBS's industrialization, urbanization and population increase was promoted by the discovery and petroleum exploration. Temporal variations were observed for low molecular weight PAH (petrogenic sources) and high molecular weight PAH (pyrogenic sources), mainly for the Aratu Port core, because was evident a change from petrogenic PAH in older sediments to a greater abundance of pyrogenic PAH in modern samples. The results of this work provide an insight into the historical inputs of PAH, NPAH, OPAH and PASH at cores impacted by different anthropic sources. The profiles of these pollutants have generally followed the historical development of BTS. Differences in the PAH concentrations and compositions, together with the presence of their derivatives NHPA, OHPA and PASH in the four sediment cores, indicated the different input intensities from anthropogenic sources. At the end of the 20th century and the beginning of the 21st century, despite a decreasing trend for PAH concentrations on Aratu Port and the refinery's cores, PASH concentrations showed maximum values in that time period.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons, polycyclic aromatic sulfur heterocycles, pollution environmental, sediment cores, Todos os Santos Bay.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1**– Principais fontes antrópicas dos HPA e derivados que entram no ambiente marinho. Modificado de MAUAD (2010). 8
- Figura 2**– Etapas do procedimento de microextração assistida por ultrassom empregada para as amostras de sedimento e análise. 39
- Figura 3**– Localização dos testemunhos (CO1, CO3, CO4 e CO5) na Baía de Todos os Santos, Bahia. EIN: Estaleiro enseada indústria naval, CSRP: Estaleiro de São Roque do Paraguaçu, RLAM: Refinaria Landulfo Alves, e TEMADRE: Terminal Madre de Deus. 46
- Figura 4**– Concentrações totais dos PAC em testemunhos de sedimentos da BTS. LMW: somatório dos HPA de 2-3 anéis, HMW: somatório dos HPA de 4-7 anéis, Σ HPA: somatório dos 19 HPA, Σ NHPA: somatório dos NHPA, Σ OHPA: somatório dos OHPA e Σ PASH: somatório dos PASH. 60
- Figura 5**– Classificação da contaminação por HPA nos sedimentos dos testemunhos CO1 (Foz do rio Paraguaçu), CO3 (TEMADRE), CO4 (Porto Aratu) e CO5 (RLAM) segundo os níveis reportados por Baumard *et al.*, (1998). As linhas tracejadas correspondem aos níveis: baixo (0–100 ng g⁻¹), moderado (100–1000 ng g⁻¹) e alto (1000–5000 ng g⁻¹). 64
- Figura 6**– Concentrações totais dos HPA analisados, mostrando as porcentagens de LMW (soma dos HPA de 2-3 anéis) e HMW (soma dos HPA de 4-7 anéis) nos testemunhos CO1, CO3, CO4 e CO5 da BTS. 65
- Figura 7**– Perfis verticais da Σ 19HPA (soma dos 19 HPA), LMW (soma dos HPA de 2-3 anéis) e HMW (soma dos HPA de 4-7 anéis), nos testemunhos: **A)** CO1, **B)** CO3, **C)** CO4 e **D)** CO5 da BTS. Lado direito está a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS. 67
- Figura 8**– Perfis dos HPA em sedimento do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno. 70
- Figura 9**– Perfis dos HPA analisados em sedimento do testemunho CO3 (TEMADRE), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno. 72
- Figura 10**– Perfis dos HPA analisados em sedimento do testemunho CO4 (Porto de Aratu), indicando os períodos industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP:

	benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; D) IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno.....	74
Figura 11	– Perfis dos HPA avaliados em sedimento do testemunho CO5 (RLAM), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: A) Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; B) Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; C) BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; D) IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno.	76
Figura 12	– Perfil das concentrações de 5-Nitroacenafteno (5-NAce) nos sedimentos do testemunho CO1 coletado na foz do rio Paraguaçu. No lado direito mostra a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.....	79
Figura 13	– Perfil da 9,10 Antraquinona (9,10-AQ) dos sedimentos do testemunho CO3 coletado na área do porto TEMADRE. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.....	81
Figura 14	– Perfis do 1-nitronaftaleno (1-NNap), 9,10-antraquinona (9,10-AQ) e dibenzotiofeno (DBT) nos sedimentos do testemunho CO4 coletado na área do Porto de Aratu. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando o período industrial (> 1940) na BTS.	84
Figura 15	– Perfis do 1-nitronaftaleno (1-NNap), 9,10-antraquinona (9,10-AQ) e dibenzotiofeno (DBT) nos sedimentos do testemunho CO5 coletado na área da RLAM. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.....	87
Figura 16	– Distribuições verticais das razões de diagnóstico para CO1 (A), CO3 (B), CO4 (C) e CO5 (D). Linha tracejada: valores limites. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial. LMW: soma HPA 2-3 anéis; HMW: soma HPA 4-7 anéis; Ant: Antraceno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; 9,10-AQ: 9,10- Antraquinona.	93
Figura 17	– Pesos dos componentes principais do PCA com base nos dados de HPA e derivados normalizados e padronizados dos testemunhos CO1–Foz do rio Paraguaçu (●), TEMADRE–CO3 (X), Porto de Aratu–CO4 (▲) e Refinaria RLAM–CO5 (■) da BTS. Como auxílio visual foram usadas elipses para agrupar algumas amostras em cada testemunho. O <i>Biplot</i> são projeções dos eixos originais (variáveis).....	110
Figura 18	– Perfis das concentrações totais de HPA. Incluindo a linha do tempo das principais fontes antrópicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavalo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval.....	111
Figura 19	– Perfis das concentrações totais de NHPA e a linha do tempo das principais fontes antrópicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavalo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval.....	112

- Figura 20**– Perfis das concentrações totais 9,10-AQ. e a linha do tempo das principais fontes antrópicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavallo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval..... 112
- Figura 21**– Perfis das concentrações totais de PASH. Incluindo a linha do tempo das principais fontes antrópicas de contaminação para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavallo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval..... 113
- Figura 22**– Avaliação da toxicidade da mistura de HPA ($\sum RQ_{mistura}$) em sedimentos dos testemunhos CO1, CO3, CO4 e CO5 na BTS. Livre de toxicidade: $\sum RQ_{mistura} = 0$; toxicidade moderada: $1 \leq \sum RQ_{mistura} < 800$; alto risco de toxicidade: $\sum RQ_{mistura} \geq 800$. Os limites em 800 são indicados pela linha tracejada..... 130
- Figura 23**– Histograma de frequência para toxicidade equivalente do benzo[a]pireno (TEQ^{carc}) calculados para BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IndP e DBahA. 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos HPA incluindo os 16 considerados prioritários (*) pela US EPA.	9
Tabela 2 – Principais razões de diagnóstico empregadas para avaliar fontes antrópicas no ambiente	12
Tabela 3 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais NHPA.....	15
Tabela 4 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais OHPA.....	22
Tabela 5 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais PASH.....	25
Tabela 6 –Classificação da toxicidade de HPA e alguns derivados de HPA pelo IARC, US EPA e fator de equivalência tóxica (TEF). Valores-diretrizes para toxicidade dos HPA em sedimentos marinhos adotados pela NOAA, Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) e CONAMA.	28
Tabela 7 – Íons selecionados e tempo de retenção (TR) usados para quantificar de PASH.....	40
Tabela 8 – Íons selecionados e tempo de retenção (TR) usados para quantificar de HPA, NHPA e OHPA.....	41
Tabela 9 – Níveis de concentrações adicionadas nas amostras para determinar a porcentagem de recuperação como uma aproximação à exatidão.	45
Tabela 10 – Detalhes dos testemunhos coletados na Baía de Todos os Santos.....	46
Tabela 11 – Marcadores usados e sua interpretação de valores reportados para identificar diferentes fontes de HPA e derivados.....	47
Tabela 12 – Taxas de sedimentação de testemunhos sedimentares da BTS reportado por Andrade (2017).....	50
Tabela 13 – Avaliação dos efeitos de Matriz (% EM) baseada na resposta do GC/MS de soluções preparadas no extrato da matriz e em solvente para HPA, NHPA e OHPA.....	52
Tabela 14 – Parâmetros de mérito e níveis de concentrações adicionadas nas amostras para determinar a porcentagem de recuperação como uma aproximação à exatidão.....	54
Tabela 15 – Avaliação da exatidão do método usando material de referência sedimentar certificado (SRM 1941b da NIST). Os valores de recuperação para cada composto são dados como a média ± desvio padrão relativo.....	58
Tabela 16 – Tempo de deposição estimado para os quatro testemunhos analisados nas diferentes profundidades.....	59
Tabela 17 –Comparação das concentrações totais de HPA e derivados obtidos neste estudo com outros sedimentos coletados no mundo. Os valores estão na forma de faixa de concentração e (valor médio).....	62
Tabela 18 – Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu) correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS.....	78
Tabela 19 – Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) nos sedimentos do	

testemunho CO3 coletado na área do porto TEMADRE correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS.....	80
Tabela 20 – Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO4 coletado na área do Porto de Aratu correspondentes ao período industrial da BTS.....	83
Tabela 21 – Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO5 coletado na área da RLAM correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS.....	86
Tabela 22 – Contribuição relativa do perileno (%) para o total dos HPA de 5 anéis.....	90
Tabela 23 – Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$).....	96
Tabela 24 – Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO3 (TEMADRE). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$).....	99
Tabela 25 – Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO4 (Porto de Aratu). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$).....	102
Tabela 26 – Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO5 (RLAM). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$).....	105
Tabela 27 – Resultados da análise de componentes principais (PCA): análise da matriz de correlação.....	107
Tabela 28 – Percentual relativo de amostras entre intervalos das diretrizes de qualidade dos sedimentos para a BTS, Bahia.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1,2-NQ	1,2-Naftoquinona
1,4-BQ	1,4 benzoquinona
1,4-NQ	1,4-Naftoquinona
1-m-4-NNap	1-Metil-4-nitronaftaleno
1-m-5-NNap	1-Metil-5-nitronaftaleno
1-m-6-NNap	1-Metil-6-nitronaftaleno
1-NNap	1-Nitronaftaleno
1-NPyr	1-Nitropireno
2,1-BNT	Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno
2-m-4-NNap	2-Metil-4-nitronaftaleno
2-NBA	2-Nitrobenzantrona
2-NBP	2-Nitrobifenil
2-NFlu	2-Nitrofluoreno
2-NNap	2-Nitronaftaleno
3-MBT	3-metilbenzotiofeno
3-NBA	3-Nitrobenzantrona
3-NBP	3-Nitrobifenil
3-NPhe	3-Nitrofenantreno
4,6-DEDBT	4,6-dietildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimethildibenzotiofeno
4-MDBT	4-methildibenzotiofeno
4-NBP	4-Nitrobifenil
5-NAce	5-Nitroacenafteno
6-NBaPyr	6-Nitrobenzo[a]pireno
6-NCry	6-Nitrocriseno
9,10-AQ	9,10-Antraquinona
9,10-PQ	9,10-Fenantraquinona
9-Nant	9-Nitroantraceno
9-NPhe	9-Nitrofenantreno
Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno-d10
ACN	Acetronitrila
Acy	Acenaftileno
Ant	Antraceno
ASE	Extração acelerada por solvente
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
Ben	Benzantrona
BeP	Benzo[e]pireno
BghiP	Benzo[ghi]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
BT	Benzotiofeno
BTS	Baía de Todos os Santos
CCME	Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente
Chr	Criseno

Chr-d12	Criseno-d12
CIA	Complexo Industrial de Aratu
CIC	Complexo Industrial de Camaçari
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cor	Coroneno
CSRP	Estaleiro de São Roque do Paraguaçu
DBahA	Dibenzo[a,h]antraceno
DBT	Dibenzotiofeno
DCM	Diclorometano
EIN	Estaleiro enseada indústria naval
EM	Efeitos da matriz
ERL	Efeitos de faixa baixa
ERM	Efeitos de intervalo médio
FAFEN	Fábrica de fertilizante nitrogenados
Flt	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
Flu-d10	Fluoreno-d10
GC/NICI-MS	Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas na ionização química íon negativo
GC/NICI-MS/MS	Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massa em tandem na ionização química íon negativo
GC-EI-SRM	Cromatografia a gás acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo na ionização por elétrons com monitoramento de reações selecionadas
GC-MS	Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas
GC-MS/MS	Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massa em tandem
GCxGC/ToF-MS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplado com detector espectrométrico de massas por tempo de voo
HMW	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alta massa molar
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	Cromatografia a líquido de alta eficiência
HPLC-CLD	HPLC com detecção por quimiluminescência
HPLC-EDC	HPLC com detecção por eletroquímica
HPLC-FLD	HPLC com detector de fluorescência
HPLC-UV	HPLC com detecção por luz ultravioleta
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
IndP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
ISQG	Orientação Interina de Qualidade de sedimento
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LC	Cromatografia líquida
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à Espectrometria de Massas
LD	Limite de detecção
LMW	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de baixa massa molar
Log Kow	Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água
LQ	Limite de quantificação
m/z	Relação massa/carga de um íon gerado em um equipamento de espectrometria de massas
MAE	Sistema de extração assistida por microondas
MeOH	Metanol
N1	Limite abaixo do qual a baixa probabilidade de efeitos adversos
N2	Limite onde valores acima induzem a maior probabilidade de efeitos adversos a biota
Nap	Naftaleno

NHPA	Derivados nitrados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
NOAA	Administração Oceânica e atmosférica dos Estados Unidos
OHPA	Derivados oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PAC	Compostos policíclicos aromáticos
PASH	Heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos
PC	Pedra Cavalo
PCA	Análise de componentes principais
PEL	Nível de efeito provável
Per	Perileno
Per-d12	Perileno-d12
PFE	Extração com fluido pressurizado
Phe	Fenatreno
Phe-d10	Fenantreno-d10
PTFE	Politetrafluoretileno
Pyr	Pireno
Pyr-d10	Pireno-d10
QA/QC	Atividades para garantir a qualidade nos processos/atividades para garantir a qualidade dos produtos/sistemas
RLAM	Refinaria Landulfo Alves
RQ	Quociente de risco
RSD	Desvio padrão relativo
Σ_{16} HPA	Somatório dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritário
Σ_{19} HPA	Somatório dos 19 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados
Σ_{19} NHPA	Somatório dos 19 nitro-HPA
Σ_6 OPAHs	Somatório dos 6 oxi-HPA analisados
Σ_7 PASH	Somatório dos 7 heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos analisados
SPE	Extração em fase sólida
TEF	Fator de equivalência tóxica
TEL	Nível de efeito limiar
TEMADRE	Terminal Madre de Deus
US EPA	Agência da Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USE	Extração por ultrassom

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVO GERAL	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E DERIVADOS EM SEDIMENTOS	5
3.1.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	8
3.1.2	Derivados nitrados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	13
3.1.3	Derivados oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	19
3.1.4	Compostos heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos	23
3.2	TOXICIDADE E DIRETRIZES DE QUALIDADE DOS PAC NOS SEDIMENTOS	26
3.3	ESTRATÉGIAS DE QUANTIFICAÇÃO DE PAC	31
3.4	ÁREA DE ESTUDO	34
3.4.1	Características fisiográficas da BTS	34
3.4.2	Histórico de atividades antropogênicas na BTS	35
4	MATERIALES E MÉTODOS	37
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	37
4.2	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM MICROESCALA	38
4.3	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	40
4.4	GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE (QA/QC)	42
4.5	VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO	42
4.6	AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO	45
4.7	ANALISES DOS DADOS	47
4.7.1	Interpretação das concentrações através de razões de diagnóstico	47
4.7.2	Análises estatísticas	47
4.8	ESTIMATIVA DA IDADE NOS TESTEMUNHOS	49
4.9	VALORES-GUIAS DA QUALIDADE DO SEDIMENTO E RISCO ECOLÓGICO	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1	VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE PAC EM SEDIMENTOS	52
5.2	ESTIMATIVA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS	58
5.3	CONCENTRAÇÕES DOS PAC NA BTS	59
5.3.1	HPA	60
5.3.2	Compostos derivados dos HPA	77
5.4	FONTES DOS COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	88
5.4.1	Avaliação das fontes usando o Perileno	88
5.4.2	Avaliação das fontes usando as razões de diagnóstico	91
5.4.3	Avaliação das fontes usando análise estatística	95
5.5	HISTÓRICO DE DEPOSIÇÃO: ENCAIXANDO AS PEÇAS DO QUEBRA-CABEÇA	111
6	DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS	126
6.1	Avaliação da qualidade do sedimento usando limites de qualidade ambiental	126
6.2	Avaliação do Risco Carcinogênico	129
7	CONCLUSÕES	132
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
	ANEXOS	153

1 INTRODUÇÃO

De uma maneira geral, os ambientes marinhos, estuarinos e costeiros recebem uma entrada substancial de diferentes tipos de compostos devido à sua proximidade com regiões habitadas pela população humana (PREMNATH *et al.*, 2021). Entre eles, destacam-se contaminantes como os dezesseis hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) convencionais, que incluem vários compostos potencialmente carcinogênicos e mutagênicos para humanos, além de causar efeitos tóxicos no ecossistema (IARC, 2015; MENG *et al.*, 2019). Embora os HPA convencionais vêm sendo amplamente estudados como poluentes prioritários, outros HPA e seus derivados nitrados (NHPA) e oxigenados de HPA (OHPA) também presentes nas misturas complexas, têm mostrado maior ecotoxicidade (CHÂTEL *et al.*, 2014; ABBAS *et al.*, 2018). Outros compostos, como os heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) apesar de ainda pouco estudados, são considerados bons marcadores de fonte petrogênica e também apresentam efeitos carcinogênicos e mutagênicos (ZHANG *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021b). Considerando que os derivados dos HPA ainda não são considerados na maior parte dos trabalhos, pouco se conhece sobre a emissão e/ou formação dos NHPA, OHPA e PASH no ambiente, e seus efeitos nocivos ao ambiente, biota e seres vivos.

A maior parte da carga de HPA e seus derivados no ambiente geralmente está ligada à atividade antropogênica, e é derivada da combustão de matéria orgânica fóssil e recente, como a combustão de carvão e madeira, combustão de petróleo e óleo diesel, bem como proveniente de derramamento de combustíveis fósseis, esgoto urbano e descargas de processos industriais, entre outros (CHENG *et al.*, 2019; CHIBWE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2018). No caso dos NHPA e OHPA, esses compostos podem ser emitidos diretamente das mesmas fontes dos HPA ou podem ser formados por oxidação secundária a partir dos HPA (YAN *et al.*, 2020). Embora existam poucas informações sobre o mecanismo de formação de PASH, a literatura tem reportado os compostos particularmente típicos de fontes petrogênicas (KRZYSZCZAK e CZECH, 2021; ZHANG *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021b).

No meio aquático, os HPA e derivados tendem a ser absorvidos no material particulado em suspensão e depositados nos sedimentos devido à sua natureza

hidrofóbica (THIENPONT *et al.*, 2017). Portanto, uma vez emitidos ou lançados no ambiente, esses compostos tendem a ser transportados para o sedimento. Desse modo, o sedimento atua como um reservatório a longo prazo, através da sedimentação contínua. Esses depósitos podem mostrar os efeitos da emissão antrópica para o meio ambiente ao longo do tempo. Consequentemente, os sedimentos podem registrar o aumento ou diminuição da poluição em uma determinada região (SANTOS *et al.*, 2018). A determinação dos compostos aromáticos policíclicos em diferentes profundidades no sedimento e identificação das suas fontes é essencial para traçar o histórico da introdução desses compostos no ambiente marinho, devido que existem numerosas fontes potenciais dos HPA e seus derivados. Pesquisas nos testemunhos marinhos são fontes fundamentais de informação sobre a história do ambiente deposicional, sobre as mudanças ambientais, avaliação e controle da poluição, entre outros.

A Baía de Todos os Santos (BTS) é de significativo interesse devido à sua importância socioeconômica e cultural para o Brasil. No entanto, existe um número significativamente maior de estudos sobre HPA em sedimentos superficiais (DE ALMEIDA *et al.*, 2018; DE SOUZA *et al.* 2017; EÇA *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2017; SOLA *et al.*, 2022; VENTURINI e TOMMASI, 2004), quando comparados com os trabalhos de HPA em testemunhos (COSTA *et al.*, 2016; WAGENER *et al.*, 2010). Entre os estudos em sedimentos superficiais, SANTOS *et al.*, (2018) reportaram concentrações de HPA, NHPA e OHPA nos sedimentos do rio Paraguaçu na região do Município de Cachoeira da BTS e constaram que esses compostos estiveram presentes nos sedimentos devido a ações antrópicas, como as emissões diretas, tanto de fontes de combustão como de transformações atmosféricas, de deposição atmosférica, além da drenagem urbana. Bahia *et al.* (2021) recentemente reportaram a presença de PASH em quatro pontos da BTS e altas concentrações de dibenzotiofeno e benzotiofeno foram reportadas em locais sob influência petroquímica.

A identificação das fontes de HPA em sedimentos pode ser complexa, pois esse compartimento recebe inúmeros compostos orgânicos provenientes das mais diversas fontes, antrópicas ou naturais (HATJE e ANDRADE, 2009). Além dos HPA torna-se necessário avaliar seus derivados com o intuito de prever com maior precisão as fontes dos poluentes.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a distribuição vertical de impactos antropogênicos através da concentração de HPA, NHPA, OHPA e PASH e suas possíveis origens em um contexto histórico temporal em quatro testemunhos de sedimentos coletados na BTS. Perfis de concentração de HPA e derivados foram usados como indicadores dos impactos das diversas atividades antrópicas ao longo do tempo. Para definir as entradas de HPA e seus derivados foram usadas as tendências nas concentrações, razões de diagnóstico e tratamentos estatísticos multivariados dos dados para identificar possíveis fontes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o acúmulo vertical de HPA, NHPA, OHPA e PASH e suas possíveis origens em um contexto histórico temporal em quatro testemunhos de sedimentos coletados na BTS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar os métodos de extração em microescala para determinar 51 compostos policíclicos aromáticos (HPA, NHPA, OHPA e PASH) em sedimento por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (GC-MS);
- Aplicar a metodologia validada para quantificar os compostos policíclicos aromáticos (PAC) em quatro testemunhos de sedimento coletados na região da BTS;
- Avaliar as possíveis fontes dos PAC (pirogênica, petrogênica, diagênica e biogênica) nos sedimentos através de razões de diagnóstico e análise estatística dos dados como ferramenta na interpretação dos aportes de PAC;
- Realizar uma reconstrução temporal do impacto antropogênico potencial a partir dos PAC detectados nos testemunhos de sedimentos coletados na BTS;
- Classificar os níveis de contaminação dos sedimentos segundo as diretrizes de qualidade orientadas pelas agências e/ou órgão de proteção ambiental.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E DERIVADOS EM SEDIMENTOS

Os sedimentos têm um papel relevante no ambiente aquático, pois atuam como um importante compartimento de armazenamento, transformação, transporte e posterior liberação de poluentes. Compostos orgânicos persistentes tóxicos de baixa solubilidade na coluna d'água tendem a se associar ao material particulado em suspensão e depositar-se nos sedimentos e, portanto, acumulados por longos períodos de tempo no ambiente (MALETIĆ *et al.*, 2019).

Os dezesseis hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) convencionais são um importante grupo de poluentes orgânicos persistentes, amplamente estudados devido a sua toxicidade, e bioacumulação no ambiente (IARC, 2010; IARC, 2015; IARC, 2021; WANG *et al.*, 2017a). Por outro lado, trabalhos recentes têm relatado a importância de estudos incluindo HPA não convencionais como os seus derivados nitrados (NHPA), oxigenados (OHPA) e os heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (para este trabalho denominados em inglês– PASH), os quais apresentam maior toxicidade que os HPA convencionais (ACHTEN e ANDERSSON, 2015; KRZYSZCZAK e CZECH, 2021; ZHANG *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021b). Além disso, esses compostos em alguns casos são bons marcadores de fontes antrópicas (MACHADO *et al.*, 2022).

Os HPA podem ser formados por processos naturais, no entanto, é amplamente conhecido que sua liberação se deve principalmente à ação antrópica. Dentre os derivados de HPA, os NHPA e OHPA podem ser liberados no ambiente pelas emissões diretas de fonte de combustão incompleta (fonte primária), assim como produtos das reações entre HPA e agentes oxidantes no ambiente (radical hidroxila, ozônio e óxidos de nitrogênio) (fonte secundária), especialmente na atmosfera (BANDOWE e MEUSEL, 2017). Os PASH estão presentes no petróleo e combustíveis fósseis, logo sua principal fonte é petrogênica. Entretanto, alguns PASH podem ser encontrados a partir da combustão incompleta combustíveis, ou seja, de fonte pirogênica (MANZANO *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021b).

Entretanto, existem poucas informações sobre o mecanismo de formação dos PASH (KRZYSZCZAK e CZECH, 2021).

O transporte dos HPA e derivados no meio ambiente pode ocorrer principalmente pelo transporte atmosférico e fluvial (Figura 1). Quanto ao transporte atmosférico, a maioria dos HPA são inicialmente originados pela combustão incompleta de materiais orgânicos (emissões veiculares, industriais, queima de biomassa, entre outros) e introduzidos à atmosfera na forma de aerossol atmosférico, posteriormente são transportados pelo ar, diluídos e modificados química e/ou fisicamente na atmosfera e finalmente são depositados em ambientes aquáticos por deposição seca e úmida (WU *et al.*, 2018). A transferência tanto de HPA quanto dos seus derivados do ambiente continental para o marinho pode ocorrer, subsequentemente, através da lixiviação dos solos, seguido do transporte fluvial (Figura 1). Esses compostos também podem alcançar o ambiente aquático por descarga de águas residuais industriais e/ou residenciais nos corpos d'água e transbordamentos combinados de esgoto e escoamento urbano (SYAFIUDDIN e BOOPATHY, 2021; WANG *et al.*, 2020).

Atividades de exploração de petróleo, bem como a exsudação natural em jazidas de petróleo, derramamentos acidentais de petróleo e seus derivados (origem petrogênica) podem ser uma fonte significativa de HPA e PASH em ambientes marinhos próximos a fontes pontuais como refinarias, ou outras indústrias do petróleo adjacentes às estradas e rotas de navegação (Figura 1) (HUANG *et al.*, 2014). Os PASH são conhecidos por serem um grupo importante de compostos organosulfurados do petróleo cru e extratos de sedimentos antigos (LI *et al.*, 2012). Um estudo realizado por Liang e colaboradores, indicaram que a maioria de organosulfurado em combustíveis diesel foram PASH (LIANG *et al.*, 2006). Portanto, PASH e seus derivados alquílicos podem ser introduzidos em sistemas aquáticos por meio de derramamentos de petróleo bruto ou escoamento de áreas tratadas com petróleo, como asfalto.

Uma vez liberados no ambiente, os HPA e derivados podem ser dissipados por vários processos, dentre os quais incluem: volatilização, reações atmosféricas, oxidação química, sorção e biodegradação. A degradação microbológica também é considerada um processo de mitigação de HPA e derivados, mas a estabilização por sorção em matrizes minerais e orgânicas no sedimento, bem como transformações abióticas também são importantes (MAUAD, 2010). Os HPA e derivados adsorvidos

no sedimento são considerados estabilizados pela associação físico-química com a matriz do sedimento e praticamente não sofrem alterações adicionais (MALETIĆ *et al.*, 2019). Esses compostos ligados aos sedimentos no meio aquático podem ser liberados para outras matrizes ambientais, incluindo a biota, passando a fazer parte da cadeia alimentar, com o potencial de se bioacumularem e/ou biomagnificarem, representando risco à biota e a saúde humana (Figura 1) (BAHIA *et al.*, 2021).

Identificar as fontes dos poluentes no sedimento pode ser um problema analítico muito complexo. Não só pelo número de fontes e processos físicos e químicos que os PAC convencionais e não convencionais no ambiente, mas também por causa da matriz da amostra altamente complexa, e os níveis de concentração baixíssimos (níveis de traço e ultra-traço). Ainda, esses compostos estão sujeitos a vários fatores de intemperismo, como evaporação e dissolução (física), biodegradação (biológica) e foto-oxidação (química), que influem na sua composição com o decorrer do tempo. Vários PAC têm sido usados como marcadores para a identificação de possíveis fontes poluentes no meio ambiente (HEGAZI e ANDERSSON, 2016). Portanto, seu padrão de ocorrência e distribuição em testemunhos de sedimento marinho pode fornecer informações importantes para comparação do impacto das atividades antrópicas em um sistema marinho.

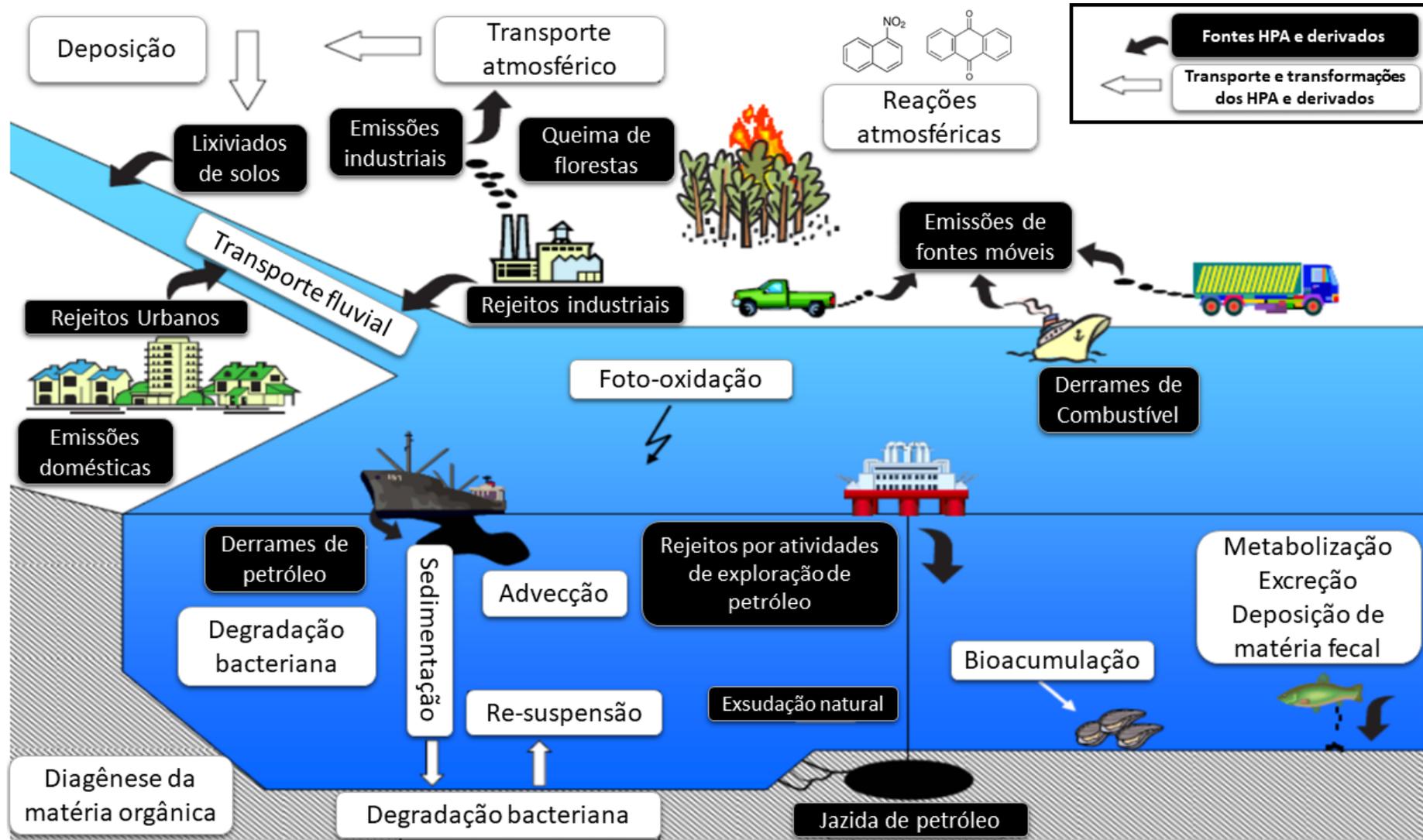


Figura 1– Principais fontes antrópicas dos HPA e derivados que entram no ambiente marinho. Modificado de MAUAD (2010).

3.1.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

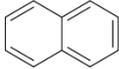
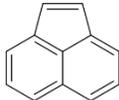
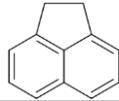
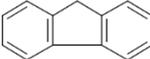
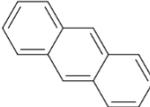
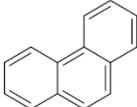
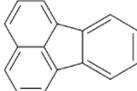
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são um grande grupo com centenas de compostos químicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas químicas e propriedades físico-químicas de alguns HPA, incluindo os 16 considerados poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 2003) e convencionalmente avaliados em estudos ambientais.

À temperatura ambiente todos os HPA são sólidos incolores, branco ou amarelo claro e apresentam comumente, altas temperaturas de fusão e ebulição, baixas pressão de vapor e solubilidade em água (Tabela 1).

Os HPA são moléculas apolares e hidrofóbicas. Suas propriedades físicas e químicas, tais como pressão de vapor, hidrofobicidade e solubilidade em água, variam com a massa molar. Comumente, os HPA com dois a três anéis aromáticos são considerados de baixa massa molar (em inglês, *low molecular weight* – LMW), e aqueles com quatro ou mais anéis são considerados de alta massa molar (do inglês, *high molecular weight* – HMW).

Em geral, a volatilidade dos HPA diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, os HPA de LMW são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor do que os HMW. O mesmo é observado com os valores da constante de Henry que diminui com o aumento da massa molar destas substâncias (Tabela 1).

Tabela 1 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos HPA incluindo os 16 considerados prioritários (*) pela US EPA.

Composto	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto fusão/ebulição ^a (°C)	Pressão vapor ^b (Pa 25°C)	Log Kow ^c	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Cte. Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
Naftaleno* Nap		128	81 / 218	11,14	3,4	31,7	49	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em humanos ao avaliar o potencial cancerígeno ^{a, b} . Tumores respiratórios benignos em ratos (altas doses) ^a .
Acenaftileno* Acy		152	93 / 280	3,87	4,07	-	114	Não carcinogênico para humanos ou animais ^a
Acenafteno* Ace		154	95 / 279	3,07	3,2	2,9	15	Não avaliada a carcinogenicidade em humanos ^a . Não mutagênico em teste AMES com <i>salmonella typhimurium</i> ^c .
Fluoreno* Flu		166	116 / 295	1,66	4,18	1,68	9,81	Não carcinogênico para humanos ^a
Antraceno* Ant		178	216,4 / 342	1,06*10 ⁻¹	4,5	0,0073	73	Não carcinogênico para humanos ^a
Fenantreno* Phe		178	100,5/ 340	8,6*10 ⁻⁴	4,52	1,29	4,29	Não carcinogênico para humanos ^a
Fluoranteno* Fit		202	108,8/ 375	8,61*10 ⁻⁴	5,20	0,26	1,96	Não carcinogênico para humanos ^a

Pireno* Pyr		202	150,4 / 393	$5,0 \cdot 10^{-5}$	5,18	0,135	1,1	Não carcinogênico para humanos ^a
Criseno* Chr		228	253,8 / 448	$4,0 \cdot 10^{-6}$	5,86	0,00179	0,53	Provável carcinogênico humano, carcinomas e linfoma maligno em roedores, respostas positivas em ensaios de mutação genética bacteriana e células de mamífero transformadas expostas em cultura ^{a, b} .
Benz[a] Antraceno* BaA		228	160,7 / 400	$5,43 \cdot 10^{-4}$	5,61	0,014	1,22	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em humanos. Em roedores expostos produz tumores. Além produz mutações em bactérias e células de mamíferos ^a .
Benzo[b] Fluoranteno* BbF		252	168,3 / 481	$5,0 \cdot 10^{-7}$	5,78	0,0015	0,051	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em humanos. Em roedores expostos produz tumores.
Benzo[k] Fluoranteno* BkF		252	215,7 / 480	$5,2 \cdot 10^{-8}$	6,11	0,0008	0,044	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em humanos. Em roedores expostos produz tumores e é mutagênico em bactérias ^a .
Benzo[a]pireno* BaP		252	178,1 / 496	$6,0 \cdot 10^{-8}$	6,50	0,004	0.034 (20°C)	Carcinogênico para humanos e animais. Em animais mostraram efeito negativos imunológicos, desenvolvimento, reprodutivo e diminuição da sobrevivência embrionária / fetal ^a
Benzo[e]pireno BeP		252	178,7 / 493	$7,4 \cdot 10^{-7}$	6,44	0,005	-	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em humanos e animais ^b .

Perileno Per		252	277,5 / 503	-	5,3	0,0004	-	Não carcinogênico para humanos e animais ^b .
Benzo[g,h,i] Perileno* BghiP		276	278,3 / 550	1,38*10 ⁻⁸	7,10	0,00026	0.027 (20°C)	Não carcinogênico para humanos e animais ^a .
Indeno[1,2,3-cd] Pireno* IndP		276	163,6 / 536	1,27*10 ⁻⁷	-	0.00019	0.029 (20°C)	Provável carcinogênico para humanos, com evidências suficientes de carcinogenicidade em animais. Produziu tumores em roedores e mostrou mutação de genes bacterianos ^a .
Dibenzo[a,h] Antraceno* DBahA		278	266,6 / 524	1,33*10 ⁻⁸	6,75	0,00050	-	Provável carcinogênico para humanos, com evidências suficientes de carcinogenicidade em animais. Produziu carcinomas em roedores e induz ao dano do DNA e mutações de genes bacterianos, assim como mutação e transformações de vários tipos de culturas celulares de mamíferos ^a .
Coroneno Cor		300	439 / 525	2*10 ⁻¹⁰	5,4	0,00014	-	Evidências insuficientes para avaliar a carcinogenicidade em animais ^b .

*16 HPA prioritários definidos pela US EPA; Pa: Pascal; Log Kow: logaritmo do coeficiente de partição octanol-água Cte de Henry: Constante de Henry; ^aIRIS database (2018); ^bIARC Monografias (2010); ^cSistema de Informação para Pesquisa em Carcinogênese Química (CCRIS, 2018).

Como pode ser observado na Tabela 1, os HPA leves apresentam valores de Log Kow < 5 (naftaleno - fenantreno) indicando que são menos hidrofóbicos. Enquanto os HPA pesados, são geralmente hidrofóbicos com valores de Log Kow > 5. Além disso, é possível observar que os HPA são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento da massa molar. No entanto, são compostos solúveis em solventes orgânicos não próticos, que favorecem sua dissolução em gorduras e óleos, que é refletido em seus coeficientes de partição octanol-água (Kow), convertendo-os em compostos que têm afinidade por membranas e tecidos adiposos nas interações com os sistemas biológicos (CARUSO e ALABURDA, 2008). Essas características justificam a elevada toxicidade destes compostos para os seres vivos.

Os HPA podem ser geralmente agrupados de acordo com sua origem: petrogênica (de derivados de petróleo), pirogênica (de combustão incompleta de substâncias orgânicas), biogênica (de processos biológicos) e diagênica (de processos geológicos). As origens petrogênicas e pirogênicas são as fontes mais relevantes de HPA em ambientes aquáticos.

As razões de diagnóstico podem identificar qualitativamente as fontes de HPA, pois as distribuições dos compostos estão fortemente relacionadas com os mecanismos de formação. Na Tabela 2 são apresentadas as razões típicas reportadas na literatura.

Tabela 2– Principais razões de diagnóstico empregadas para avaliar fontes antrópicas no ambiente

Razão PAC	Faixa de valores	Fonte	Referência
IndP/ (IndP+BghiP)	< 0,2	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	0,2–0,5	Combustão petróleo	
	> 0,5	Combustão de carvão, madeira e vegetação	
Σ COMB/ Σ HPA	~1	Combustão	Ravindra <i>et al.</i> , 2008
Ant/(Ant+Phe)	< 0,1	Petrogênica	Pies <i>et al.</i> , 2008
	> 0,1	Pirogênica	
Flt/ (Flt+Pyr)	< 0,4	Petrogênica	De La Torre-Roche <i>et al.</i> , 2009
	0,4–0,5	Combustão combustível fóssil	
	> 0,5	Combustão de madeira, carvão e vegetação	
BaA/ (BaA+Chr)	0,2–0,35	Combustão carvão	Akyüz e Çabuk, 2010
	> 0,35	Emissões veiculares	
	< 0,2	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	< 0,35	Mistura de fontes	
9,10- Antraquinona/ antraceno	< 1	Descarga direta	McKinney <i>et al.</i> , 1999
	> 1	Deposição atmosférica	

IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Σ COMB (Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IndP e BghiP); Σ HPA: soma total de HPA não alquilados; Ant: antraceno; Phe: fenantreno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno.

A identificação das fontes de HPA é baseada nas diferentes condições dos processos que geram os HPA. Assim, durante os processos de combustão de baixa temperatura (por exemplo, queima de madeira), os HPA de baixa massa molar são geralmente formados, enquanto os processos de combustão de alta temperatura, como a queima de combustíveis em motores veiculares, emitem compostos de alta massa molar (MOSTERT *et al.*, 2010). Esses HPA são menos alquilados e suas moléculas contêm mais anéis aromáticos do que os HPA petrogênicos (HWANG *et al.*, 2003). As razões de diagnóstico de HPA têm sido usadas para distinguir a emissão da origem pirogênica ou petrogênica (Tabela 2), no entanto tem uma limitação de identificar a fonte específica e altas possibilidades de sobreposição da razão (IDOWU *et al.*, 2020a). Outras limitações das razões de diagnóstico para indicar fontes foram discutidas adequadamente na literatura (DAVIS *et al.*, 2019). As razões de diagnóstico ainda são ferramentas importantes na identificação da fonte de HPA, particularmente em uma análise qualitativa.

A identificação das fontes de HPA em sedimentos pode ser complexa, pois esse compartimento recebe inúmeros compostos orgânicos provenientes de diversas fontes antrópicas e naturais (YUNKER, *et al.*, 2002). Além disso, o estudo das razões de diagnóstico está focado nos HPA e não incluem seus derivados. Portanto, na literatura são utilizados métodos estatísticos como a correlação de Pearson, análise de componentes principais (PCA), entre outros para ajudar na melhor compreensão e interpretação dos dados ambientais.

3.1.2 Derivados nitrados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

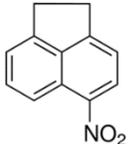
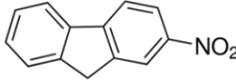
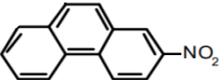
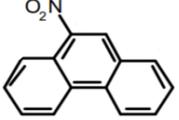
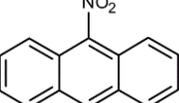
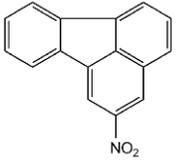
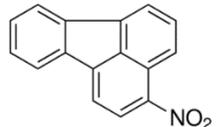
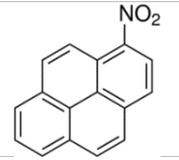
Os nitro-HPA (NHPA) são compostos policíclicos que apresentam pelo menos um grupo nitro ($-NO_2$) substituinte no anel aromático. A polaridade dos NHPA é maior que a dos seus precursores HPA devido à adição de grupos nitro. Esses compostos, são mais reativos com os tecidos biológicos do que os HPA e podem agir como mutagênicos diretos e carcinogênicos para animais e humanos (DE OLIVEIRA *et al.*, 2018). Os NHPA são encontrados em concentrações entre uma e três ordens menores do que seus HPA precursores (LIU *et al.*, 2017). Na Tabela 3 são apresentadas as estruturas, características físicas, químicas e toxicológicas dos NHPA.

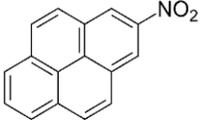
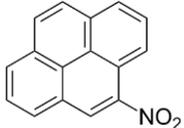
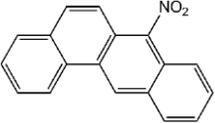
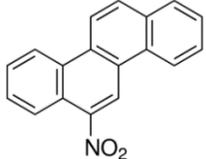
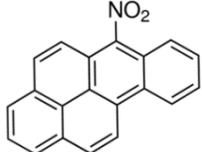
As propriedades físicas e químicas dos NHPA estão correlacionadas com a massa molar e o número de grupos funcionais NO_2 na estrutura. Como pode ser observado na Tabela 3, em geral, quando aumenta a massa molar, os NHPA tendem a apresentar maiores valores de pontos de fusão e ebulição, coeficientes de partição octanol-água ($\text{Log } K_{ow}$) com o aumento de massa molar. No entanto, os menores valores de pressão de vapor, solubilidade em água e constante de Henry estão associados às maiores massas molares.

Quando comparados com os precursores HPA, os NHPA apresentam maior massa molar e menor pressão de vapor, solubilidade em água, K_{ow} , e constante de Henry (BANDOWE e MEUSEL, 2017). Assim, um NHPA com 1 único grupo substituinte NO_2 comparado com seu HPA precursor mostra valores de pressão de vapor e solubilidade em água com menores ordens de magnitude. Por exemplo, o 2-nitronaftaleno e o naftaleno apresentam valores de pressão de vapor de 0,038 e 11,1 Pa, e valores de solubilidade em água de 9,24 e 31,7 mg L^{-1} , respectivamente (ver Tabelas 1 e 3). Os efeitos da presença de grupos nitro nas propriedades físicas e de partição são complicados, impulsionados por vários fatores não necessariamente ligados às relações conhecidas entre polaridade de moléculas, solubilidade em água e partição em meios hidrofóbicos. Essa questão já foi identificada no trabalho de Parnis, Mackay e Harner (2015).

Tabela 3 – Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais NHPA

Compostos	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto fusão/ebulição (°C)	Pressão vapor (Pa, a 25°C)	Log Kow	Solubilidade em água 25°C (mg L ⁻¹)	Cte. H 25°C (Pa.m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
1-nitronaftaleno 1-NNap		173,17 ^a	61 ^a /304 ^a	6,4*10 ⁻² ^a	3,19 ^a	9,18 ^a	1,78*10 ⁻¹ ^a	Evidência insuficiente para avaliar a carcinogenicidade em humanos e animais ^f .
2-nitronaftaleno 2-NNap		173,17 ^a	79 ^a / 304 ^a	3,8*10 ⁻² ^a	3,24 ^a	9,24 ^a	1,58*10 ⁻¹ ^a	Evidências insuficientes em teste com animais para avaliar a carcinogenicidade ^f .
2-nitrobifenil 2- NBp		199,21 ^d	36,11- 37,78/ 320 ^b	3,6*10 ⁻² ^b	3,38 ^a	1,99*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ^b	0,51 Pa.m ³ mole ⁻¹ ^b	Mutagênico em teste com roedores ^c .
3-nitrobifenil 3- NBp		199,21 ^d	60,3 / 227 ^b	0,48 ^a	3,87 ^a	3,39*10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ^b	0,53 Pa.m ³ mole ⁻¹	-
4-nitrobifenil 4- NBp		199,21 ^d	114 ^b / 340 ^b	0,16 ^b	3,82 ^b	6,17*10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ^b	0,54 Pa.m ³ mole ⁻¹ ^b	Carcinogênico quando foi administrado oralmente em cachorros ^f . Apresenta atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .
1-metil-5-nitronaftaleno 1-M-5-NNap		187,20 ^d	86 / 309 ^b	4,6*10 ⁻² ^b	3,43 ^b	1,66*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ^b	0,43 Pa.m ³ mole ⁻¹ ^b	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .
1-metil-6-nitronaftaleno 1-M-6-NNap		187,20 ^d	87 / 315 ^b	3,6*10 ⁻² ^b	3,50	1,31*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ ^b	0,45 Pa.m ³ mole ⁻¹ ^b	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .
2-metil-4-nitronaftaleno 2-M-4-NNap		187,20 ^d	-/ 331 ^e	-	-	-	-	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .

5-nitroacenafteno 5-NAce		199,21 ^a	100,5 ^a / 279 ^a	5,46*10 ⁻² ^a	3,85 ^a	0,91 ^a	1,509 ^a	Evidência suficiente de ser carcinogênico em testes com animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos ^f .
2-nitrofluoreno 2-NFlu		211,22 ^a	157 ^a / 326 ^a	5,9*10 ⁻⁴ ^a	3,37 ^a	0,216 ^a	7,78*10 ⁻² ^a	Possível carcinogênico para humanos. Induziu danos ao DNA, troca de cromátides irmãs, mutação e transformação morfológica em células animais cultivadas ^f .
2-nitrofenantreno 2-NPhe		223,23 ^a	146 / 382 ^b	3,83*10 ⁻⁴ ^b	4,06-4,23 ^b	2,12*10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ ^b	1,83 ^b	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .
9-nitrofenantreno 9-NPhe		223,23 ^a	141,62 / 378 ^b	1,79*10 ⁻⁴	4,16	0,2915	1,38*10 ⁻¹	Não mutagênico em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^b .
9-nitroantraceno 9-NAnt		223,23 ^a	146 ^a / 318 ^b	1,60*10 ⁻⁴ ^a	4,78 ^a	0,114 ^a	4,12*10 ⁻¹ ^a	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^c .
2-nitrofluoranteno 2-NFlt		247,26 ^a	137,61 ^a / 420 ^e	3,93*10 ⁻⁴ ^a	4,62 ^b	2,122 ^a	4,62*10 ⁻² ^a	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^c .
3-nitrofluoranteno 3-NFlt		247,26 ^a	170,56 ^a / 420 ^e	7,36*10 ⁻⁶ ^a	4,75 ^a	1,95*10 ⁻² ^a	2,68*10 ⁻² ^a	Em roedores expostos ao 3N-FLT produziu tumores no pulmão ^c . Atividade mutagênica em teste AMES com vários tipos de cepas da <i>samonella typhimurium</i> ^c .
1-nitropireno 1-NPyr		247,26 ^a	155 ^a / 472 ^a	1,11*10 ⁻⁵ ^a	5,06 ^a	1,18*10 ⁻² ^a	7,39*10 ⁻² ^a	Possível carcinogênico para humanos. Estudos observaram tumores no pulmão em roedores ^f .

2-nitropireno 2-NPyr		247,26 ^a	170,56 ^a / 428 ^b	7,36*10 ⁻⁶ ^a	4,75 ^a	6,79*10 ⁻² ^a	2,68*10 ⁻² ^a	Evidência insuficiente para avaliar a carcinogenicidade em animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos sobre a carcinogenicidade ^f .
4-nitropireno 4-NPyr		247,26 ^a	170,56 ^a / 428 ^b	5,52*10 ⁻⁸ ^a	4,75 ^a	6,79*10 ⁻² ^a	2,68*10 ⁻² ^a	Evidência suficiente de carcinogênico em testes com animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos ^f .
7-nitrobenz[a] antraceno 7-NBaA		273,29 ^a	162 / 456 ^b	1,68*10 ⁻⁶ ^b	5,34	1,28*10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ ^b	1,27 Pa.m ³ mole ⁻¹ ^b	Evidência limitada de carcinogênico em testes com animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos ^f .
6-nitrocriseno 6-NChr		273,29 ^a	186,58 ^a / -	1,01*10 ⁻⁶ ^a	5,34 ^a	1,53*10 ⁻² ^a	1,82*10 ⁻² ^a	Evidência suficiente de carcinogênico em testes com animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos ^f .
6-nitro benzo[a]pireno 6-NBaP		297,32 ^a	211,87 ^a / 567 ^a	4,14*10 ⁻⁸ ^a	5,93 ^a	3,49*10 ⁻⁸ ^a	3,52*10 ⁻³ ^a	Evidência limitada de carcinogênico em testes com animais. Não existem dados disponíveis de estudos em humanos ^f .

Pa: Pascal; Log Kow: logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; Cte. H: constante de Henry; ^a HAYAKAWA (2018); ^bCompTox Chemistry Dashboard - US EPA (2021); ^cSistema de Informação para Pesquisa em Carcinogênese Química (CCRIS, 2018); ^dPubChem (2021); ^eChemSpider (2021); ^fIARC Monografias (2010).

Os NHPA podem ser formados na atmosfera por três vias: emissões diretas, reações químicas homogêneas e heterogêneas. A produção primária de NHPA ocorre em processos de combustão incompleta como resultado de altas temperaturas e a adição eletrofílica com NO_2^+ ao anel benzênico (FU *et al.*, 2012). Os NHPA têm sido reportados em emissões de motores diesel (CAO *et al.*, 2017), gasolina (ZHAO *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2018) biodiesel (MARTIN *et al.*, 2017), também na combustão parcial de carvão, e da queima de biomassa (DE OLIVEIRA *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2018), entre outros.

Os NHPA formados por reações homogêneas ocorrem quando dois ou mais reagentes estão em fase gasosa. Em geral, os NHPA com 2 – 4 anéis benzênicos são formados pelas reações em fase gasosa de HPA com oxidantes atmosféricos como OH, O_3 , NO_3 , NO_2 , N_2O_5 (HAYAKAWA, 2018). No caso, dos NHPA formados por reações heterogêneas ocorrem quando um dos precursores presente na fase gasosa reage com um componente que está presente na fase particulada. NHPA podem ser formados por oxidação heterogênea de HPA condensados nas partículas com gases ou radicais, tais como OH, O_3 , HNO_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 (WANG *et al.*, 2015a; ZHOU *et al.*, 2015).

O 1-NPyr tem sido reportado como um bom marcador primário das emissões de tráfego principalmente da combustão do diesel (SRIVASTAVA *et al.*, 2018). O 5-NAce tem sido reportado em emissões de carvão betuminoso, carvão antracite e a madeira, mas teve um fator de emissão muito maior no carvão betuminoso do que o carvão antracite e a madeira (BANDOWE e MEUSEL, 2017). O 2-NFlu tem sido um dos principais poluentes dos motores diesel (KONG *et al.*, 2022). Poucas razões de diagnóstico de fontes estão disponíveis para NPAH. As razões de NHPA / HPA são aplicadas para indicar as fontes diretas de emissão, pois com o aumento da temperatura de combustão, a proporção de NHPA para HPA aumenta significativamente (KONG *et al.*, 2022). A razão 1-NPyr / Pyr tem sido usada para distinguir as contribuições de veículos com motor diesel e emissões de combustão de carvão em partículas atmosféricas e sedimentos marinhos (OZAKI *et al.*, 2010). O valor da razão é aproximadamente 0,001 para emissões de fogões a carvão em temperatura mais baixa (900 °C) e 0,36 para emissões de motor a diesel em temperatura mais alta (2700 °C) (TANG *et al.*, 2005). No estudo realizado por Santos *et al.*, (2019) compararam as concentrações de 2-NFlu e 2-NPyr com seus precursores HPA no material particulado provenientes de uma estação subterrânea de ônibus e

uma área costeira. Os autores concluíram que o 2-NFlt e 2-NPyr foram pouco detectados na estação subterrânea devido à ausência de luz solar para produção fotoquímica dessas espécies. Em contraste, 2-NFlt e 2-NPyr foram mais abundantes do que seus HPA precursores na área costeira.

HUANG *et al.* (2014) reportaram o valor médio de $0,03 \pm 0,01$ da razão 1-NPyr/PYR para sedimentos do lago Michigan, sugerindo uma combinação de emissões de motor diesel e combustão de carvão. No entanto, essa razão poderia ser afetada em áreas costeiras com zonas industriais de grande escala. No trabalho realizado por UNO *et al.* (2017), os autores indicaram que foi difícil estimar a fonte, especialmente em áreas costeiras próximas a grandes cidades e grandes áreas industriais, porque os caminhos de geração entre os HPA e os NHPA são ligeiramente diferentes, e a proporção entre eles não poderia refletir com precisão as características das fontes nos sedimentos da Baía de Osaka (Japão). Contudo, através de análise estatística os autores sugerem que os NHPA detectados foram derivados dos vapores de exaustão de automóveis e indústrias em alguns locais.

Embora vários estudos relatam sobre a distribuição e comportamento dos NHPA na atmosfera (ALVES *et al.*, 2017; DE OLIVEIRA *et al.*, 2018; GARCÍA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2016), poucos estudos investigaram a ocorrência de NHPA em sedimentos (HUANG *et al.*, 2014; KONG *et al.*, 2022; SANTOS *et al.*, 2018; UNO *et al.*, 2017).

3.1.3 Derivados oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (OHPA) são compostos orgânicos que contém um ou mais oxigênios carbonílicos (C=O) ligados à estrutura do anel aromático e constituído por cetonas, aldeídos aromáticos, ácidos carboxílicos e quinonas (WALGRAEVE *et al.*, 2010). Quando o composto orgânico tem um grupo carbonila é denominado cetona, como a benzantrona. Já as quinonas são dienonas cíclicas conjugadas que apresentam dois grupamentos carbonilas localizados nas posições “orto” ou “para” em um anel aromático (SOUSA *et al.*, 2016). Dependendo do tipo de sistema aromático que contém o anel, as quinonas podem ser classificadas como benzoquinonas (anel benzênico), naftoquinonas (anel naftalênico), antraquinonas (anel antracênico) e fenantraquinonas (anel fenantrênico) (Tabela 4). Entre as quinonas mais abundantes e reativas identificadas como contaminantes

ambientais estão: 1,2-naftoquinona; 1,4-naftoquinona; 1,4-benzoquinona; 9,10-fenantraquinona e 9,10-antraquinona.

Os grupos funcionais polares na estrutura do HPA aumentam a hidrofiliabilidade na ordem $\text{NO}_2 < \text{COOH} < \text{OH} < \text{CN} < \text{NH}_2 < \text{diona}$ (ACHTEN e ANDERSSON, 2015), resultando em maior mobilidade dos OHPA do que os NHPA no ambiente. Devido a sua maior hidrofiliabilidade e menor lipofiliabilidade, os OHPA particionaram mais na fase aquosa (comparativamente aos seus precursores não substituídos), e conseqüentemente, em corpos d'água (IDOWU *et al.*, 2020a).

Na Tabela 4 são apresentadas as estruturas, propriedades físicas e químicas dos OHPA a serem estudados. Como é possível observar na Tabela 4, os dados experimentais das propriedades de OHPA, em alguns casos, apresentam divergências significativas, dependendo da fonte consultada. Por exemplo, no caso da solubilidade em água, o valor encontrado para a 1,4-NQ em duas fontes consultadas na literatura aberta: 668 mg L⁻¹ e 3500 mg L⁻¹ e determinados experimentalmente 2417 mg L⁻¹ calculado utilizando os valores de Kow. Estes e outros valores publicados devem ser utilizados com cuidado e com uma abordagem crítica, pois impactam na interpretação do papel destes OHPA no ambiente e em estudos toxicológicos como advertem Sousa, Lopes e Andrade (2016).

Os OHPA são caracterizados por apresentar maiores massas molares, solubilidade em água e menores pressões de vapor do que seus HPA precursores (REN *et al.*, 2017). Por exemplo, os isômeros 1,2-naftoquinona e 1,4-naftoquinona apresentam maior massa molar (158 g mol⁻¹), maior solubilidade em água (181/668 mg L⁻¹ e 3500 mg L⁻¹) e menor pressão de vapor (0,013/0,095 Pa e 0,022/0,1 Pa) quando comparadas com seu precursor naftaleno com massa molar de 128 g mol⁻¹, solubilidade em água de 31,7 mg L⁻¹ e pressão de vapor de 10,4 Pa (ver valores nas Tabelas 1 e 4).

Os OHPA têm sido encontrados em sedimentos costeiros e de rio, lodo de esgoto, águas costeiras e de rio e em lama. Em ambientes aquáticos, a distribuição desses poluentes é realizada entre partículas suspensas na fase aquosa e sedimentos (CLERGÉ *et al.*, 2019). Por exemplo, a 9,10-AQ tem sido reportada em resíduos industriais (6,0–24,0 µg g⁻¹ massa seca), sedimentos costeiros e de rios (7,9–1700 ng g⁻¹ massa seca) (CLERGÉ *et al.*, 2019).

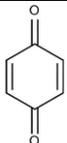
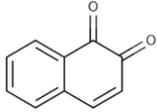
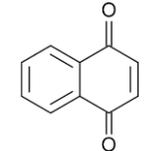
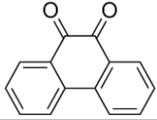
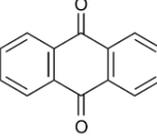
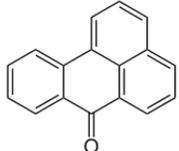
Uma importante fonte dos OHPA é o aerossol atmosférico. A transferência direta para o ambiente atmosférico e aquático pode ocorrer pela deposição de material

particulado ou descargas de efluentes, respectivamente (CLERGÉ *et al.*, 2019). Assim como os NHPA, a formação de OHPA na atmosfera ocorre através de diferentes processos. Por um lado, podem ser formados diretamente da combustão incompleta da matéria orgânica (BANDOWE *et al.*, 2014), como na exaustão de diesel e gasolina (CLERGÉ *et al.*, 2019). Frequentemente, os derivados oxigenados são formados durante a combustão incompleta quando 5-20% do ar em excesso é fornecido a altas temperaturas (800-2000 °C). Alguns autores têm reportado a benzantrona em emissões de fornos, lixo municipal, combustão de carvão e madeira e exaustão de automóveis (TANEJA *et al.*, 2018). Por outro lado, por reações fotoquímicas com agentes oxidantes incluindo ozônio troposférico (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x) e radicais OH[•], oxidação química ou oxidação microbiana/fúngica. (BANDOWE *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2018; CLERGÉ *et al.*, 2019). Além disso, os OHPA podem ser formados após a degradação dos NHPA sob a ação da luz e oxidantes atmosféricos (ABBAS *et al.*, 2018).

Entretanto, os mecanismos que envolvem a formação primária e secundária dos OHPA ainda não são claramente entendidos. Por exemplo no caso da oxidação do antraceno em fase gasosa, embora muitos detalhes do mecanismo ainda não estejam elucidados, a formação de 9,10-antraquinona ocorre na primeira etapa da reação. Diferentes propostas de mecanismos de reação dos HPA para formar OHPA foram previamente estudadas e discutidas por Keyte *et al.* (2013) e Hayakawa (2018), além de fornecer uma discussão aprofundada das reações de HPA para a formação de seus derivados oxigenados.

Os OHPA são definidos como mutagênicos diretos, uma vez que não precisam de nenhuma ativação metabólica prévia, tornando-os mais tóxicos que seu HPA precursor.

Tabela 4– Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais OHPA

Composto	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão/ebulição (°C)	Pressão vapor (Pa)	Log Kow (20°C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Cte Henry (atm.m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
1,4-Benzoquinona 1,4-BQ		108 ^b	115,7 ^a / sublima	13 ^b 12 ^d	0,2 ^b	1,11*10 ⁴ ^b (18 °C)	4,79*10 ⁻⁴ ^b 1,14*10 ⁻⁶ ^b	Mutagênico segundo o teste em células linfomas de camundongo, teste com hamster chinês V-79 ^g .
1,2-Naftoquinona 1,2-NQ		158 ^b	146 ^a / -	0,013 ^b 0,095 ^d	2,11 ^b 1,56 ^d	181 ^b	4,19*10 ⁻⁹ ^b 1,57*10 ⁻⁶ ^d	Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^g .
1,4-Naftoquinona 1,4-NQ		158 ^b	128,5 ^a / Sublima	0,022 ^b 0,10 ^d	1,71 ^{a,b}	668 ^a 3500 ^b 2417 ^c	1,97*10 ⁻⁹ ^{a,b} 1,62*10 ⁻⁶ ^d	Foram evidenciados tumores na pele de camundongo ^g . Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> e teste em células de pulmão de hamster chinês ^g .
9,10-Fenantraquinona 9,10-FQ		208 ^b	208,5 ^a / 360 ^a	1,1*10 ⁻⁴ ^b 1,9*10 ⁻³ ^d	2,52 ^{a,b}	7,5 ^c 400 ^b	2,70*10 ⁻⁹ ^{a,b} 2,67*10 ⁻⁷ ^d	Não mutagênico em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^g .
9,10-Antraquinona 9,10-AQ		208 ^b	286 ^a /380 ^a	1,5*10 ⁻⁵ ^{b,d}	3,39 ^{a,b,d}	1,35 ^b 7,5 ^e	2,35*10 ⁻⁸ ^{a,b} 3,05*10 ⁻⁷ ^d	Evidência de carcinogenicidade em roedores ^f . Atividade mutagênica em teste AMES com <i>samonella typhimurium</i> ^g .
Benzantrona		230 ^b	170 ^b /436 ^b	5,27*10 ⁻⁶ ^d	4,81 ^d	-	6,61*10 ⁻⁸ ^b 1,87*10 ⁻⁸ ^d	Potencial tumorigênico na pele de camundongos ^h . Animais expostos exibiram sinais de inflamação sistêmica intensa ⁱ .

^aToxnet (2018); ^bPubChem (2021); ^cSousa, Lopes e Andrade (2016); ^dCompox, EPA (2020); ^eRinguet *et al.* (2012); ^fPrograma Nacional de Toxicologia–NTP (2005); ^gSistema de Informação para Pesquisa em Carcinogênese Química (CCRIS, 2018); ^hDwivedi *et al.* (2013); ⁱTewari *et al.* (2015).

3.1.4 Compostos heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos

Os heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles* – PASH) são compostos que contêm um átomo de enxofre como heteroátomo no anel aromático ou derivados de tiofenos.

Conceitualmente podem ser considerados derivados de HPA, substituindo-se um ou mais anéis benzênicos por um anel tiofeno, ou seja, um grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ foi substituída por um átomo de enxofre no sistema aromático (MACHADO, 2011). Na Tabela 5 são apresentadas as estruturas, características físicas e químicas e toxicológicas dos PASH mais estudados em matrizes ambientais.

Dados experimentais indicam que o benzotiofeno (BT) e o dibenzotiofeno (DBT) apresentam uma solubilidade na água mais alta em comparação com os hidrocarbonetos aromáticos de similar massa molar, sendo também evidente por seus valores baixos do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Em geral, os PASH são relativamente apolares, implicando um destino e impacto ambiental semelhantes do que os HPA (IDOWU *et al.*, 2019).

Os PASH são compostos encontrados no petróleo e na matéria orgânica sedimentar. Li *et al.*, (2012) identificaram o DBT e seus homólogos de metil-, dimetil-, trimetil- e tetrametil em amostras de óleos brutos, carvão e sedimentos. Além disso, os PASH são encontrados nos produtos refinados do petróleo, principalmente no diesel (BT, DBT, benzonaftotiofenos e seus derivados alquilados), na fração gasolina (tiofenos), entre outros (HEGAZI, e ANDERSSON, 2016). Além da presença desses PASH nas matrizes supracitadas (fontes petrogênicas), eles podem também estar presentes na combustão dos combustíveis (fontes pirogênicas) como carvão, gasolina e óleo diesel (ZHANG *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021b).

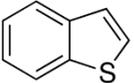
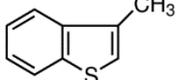
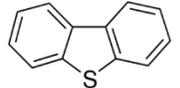
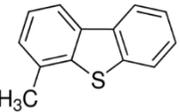
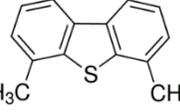
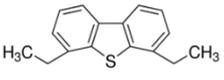
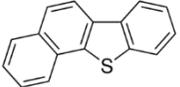
Os PASH não possuem precursores biológicos óbvios, devido ao insuficiente teor de enxofre presente na biota precursora do petróleo. Os compostos de enxofre presentes no petróleo são provavelmente o resultado da reação térmica entre o enxofre elementar e a matéria orgânica sedimentar (LI *et al.*, 2012). Em geral, o teor total de enxofre está na faixa de 0,1–3,0% na maioria dos óleos, mas pode chegar a 8% no resíduo de vácuo dos óleos pesados (HEGAZI e ANDERSSON, 2016).

Os PASH têm sido usados como marcadores moleculares em geoquímica e exploração de petróleo, mas não têm sido extensivamente avaliados como marcadores petrogênicos em estudos ambientais. Portanto, a determinação de PASH

em conjunto com HPA convencionais é importante nos casos de identificação de derramamento de petróleo ou seus produtos derivados em ambientes marinhos.

Uma vez que o petróleo é introduzido no ambiente marinho, os processos de foto-oxidação e biodegradação ocorrem, tornando importante a identificação dos compostos que persistem no ambiente. Alguns PASH são mais estáveis sob condições ambientais quando comparados com outros compostos orgânicos. Por exemplo, os DBT apresentaram menor nível de biodegradação do que os n-alcanos, naftalenos, alcanos ramificados, fluorenos e fenantrenos (DUTTA e HARAYAMA, 2000). Além disso, os DBTs são menos afetados pelas mudanças fotoquímicas do que os fenantrenos. O benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno é mais estável do que fenantrenos tetra alquilados (RADOVIĆ *et al.*, 2014). Hegazi *et al.* (2012) reportaram que os PASH incluindo as classes de benzotiofenos, dibenzotiofenos e benzonaftotiofenos foram mais resistentes do que outros PASH após 6 meses em condições de intemperismo. Esses autores sugerem que os dibenzotiofenos e naftenodibenzotiofenos podem ser empregados na identificação de óleo derramado por apresentar maior estabilidade entre os compostos estudados.

Tabela 5– Estruturas, propriedades físico-químicas a 25 °C dos principais PASH

Composto	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto fusão/ebulição (°C)	Pressão vapor (Pa)	Log Kow (20°C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Cte Henry (atm.m ³ mol ⁻¹)	Toxicidade
Benzotiofeno BT		134	32 ^a / 221	2,20*10 ¹	3,12	1,30*10 ²	1,17*10 ⁻²	Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros ^{c, d} .
3-metil benzotiofeno 3-MBT		148	- / 233	1,30	3,54	4,90*10 ¹	1,60*10 ⁻³	Tóxico para invertebrados aquáticos ^c .
Dibenzotiofeno DBT		184	97 ^a / 333	2,20*10 ⁻²	4,38	1,47	2,30*10 ⁻³	Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados ^{c, d} . Pode causar a inibição da taxa de respiração de base bacteriana ^e .
4-metil dibenzotiofeno 4-MDBT		198	67 ^a / 348	8,10*10 ⁻³	4,71	7,90*10 ⁻¹	8,20*10 ⁻⁴	-
4,6-dimetil dibenzotiofeno 4,6-DMDBT		212	153-157 ^b / 343	3,67*10 ⁻³	5,39	7,40*10 ⁻²	5,44*10 ⁻⁴	-
4,6-dietil Dibenzotiofeno* 4,6-DEDBT		240	49 ^d / 389 ^d	9,37*10 ^{-2 d}	5,78	1,17*10 ⁻¹	4,69*10 ^{-5 d}	Não reporta carcinogenicidade pelo IARC ^c .
Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno 2,1-BNT		234	189 ^a / 430	1,60*10 ⁻⁵	5,34	6,20*10 ⁻²	1,11*10 ⁻⁴	-

- Dado não disponível. * Composto com dados previstos. Modificado de ACHTEN e ANDERSSON (2015); ^aPubChem (2021); ^bChemSpider (2021); ^cSigma-Aldrich (2021); ^dCompTox Chemistry Dashboard - US EPA (2021); ^eZhang *et al.* (2021a).

3.2 TOXICIDADE E DIRETRIZES DE QUALIDADE DOS PAC NOS SEDIMENTOS

Vários HPA são conhecidos por serem potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e genotóxicos para diversas espécies animais e também para humanos. Geralmente, quanto maior a massa molar dos HPA, maior é a probabilidade de estes serem tóxicos, quando comparados com as espécies de LMW.

Sedimentos contaminados com substâncias mutagênicas são conhecidos por representar algum risco para a biota e muitos pesquisadores relataram uma ampla gama de efeitos adversos, incluindo redução do crescimento, alteração do metabolismo, comportamento alterado e mortalidade de toda a biota (microrganismos, plantas terrestres, biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos). Estes efeitos podem ser associados à formação de tumores, toxicidade aguda, bioacumulação e danos à pele de diversas espécies de animais (CETESB, 2019).

Os HPA são absorvidos por organismos bentônicos por meio da interação entre água e sedimentos e podem gerar bioacumulação e/ou biomagnificação em toda a cadeia trófica, levando a efeitos adversos à saúde mesmo em baixas concentrações (YUAN *et al.*, 2017). Em peixes, os HPA são acumulados com subsequente dano aos órgãos internos, tais como desenvolvimento de tumores, dissuasão da oviposição e desenvolvimento gonadal descontrolado (PREMNATH *et al.*, 2021).

As evidências de que misturas de HPA são carcinogênicas aos seres humanos surgiram, principalmente, de estudos com trabalhadores após exposição aos compostos por via inalatória e dérmica. Sendo que, as principais fontes de exposição aos HPA são a atmosfera, ambientes internos e alimentos poluídos (CETESB, 2019).

Em relação aos derivados dos HPA (NHPA e OHPA) sobre a saúde humana, mesmo em baixas concentrações são considerados mais tóxicos devido ao seu potencial mutagênico direto, enquanto os HPA requerem inicialmente uma ativação enzimática (CHÂTEL *et al.*, 2014). Após a absorção, os NHPA podem ser metabolizados por reações de nitro-redução e conjugação, levando a metabólitos reativos que podem se ligar covalentemente a macromoléculas, incluindo o DNA (BANDOWE e MEUSEL, 2017). Vários estudos científicos mostram que os NHPA são tóxicos *in vitro* e *in vivo* e possuem propriedades mutagênicas e carcinogênicas, que geralmente são mais perigosas do que os HPA (BACOLOD *et al.*, 2017; BENÍŠEK *et al.*, 2011; KAWANISHI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2017; MILLER-SCHULZE *et al.*, 2016; ONDUKA *et al.*, 2015; OYA *et al.*, 2011). Por exemplo, El-Alawi *et al.* (2002),

concluíram que o efeito ecotoxicológico do 5-NAce foi maior em comparação com o Ace através de um estudo de toxicidade baseado na inibição da luminescência e crescimento da bactéria *Vibrio fischeri*. Os estudos sobre os efeitos *in vivo* e *in vitro* dos OHPA são muito recentes e limitados. Alguns estudos têm reportado a toxicidade, mutagênicidade e carcinogenicidade dos OHPA (ELIE *et al.*, 2015; KNECHT *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2017a, 2017b). Apesar de ter sido demonstrado em vários estudos as propriedades tóxicas dos OHPA e suas implicações na saúde, ainda esses compostos não são monitorados ou promovidos valores limites pelas agências internacionais.

Embora a toxicidade dos PASH não tenha sido estudada extensivamente como HPA, NHPA e OHPA, alguns desses compostos mostraram potencial para indução de toxicidade e carcinogenicidade. PASH têm sido testados quanto à mutagênicidade no teste de *Ames*, e alguns deles, especialmente o benzo[b]fenantro[4,5-bcd]tiofeno mostrou alta atividade mutagênica (LI *et al.*, 2012). Compostos como o dibenzotiofeno poderia causar a inibição da taxa respiratória de base bacteriana e o nafto[1,2-d]tiofeno (PASH de 3 anéis) e fenantrol[3,4-b]tiofeno (PASH de 4 anéis) podem induzir a mutagênicidade (ZHANG *et al.*, 2021a). Algumas previsões incluem que, devido à semelhança das estruturas dos PASH com os HPA, suas toxicidades celulares são comparáveis (ZHANG *et al.*, 2021a). Foi comprovado recentemente que o principal mecanismo de toxicidade de PASH inclui a produção de espécies reativas de oxigênio induzidas por PASH (estresse oxidativo) e toxicidade celular (em células epiteliais brônquicas humanas (células BEAS2B). Como no caso de outros derivados de HPA, os PASH podem revelar toxicidade semelhante ou aumentada em comparação com o pireno e o BaP (KRZYSZCZAK e CZECH, 2021). Vários HPA e alguns de seus derivados têm sido classificados pela sua toxicidade e potencial carcinogênico (Tabela 6).

Tabela 6 –Classificação da toxicidade de HPA e alguns derivados de HPA pelo IARC, US EPA e fator de equivalência tóxica (TEF). Valores-diretrizes para toxicidade dos HPA em sedimentos marinhos adotados pela NOAA, Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME) e CONAMA.

	Poluente	IARC ^a	US EPA ^b	TEF ^e	NOAA (ng g ⁻¹) ^c		CCME (ng g ⁻¹) ^c		CONAMA 454/2012 (ng g ⁻¹) ^d	
					ERL	ERM	TEL	PEL	N1	N2
HPA	Benzo[a]pireno*	1	A	1,000	430	1600	88,8	763	230	760
	Dibenzo[a,h]antraceno*	2A	B2	1,000	63,4	260	6,22	135	43	140
	Benz[a]antraceno*	2B	B2	0,100	261	1600	74,8	693	280	690
	Naftaleno*	2B	C	0,001	160	2100	34,6	391	160	2100
	Indeno[1,2,3-cd]pireno*	2B	B2	0,100	-	-	-	-	-	-
	Benzo[b]fluoranteno*	2B	B2	0,100	-	-	-	-	-	-
	Benzo[k]fluoranteno*	2B	B2	0,100	-	-	-	-	-	-
	Criseno*	2B	B2	0,010	384	2800	108	846	300	850
	Benzo[e]pireno	3	-	0,010	-	-	-	-	-	-
	Benzo[ghi]perileno*	3	D	0,001	-	-	-	-	-	-
	Acenafileno*	-	D	0,001	44	640	5,87	128	44	640
	Acenafteno*	3	-	0,001	16	500	6,71	88,9	16	500
	Antraceno*	3	D	0,001	843	1100	46,9	245	-	-
	Fluoreno*	3	D	0,001	19	540	21,2	144	19	540
	Fluoranteno*	3	D	0,001	600	5100	113	1494	600	5100
	Fenantreno *	3	D	0,001	240	1500	86,7	544	240	1500
	Pireno *	3	D	-	665	2600	153	1398	665	2600
	Perileno	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	Coroneno	3	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣLMW (2-3 anéis)	-	-	-	552	3160	312	1442	-	-	
ΣHMW (4-6 anéis)	-	-	-	1700	9600	655	6676	-	-	
ΣHPA	-	-	-	4022	44.792	1684	16770	4000	-	
Derivados	1-Nitropireno	2A	-	0,1 ^f	-	-	-	-	-	-
	6-Nitrocriseno	2A	-	10 ^f	-	-	-	-	-	-
	5-nitroacenafteno	2B	-	0,01 ^f	-	-	-	-	-	-
	2-nitrofluoreno	2B	-	0,01 ^f	-	-	-	-	-	-
	4-nitropireno	2B	-	0,1 ^f	-	-	-	-	-	-
	9,10-Antraquinona	-	-	0,018 ^g	-	-	-	-	-	-

* 16 HPA prioritários definidos pela US EPA; ERL: Efeitos de faixa baixa; ERM: Efeitos de intervalo médio; TEL: Nível de efeito limiar; PEL: Nível de efeito provável; N1: limite abaixo do qual a baixa probabilidade de efeitos adversos; N2: limite onde valores acima induzem a maior probabilidade de efeitos adversos a biota. ^aIARC (2015); ^bUS EPA (2018); ^cBUCHAMN (2008); ^dCONAMA 454/12; ^eKUMAR *et al.*, 2020a; ^fOEHHA (2011); ^gDurant *et al.* (1996).

A carcinogenicidade de HPA e alguns derivados têm sido avaliadas e classificadas pela IARC. Na Tabela 6 é possível observar que cada espécie química foi classificada como: Grupo 1: substância carcinogênica a humanos. Há evidências suficientes que confirmam que podem causar câncer; Grupo 2A: provavelmente carcinogênico para humanos. Há evidências suficientes que podem causar câncer, mas atualmente não são concluintes; Grupo 2B: possivelmente carcinogênico para humanos. Há algumas evidências que podem causar câncer, mas no momento estão longe de serem concluintes; Grupo 3: Não classificável como cancerígeno para os seres humanos. Atualmente não tem nenhuma evidência que podem causar câncer; Grupo 4: Provavelmente não é carcinogênico para humanos. Há evidências suficientes que não podem causar câncer aos humanos. Por sua vez, a Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou os compostos em 5 grupos: Grupo A: carcinogênico a humanos comprovados; Grupo B: prováveis carcinogênico a humanos; B1 (evidência limitada para os seres humanos, suficiente em animais); B2 (suficientes em animais e inadequadas ou insuficiente para humanos); Grupo C: possivelmente carcinogênico em humanos; Grupo D: não classificados como carcinogênico em humanos; Grupo E: não existe evidência de carcinogenicidade em humanos.

A avaliação do potencial carcinogênico baseada na análise dos 16 HPA prioritários da US EPA (compostos com * na Tabela 6) é a abordagem mais amplamente aceita dentro da comunidade científica e na gestão da qualidade ambiental. Um estudo recente, recomendou uma lista de 40 HPA, 10 OHPA, 10 NHPA e 4 PASH ao considerar a toxicidade no meio ambiente (ANDERSSON e ACHTEN, 2015).

Autoridades reguladoras no mundo como a Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (*National Oceanic and Atmospheric Administration-NOAA*), o Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (*Canadian Council of Ministers of the Environmental - CCME*), e o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), têm diretrizes de qualidade com valores das concentrações máximas permitidas para os HPA nos sedimentos. Essas diretrizes de qualidade são baseadas em testes ecotoxicológicos que avaliam os efeitos adversos provocados em organismos pela exposição a uma determinada substância. A contaminação por HPA de sedimentos aquáticos é avaliada pela comparação das suas concentrações nas amostras de sedimento com valores das diretrizes baseados em seus efeitos, como o

intervalo de efeito baixo (do inglês, *effects range low* – ERL) e intervalo de efeito médio (do inglês, *effects range median* – ERM) estabelecidos pela Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA). Esses valores foram avaliados através de guias de qualidade de sedimentos realizadas em áreas da costa norte-americana e seus históricos de toxicidade. Na Tabela 6 são apresentados os valores orientadores de ERL e ERM para os 16 HPA prioritários. Os valores de ERL indicam uma probabilidade de efeitos biológicos graves para organismos aquáticos, enquanto os valores de ERM sugerem um maior risco de causar efeitos biológicos para os organismos aquáticos. Portanto, as concentrações de HPA menores do que os valores orientadores de ERL garantem que os invertebrados bentônicos não vão apresentar efeitos adversos. Se alguma concentração está entre os valores de ERL e ERM indica efeitos negativos ocasionais à biota. Por outro lado, quando os níveis de concentrações dos HPA estiverem acima dos valores de ERM, indica que esses efeitos aos organismos ocorrem com maior frequência (ADENIJI *et al.*, 2018). A NOAA usa a designação ERL para efeitos possíveis e ERM como efeitos prováveis.

O protocolo do Canadá (*Canadian Environmental Quality Guidelines* – CEQG), estabelece dois tipos de valores limites para as substâncias tóxicas, um para o efeito limiar chamado ISQG ou TEL (Orientação Interina de Qualidade de Sedimento ou nível de efeito de limite, siglas em inglês), relacionado à ocorrência de efeitos deletérios em 15% dos organismos, e outro, o PEL (*probable effect level*) estabelecido quando 50% dos organismos são afetados (CCME, 2001). Esses valores são baseados nas concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeitos adversos na biota em decorrência da sua exposição a esses níveis de concentração. O limite TEL (*Threshold Effect Level*) representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos biológicos adversos para os organismos aquáticos, enquanto o PEL representa a concentração acima da qual frequentemente são esperados efeitos adversos para os organismos. Resultados intermediários sugerem que ocasionalmente se espera a ocorrência de tais efeitos.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução CONAMA 454/12, institui diretrizes para a gestão de material a ser dragado em águas sob jurisdição brasileira. Nessa Resolução, também baseada no estudo realizado por Long *et al.* (1995) no CEQG, são estabelecidos os níveis N1 e N2, que representam limite abaixo do qual a baixa probabilidade de efeitos adversos e limite onde valores

acima induzem a maior probabilidade de efeitos adversos à biota, respectivamente (Tabela 6).

Na literatura a caracterização do risco de organismos aquáticos (fitoplânctons, zooplânctons, entre outros) e ecossistemas marinhos devido a HPA acumulados em sedimentos tem sido avaliada usando o quociente de risco (RQ) do composto, assim como a estimação da toxicidade de uma mistura de HPA (AZAROFF *et al.*, 2020; DUDHAGARA *et al.*, 2016; SOLA *et al.*, 2022). Existem vários índices para estimar os riscos carcinogênicos e mutagênicos induzidos por HPA. Entre eles, o fator de equivalência tóxica (TEF), o qual define o benzo[a]pireno (BaP) como composto de referência com valor unitário, devido a seu caráter carcinogênico comprovado. Valores de TEF calculados para outros HPA e alguns derivados são apresentados na Tabela 6. Vale a pena ressaltar, os compostos suspeitos de serem carcinogênicos com valores de TEF de 1,00 para benzo[a]pireno (BaP) e dibenzo[a,h]antraceno (DBahA), assim como de 0,10 para benzo[a]antraceno (BaA), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), indeno[1,2,3-cd]pireno (IndP), e 0,01 para o criseno (Chr).

3.3 ESTRATÉGIAS DE QUANTIFICAÇÃO DE PAC

A escolha adequada do procedimento de extração e da técnica analítica é uma etapa muito significativa para a determinação dos HPA e derivados em sedimentos. Na literatura, há uma ampla variedade de procedimentos para análises quantitativas desses compostos. Neste item serão discutidos os tipos de extração dos analitos e as técnicas analíticas usadas para quantificar os compostos de interesse na matriz de sedimento.

A análise de PAC convencionais e não convencionais usualmente são requeridas de várias etapas, incluindo a extração dos analitos da matriz, purificação do extrato, pré-concentração e finalmente determinação por uma técnica analítica adequada. Para a extração de analitos orgânicos presentes em sedimentos, tem sido usado principalmente métodos baseado em solventes, como a extração por *Soxhlet* (ADENIJI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017b), sistema de extração acelerada por solvente (ASE) (YUAN *et al.*, 2017), extração com fluido pressurizado (PFE) (HAN *et al.*, 2019), sistema de extração assistida por microondas (MAE) (BARST *et al.*, 2017) e extração por ultrassom (USE) (MOHAMMED *et al.*, 2021; UNO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018). Cada uma dessas técnicas apresenta suas

vantagens e desvantagens. A extração por Soxhlet tem sido usada amplamente por ser uma extração contínua, de baixo custo, na qual se pode usar diversos solventes. Entretanto, as principais desvantagens da técnica estão associadas ao longo tempo de extração e alto consumo de solventes orgânicos. Por outro lado, a USE demanda menor tempo e tem a possibilidade de utilizar menor volume de solventes e amostra em relação a extração Soxhlet, o que é vantajoso. Outras vantagens da USE é que durante a aplicação das ondas de ultrassom, são geradas pequenas bolhas por cavitação, que favorece a extração do analito da matriz. Além disso, a técnica é relativamente simples de ser usada, e apresenta versatilidade suficiente para extrair várias amostras simultaneamente, em curtos períodos de tempo (desde poucos minutos até cerca de 25 min maioria dos casos). Entretanto, a USE precisa de um controle da amplitude de potência e a duração da sonicação para evitar degradar os analitos, o que deve ser ajustado corretamente durante a etapa de desenvolvimento e otimização da extração. Entre as vantagens das extrações por ASE (ou PFE), e MAE, são que empregam volumes menores de solvente, podem extrair simultaneamente várias amostras, apresentam alta recuperação de analitos em menor tempo, no entanto são técnicas de maior custo, devido a instrumentação necessária. Cabe destacar que novas perspectivas como o uso da sonicação usando microextratores para atender às recomendações da US EPA sobre a redução do tempo de análise e consumo de solvente (SANTOS *et al.*, 2016; BAHIA *et al.*, 2021).

Após à etapa de extração, é usualmente realizada uma etapa de purificação do extrato, através da separação dos interferentes dos analitos. Uma das formas mais simples com boa eficiência é o emprego de cartuchos de extração em fase sólida (SPE) para eliminar os interferentes nos extratos de sedimento (ADENIJI *et al.*, 2019; BARST *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2019; UNO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017b; WANG *et al.*, 2020; YUAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018). Há também procedimentos de purificação que empregam cromatografia líquida em coluna aberta (ZAMBRANO *et al.*, 2017). No entanto, esses procedimentos de limpeza, aumentam as possibilidades de contaminação, diluição, erros analíticos e tempo requerido na sequência analítica.

Por se tratar da determinação de compostos em nível traço ou sub-traço (concentrações na faixa de ng g^{-1}) em uma matriz de alta complexidade, como os sedimentos, são requeridas técnicas sofisticadas para sua detecção e quantificação na etapa de análise propriamente dita.

Técnicas cromatográficas incluindo a cromatografia a gás (GC) e cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) têm sido comumente usadas para determinar PAC convencionais e não convencionais. A GC com detector de ionização de chama (ADENIJI *et al.*, 2019) ou acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) no modo ionização por elétrons (EI, 70 eV), (BARST *et al.*, 2017; CHIBWE *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2019; MOHAMMED *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017b; WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2018) e HPLC com detector de fluorescência (HPLC-FLD) (YUAN *et al.*, 2017) são os métodos mais comuns para analisar HPA. Neste último, espécies como o acenaftileno não podem ser quantificadas pois o composto não é fluorescente. Do mesmo modo, como os NHPA e os OHPA também são substâncias não fluorescentes, portanto não é possível uma análise simultânea desses compostos presentes nas amostras por LC-FLD. Nas últimas décadas, a espectrometria de massa em tandem (MS/MS) proporcionou maior seletividade e maior sensibilidade na detecção e quantificação de compostos, mas tem alto custo (HAN *et al.*, 2019).

Entre os métodos analíticos usados para a detecção de nitro-HPA associados aos sedimentos estão o GC-MS com ionização química íon negativo (GC/NICI-MS), GC/NICI-MS/MS, GC-MS e HPLC com detecção por quimiluminescência (HPLC-CLD), LC-MS/MS (HAN *et al.*, 2019; MOHAMMED *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018; UNO *et al.*, 2017).

Para análise de OHPA em amostras ambientais têm sido usados frequentemente o HPLC associado a técnicas de detecção como: luz ultravioleta (UV), quimiluminescência (CL), eletroquímica (EDC) e espectrometria de massas (MS). Comumente é preferido utilizar MS devido a sua alta especificidade, precisão e habilidade de lidar com misturas complexas, além de possibilitar identificação estrutural dos analitos. Assim, as técnicas de GC-MS e LC-MS são as mais apropriadas para determinar OHPA devido a sua sensibilidade, especificidade e melhor resolução (SANTOS *et al.*, 2018). Também, tem sido empregado GC-EI-SRM para quantificar OHPA (HAN *et al.*, 2019).

No caso dos PASH, esses compostos apresentam propriedades físico-químicas similares aos dos HPA e um grande número de isômeros que poderiam interferir na análise (MACHADO *et al.*, 2022). Para amostras ambientais somente a cromatografia a gás possui o poder de resolução suficiente para determinar PASH, embora amostras relativamente simples possam ser analisadas usando cromatografia líquida. A literatura reporta PASH em sedimentos determinados por GC-MS (BAHIA

et al., 2021; IDOWU *et al.*, 2020b; WILSON *et al.*, 2017) e GCxGC/ToF-MS (CHIBWE *et al.*, 2020).

A análise simultânea de HPA e derivados, tem sido reportada como difícil por causa de sua potencial reatividade química e sua baixa abundância na matriz altamente complexa (HAN *et al.*, 2019). Um método simples, rápido, preciso, exato e de menor custo usando GC-MS na determinação simultânea de HPA, NHPA e OHPA em amostras de sedimentos empregado por Santos *et al.* (2018). Posteriormente, outro trabalho otimizou os solventes de extração para a determinação simultânea de HPA e PASH em sedimentos (BAHIA *et al.* 2021).

3.4 ÁREA DE ESTUDO

Nesta seção serão mostradas as características relevantes e o histórico antropogênico da Baía de Todos os Santos (BTS).

3.4.1 Características fisiográficas da BTS

A Baía de Todos os Santos é a segunda maior baía navegável do Brasil. Está localizada no Estado da Bahia (Nordeste de Brasil), com uma área de aproximadamente 1233 km² (DE SOUZA *et al.*, 2017). A região é influenciada pelo clima tropical-úmido e hospeda diversos ecossistemas, como recifes de corais e manguezais (DE ALMEIDA *et al.*, 2018).

A BTS é caracterizada como uma vasta região dominada pelo fluxo das marés, com maiores profundidades na porção central e apresentando uma constrição em sua comunicação com o oceano entre a ilha de Itaparica e a cidade de Salvador (BARCELLOS *et al.*, 2014). Os rios Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé são importantes tributários da BTS (HAJTE *et al.*, 2019). A partir do ano 1985 o rio Paraguaçu teve seu regime hidrológico artificialmente controlado pela construção da barragem da Pedra Cavallo, desta forma a vazão média do rio estimada em 91 m³ s⁻¹ até 1986 caiu para cerca de 64 m³ s⁻¹ (ANDRADE *et al.*, 2017; CIRANO e LESSA, 2007).

Em termos de sedimentos, uma variação granulométrica de argila à areia muito grossa, com distribuição espacial diferenciada é observada na BTS (LESSA *et al.*, 2000). A areia de composição siliciclástica é predominante na porção sul e sudoeste do BTS, enquanto as frações finas (siltes e argilas) prevalecem na seção central e

norte (CBPM, 2012). Barcellos *et al.* (2014) concluíram que a entrada recente de lama na porção nordeste do BTS provém dos rios da área costeira adjacente.

3.4.2 Histórico de atividades antropogênicas na BTS

A BTS tem sido exposta às atividades antropogênicas desde finais do século XVI, quando foram destruídas grandes áreas da Mata Atlântica com a expansão de cultivos de cana-de-açúcar e a queima de madeira nos fornos (DE AZEVEDO, 2009). Nos séculos XVII e XVIII, os engenhos emitiam grandes quantidades de fumaça proveniente da produção do açúcar. Segundo Miller (1995) antes de meados do século XVIII, a madeira e seu subproduto, o carvão, constituíam as únicas fontes de combustível. No ano de 1819, a navegação à vapor na BTS ensaiou seus primeiros passos. No entanto, as embarcações à vela permaneceram como principal meio de transporte por quase todo o século (DE AZEVEDO, 2009). No final do século XIX, ocorreu um deslocamento da cultura do fumo na bacia do rio Paraguaçu (ANDRADE *et al.*, 2017). O Recôncavo Baiano foi um dos maiores produtores de açúcar no mundo até meados do século XIX (CAROSO *et al.*, 2011). A partir do século XX o transporte ferroviário iniciado no século passado começaria a declinar, em decorrência da chegada do automóvel, do caminhão e da construção de estradas de rodagem (DE AZEVEDO, 2009). Na época era produzido industrialmente chumbo e era extraída areia do rio Paraguaçu para a construção (CAROSO *et al.*, 2011). A descoberta de poços de petróleo (1941-1950) e o início de sua exploração na região e a instalação da primeira refinaria brasileira, Refinaria Landulfo Alves em Mataripe –RLAM (1950), induziu uma transformação socioeconômica e principalmente ambiental. Nos anos 1960 e 1970, ocorreu a construção do Complexo Industrial de Aratu – CIA (1967) e o maior polo petroquímico do hemisfério sul chamado Polo petroquímico de Camaçari – CIC (1978) (ANDRADE *et al.*, 2017). Na década de 1980, a construção da barragem Pedra do Cavalo no rio Paraguaçu resultou em uma dramática alteração do regime de entrada de água doce na baía (WAGENER *et al.*, 2010). Também, houve um crescimento de atividades portuárias dos portos estaduais de Salvador e Aratu (1975), como a implantação de portos privativos: TEMADRE (Terminal Madre de Deus, 1957), Usiba (1972), Dow Química (1977), Miguel de Oliveira (2005) e Cotegipe (2005) (CAROSO *et al.*, 2011). A industrialização promoveu uma significativa pressão antrópica, com desenvolvimento de indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas,

de produtos alimentícios, fertilizantes e o aumento da população (HATJE e ANDRADE, 2009; CAROSO et al., 2011), impactando a qualidade das águas por efluentes domésticos e industriais, e drenagens, assim como, na composição química da atmosfera (DA ROCHA et al., 2012). Além disso, desde a criação da RLAM têm sido reportados ao longo dos anos diversos vazamentos, derrames de óleo e incêndios, contribuindo para agravar a situação ambiental da BTS.

4 MATERIALES E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Neste trabalho, foi utilizada uma mistura de padrões analíticos (> 99% depureza) contendo os 16 HPA prioritários segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA), de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ da marca Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). A solução padrão foi composta por naftaleno (Nap), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pyr), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[a]pireno (BaP), benzo[k]fluoranteno (BkF), indeno[1,2,3-cd]pireno (IndP), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA) e benzo[ghi]perileno (BghiP). Além disso, foram preparadas soluções individuais dos padrões sólidos de benzo[e]pireno (BeP), perileno (Per) e coroneno (Cor) adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Como padrões internos foi usado uma mistura de HPA deuterados da US EPA 525 B adquirida da Supelco (Bella-fonte, PA), contendo acenafteno-d10 (Ace-d10), fenantreno-d10 (Phe-d10), criseno-d12 (Chr-d12) e perileno-d12 (Per-d12) na concentração de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em acetona, e os padrões deuterados individuais do fluoreno-d10 (Flu-d10) e do pireno-d10 (Pyr-d10) do Dr. Ehrenstorfer (Augsburgo, Alemanha) na concentração de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Uma solução de padrões foi preparada em DCM a partir da mistura dos 16 HPA prioritários, BeP, Per, Cor e os padrões deuterados com uma concentração final de 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Para a determinação de NHPA foi preparada uma solução estoque em DCM de concentração 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, a partir da solução de padrões SRM 2264 de grau analítico da Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, USA (NIST), contendo 1-nitronaftaleno (1-NNap), 2-nitronaftaleno (2-NNap), 1-metil-4-nitronaftaleno (1-metil-4-NNap), 1-metil-5-nitronaftaleno (1-metil-5-NNap), 1-metil-6-nitronaftaleno (1-metil-6-NNap), 2-metil-4-nitronaftaleno (2-metil-4-NNap), 2-nitrobifenil (2-NBp), 3-nitrobifenil (3-NBp), 4-nitrobifenil (4-NBp), 5-nitroacenafteno (5-NAce) e 2-nitrofluoreno (2-NFlu), assim como, os padrões líquidos de 3-nitrofenantreno (3-NPhe, 97,2%), 9-nitrofenantreno (9-NPhe, 99,8%) na concentração 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ adquiridos do Dr. Ehrenstorfer (Augsburgo, Alemanha), e a solução preparada dos padrões sólidos: 9-nitroantraceno (9-NAnt, 93%), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt, 90%), 1-nitropireno (1-NPry, 95%), 6-nitrocriseno (6-

NCry, 99%), 2-nitrobenzantrona (2-NBA, 99%) e 6-nitrobenzo[a]pireno (6-NBaP, 99%) adquiridos Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA).

Os OHPA considerados neste trabalho foram 1,4-benzoquinona (1,4-BQ, $\geq 99\%$), 1,4-naftoquinona (1,4-NQ, $\geq 99\%$), 9,10 fenantrenoquinona (9,10-PQ, 97%), 9,10-antraquinona (9,10-AQ, 97%) e 1,2-naftoquinona (1,2-NQ, 97%), adquiridas da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA) e benzantrona (Ben, $> 98\%$) da TCI (Tóquio, Japão). Soluções estoques de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ em tetrahidrofurano (THF, JT Baker, EUA) foram preparadas para todos os OHPA.

Todos os padrões de PASH, benzotiofeno (BT, $\geq 95\%$), 3-metilbenzotiofeno (3-MBT, 96%), dibenzotiofeno (DBT, 99%), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT, 96%), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, 97%), 4,6-dietildibenzotiofeno (4,6-DEDBT, 97%), benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno (2,1-BNT, 99%) foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Uma solução dos padrões PASH foi preparada em DCM com uma concentração final de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os solventes usados neste estudo foram de grau espectroscópico e HPLC. Diclorometano (DCM, 99,9%), acetronitrila (ACN, 99,8%) e metanol (MeOH, 99,9%) foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha).

Para a validação da metodologia foram utilizadas três soluções de trabalho preparadas a partir de diluições sucessivas: (1) mistura dos 16 HPA, BeP, Per, Cor, HPA deuterados, 1,4-NQ, 9,10-AQ, Ben ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) e 1,4-BQ, 1,2 NQ, 9,10-PQ ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$); (2) mistura dos NHPA ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) e (3) mistura dos padrões PASH diluídos ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) em DCM. Todas as soluções foram armazenadas no escuro a -20°C antes do uso.

4.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM MICROESCALA

As amostras de sedimentos dos testemunhos coletados em BTS foram extraídas seguindo o procedimento descrito por Santos *et al.* (2018) para HPA, NHPA e OHPA, assim como o método reportado por Bahia *et al.* (2021) para os PASH.

A etapa de extração foi realizada usando microextratores (Filtros Whatmann Mini™ UniPrep sem seringas, Whatmann, EUA), os quais constam de duas partes, uma câmara de vidro borossilicato com 0,5 mL de capacidade e um êmbolo contendo uma membrana de filtração PTFE (tamanho de poro de $0,22 \mu\text{m}$) em uma extremidade e na outra uma tampa para septo pré-fixado. Vale ressaltar, que o modelo de

microextrator escolhido tem a câmara de vidro a fim de evitar o contato das amostras e os extratos com partes plásticas, visto que isso pode causar um aumento nos interferentes.

Na Figura 2 são apresentadas as etapas dos processos de microextração e análises dos analitos. Inicialmente, cerca de 25 mg de sedimento foram pesados em balança analítica diretamente na câmara do microextrator (Figura 2a). Para a extração de HPA, NHPA e OHPA foram adicionados 500 μ L da mistura de 18% acetonitrila (ACN) em diclorometano (DCM) (Santos *et al.*, 2018). Para a extração de PASH, em um outro microextrator, uma nova alíquota de 25 mg de amostra foi pesada e adicionou-se 500 μ L da mistura de DCM e metanol (65:35, v:v) (Bahia *et al.* 2021). Na execução do procedimento a câmara contendo a amostra e os solventes orgânicos correspondentes foi semifechada com o êmbolo (Figura 2b). Em seguida os analitos foram extraídos por sonicação durante 23 minutos em um banho ultrassom (Figura 2c). Após a tampa foi pressionada manualmente para baixo até o microextrator alcançar o tamanho de um vial (2 mL), dessa forma foi separado o extrato do sedimento pelo filtro do êmbolo (Figura 2d). Esses métodos não requerem pré-concentração. Finalmente, o microextrator contendo o extrato foi encaminhado para análise GC-MS com injetor automático para determinação dos analitos (Figura 2e). Este procedimento analítico foi realizado em triplicata para cada amostra de sedimento.

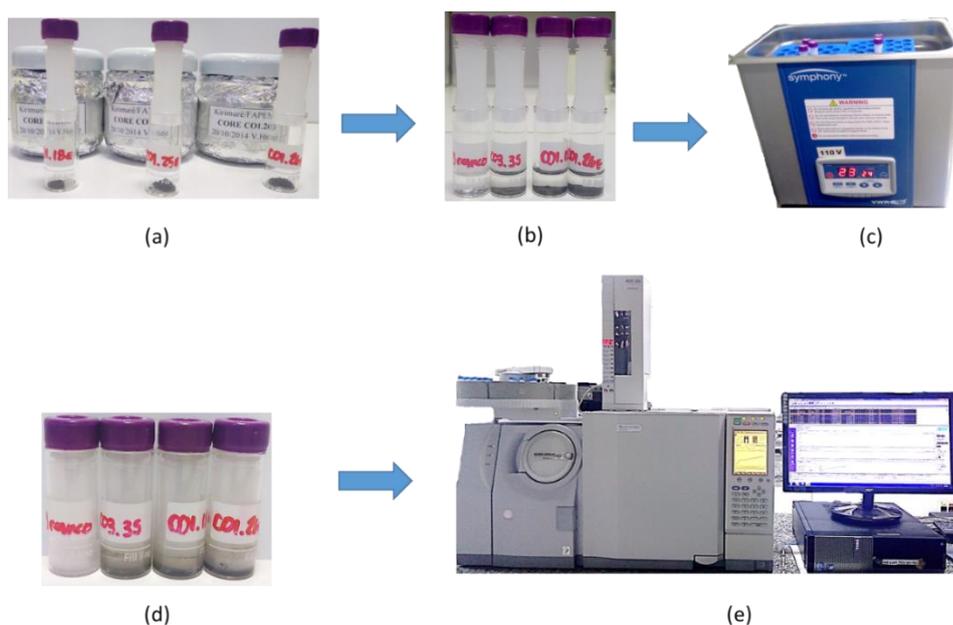


Figura 2– Etapas do procedimento de microextração assistida por ultrassom empregada para as amostras de sedimento e análise.

4.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises para HPA e derivados foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS, QP2010 Ultra, Shimadzu, Japão) equipado com um analisador quadrupolo e operado no modo ionização por elétrons (EI, a 70 eV). Utilizou-se uma coluna capilar Rtx-5MS (5% de fenilo, 95% de dimetilpolissiloxano, 30 m × 0,250 mm × 0,25 µm, Restek Bellefonte, EUA). A temperatura inicial do forno foi de 70° C por 2 minutos, com posterior aquecimento de 30° C min⁻¹ até 200° C, permanecendo por 5 min, seguido pelo aumento da temperatura de 5° C min⁻¹ até 330° C mantido por 0.67 min, para um total de 38 minutos de corrida. As temperaturas do injetor, da fonte de íons e da linha de transferência foram 310 °C, 250 °C e 280 °C, respectivamente. Durante a análise, hélio ultrapuro (99,999%) (White Martins, Brasil) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de fluxo de 1,15 mL min⁻¹. Um volume de 1,0 µL de extrato foi injetado no modo *splitless*. A quantificação de HPA, NHPA, OHPA e PASH nas amostras de sedimentos foi realizada no modo SIM (do inglês, *Singular Ion Monitoring*) e foram monitorados os íons específicos para cada composto (Tabela 7 e 8). Detalhes da otimização do método para a matriz de sedimentos podem ser encontrados nos trabalhos de Santos *et al.* (2018) e Bahia *et al.* (2021).

Tabela 7– Íons selecionados e tempo de retenção (TR) usados para quantificar de PASH

Nº	Composto	Íon de quantificação (m/z)	Íon de confirmação (m/z)	TR (min)
1	Benzotiofeno	134	89	5,54
2	3-metil benzotiofeno	147	148	6,26
3	Dibenzotiofeno	184	92	9,38
4	4-metil dibenzotiofeno	198	197	10,55
5	4,6-dimetil dibenzotiofeno	212	211	12,11
6	4,6 dietil dibenzotiofeno	240	225	15,09
7	Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno	234	232	19,68

m/z: massa/carga

Tabela 8– Íons selecionados e tempo de retenção (TR) usados para quantificar de HPA, NHPA e OHPA

Nº	Composto	Íon quant. (m/z)	Íon conf. (m/z)	TR (min)	Nº	Composto	Íon quant. (m/z)	Íons conf. (m/z)	TR (min)
1	Benzoquinona	108	110, 82	3,63	26	Pireno-d10	212	–	14,86
2	Naftaleno	128	102, 127	5,54	27	Pireno	202	101	14,92
3	1,4-Naftoquinona	158	102, 130, 76		28	9-Nitroantraceno	223	176, 165	15,40
4	Acenaftileno	152	151, 153, 76		29	9,10-Fenantraquinona	180	208	16,11
5	Acenafteno-d10	164	–	6,78	30	3-Nitrofenantreno	223	165, 176	16,65
6	Acenafteno	153	152, 151, 76	7,03	31	9-Nitrofenantreno	223	165, 176	17,44
7	Fluoreno-d10	176	–	7,19	32	Benzo[a]antraceno	228	226, 229, 114	20,64
8	Fluoreno	166	165, 82	7,22	33	Criseno-d12	240	–	20,71
9	1-Nitronaftaleno	173	127, 115	7,80	34	Criseno	228	226, 229, 114	20,82
10	1,2-Naftoquinona	130	158	7,84	35	Benzantrona	230	202, 231	21,39
11	1-Metil-4-Nitronaftaleno	187	115, 127	8,01	36	3-Nitrofluoranteno	247	200, 201	22,29
12	2-Nitronaftaleno	173	127, 115	8,02	37	1-Nitropireno	247	189, 201, 200	23,18
13	2-Nitrobifenil	199	152, 153, 151	8,19	38	Benzo[b]fluoranteno	252	250, 253, 126	25,51
14	1-Metil-5-Nitronaftaleno	187	115, 127	8,31	39	Benzo[k]fluoranteno	252	250, 253, 126	25,61
15	1-Metil-6-Nitronaftaleno	187	115, 127	8,64	40	Benzo[e]pireno	252	250, 253, 126	26,61
16	Fenantreno d10	188	–	9,57	41	Benzo[a]pireno	252	250, 253, 126	26,80
17	2-Metil-4-Nitronaftaleno	187	115, 127	9,59	42	Perileno-d12	264	–	27,05
18	Fenantreno	178	176, 152	9,63	43	Perileno	252	251, 126	27,15
19	Antraceno	178	176, 89, 152	9,74	44	6-Nitrocriseno	215	273	27,39
20	3-Nitrobifenil	199	152, 153, 151	10,02	45	2-Nitrobenzantrona	245	189, 246	27,54
21	4-Nitrobifenil	199	152, 153, 151	10,42	46	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	138, 274	30,99
22	9,10-Antraquinona	208	180	12,37	47	Dibenzo[a,h]antraceno	278	139	31,14
23	5-Nitroacenafteno	199	152	13,12	48	6-Nitrobenzo[a]pireno	267	250, 251, 297	31,79
24	Fluoranteno	202	101	13,97	49	Benzo[ghi]perileno	276	138, 274	31,83
25	2-Nitrofluoreno	165	211, 152	14,80	50	Coroneno	300	150, 298	36,39

Íon quant.: íon de quantificação; Íons conf.: íons de confirmação; m/z: massa/carga

4.4 GARANTIA E CONTROLE DE QUALIDADE (QA/QC)

A fim de evitar a contaminação, toda vidraria não volumétrica (incluindo a câmara de vidro dos microextratores) foi limpa com solventes orgânicos usando o banho de ultrassom por 15 minutos e aquecida em uma mufla a 450 °C por 4 h, seguindo o método EPA 610 (US EPA, 1986).

Foram avaliadas possíveis contaminações no GC-MS, solventes, reagentes, vidrarias e brancos do método de extração. No GC-MS foi monitorado a presença de algum composto interferente realizando análises na ausência de qualquer amostra. Os brancos do método de extração, referentes aos microextratores que contêm somente a mistura de solvente (sem amostra), os quais passam pelo mesmo processo de extração a cada batelada de 10 amostras (MITRA, 2004). Além disso, antes de realizar as extrações foi adicionado uma concentração conhecida da mistura de HPA deuterados (Ace-d10, Flu-d10, Phe-d10, Pyr-d10, Chr-d12 e Per-d12).

Nenhum composto interferente foi detectado no mesmo tempo de retenção dos analitos nos brancos do instrumento, vidraria ou solventes orgânicos.

O Nap, Ace e Phe foram detectados no branco do método em concentrações acima do limite de quantificação. Esses valores foram subtraídos nas concentrações das amostras.

A identificação dos compostos alvo nas amostras foi realizada comparando seus tempos de retenção e íons com os correspondentes dos padrões de calibração, seguindo os critérios de SANCO/12571/2013. O tempo de retenção dos analitos da amostra deviam estar entre $\pm 0,20$ min em relação ao tempo de retenção dos padrões. Além disso, foram usados o íon de quantificação e vários íons de confirmação próprios dos padrões para identificar os compostos nas amostras (Tabela 7 e 8). Os picos considerados nas amostras foram os que apresentaram um sinal três vezes maior do que o ruído.

4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DE MICROEXTRAÇÃO

O método de análise de HPA, NHPA e OHPA originalmente foi desenvolvido para amostras de material particulado atmosférico por Santos *et al.* (2016). Posteriormente, outro trabalho realizou uma versão adaptada para amostras de sedimento (SANTOS *et al.*, 2018). Em 2021, o método foi otimizado e focado para

análises PASH em sedimentos por Bahia *et al.* (2021). No presente trabalho foi realizada a avaliação dos HPA, NHPA e OHPA em sedimentos reportado por Santos *et al.* (2018). Posteriormente, foram realizadas as análises de PASH seguindo Bahia *et al.* (2021).

As validações dos métodos foram realizadas de acordo com critérios sugeridos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (THOMPSON *et al.*, 2002). Dentre os parâmetros avaliados está o efeito de matriz, a linearidade das curvas de calibração, faixa de trabalho, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão, exatidão, e aplicação em amostras reais.

O efeito da matriz está relacionado à supressão ou intensificação do sinal do analito adicionado à matriz, em comparação ao analito dissolvido diretamente no solvente puro. Componentes da matriz (como sinalóis, íons metálicos e outros compostos orgânicos, etc) podem bloquear sítios ativos na coluna cromatográfica, fazendo com que mais moléculas de analito cheguem ao detector, intensificando desta forma o sinal do pico. No caso, da supressão do sinal, ela ocorre quando compostos não voláteis se acumulam no sistema GC, criando novos sítios ativos (BAHIA *et al.*, 2021).

Efeitos da matriz para análise de HPA e PASH em sedimentos foram reportados anteriormente por Bahia *et al.* (2021). Portanto, neste trabalho os efeitos de matriz para HPA, NHPA e OHPA foram testados qualitativamente injetando no GC/MS padrões da mesma concentração diluídos em solventes orgânicos (analito livre do efeito de matriz) e no extrato da matriz. Esse extrato foi o resultado de sucessivas extrações realizadas para uma amostra de sedimento como o método recomendado até que os sinais cromatográficos dos analitos de interesse não foram detectados (branco da matriz de sedimentos). As respostas cromatográficas das diluições em ambos os casos foram avaliadas e as porcentagens dos efeitos da matriz (EM) foram calculadas usando a equação 1 (KRUIVE *et al.*, 2015).

$$\% EM = \frac{\text{Sinal do analito}_{\text{no extrato da matriz}}}{\text{Sinal do analito}_{\text{no solvente}}} * 100\% \quad \text{Equação 1}$$

O valor do EM de 100% indica nenhum efeito de matriz, quando menor de 100% indica uma supressão do sinal do analito pelos compostos da matriz e acima de 100% indica um aumento do sinal do analito induzido pela matriz.

A expressão “reduzir o efeito da matriz” não significa um valor reduzido de % EM, mas sim um valor que se aproxima de 100%. Uma vez que não é provável que ocorra na prática uma eliminação efetiva das fontes dos efeitos da matriz, sua compensação pelo uso de métodos de calibração com matriz compatibilizada é obviamente a opção mais viável (HAJŠLOVÁ e ČAJKA, 2007).

Para a construção das curvas de calibração compatibilizadas com a matriz, foram considerados dez pontos nas seguintes faixas de concentração de: 0,5 – 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para HPA, HPA deuterados, 1,4-NQ, 9,10-AQ e Ben; 2 – 6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para 1,4-BQ, 1,2 NQ, 9,10-PQ; 5 – 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para NHPA e 0,5 – 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para PASH. Para o dibenzotiofeno as concentrações foram entre 0,5 – 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A linearidade foi avaliada a partir do coeficiente de determinação (R^2) das curvas analíticas com dez níveis de concentração, as quais foram injetadas em triplicata ($n= 3$) e analisadas empregando os métodos cromatográficos sugerido por Santos *et al.* (2018) e Bahia *et al.* (2021). Os LD e o LQ foram calculados considerando os parâmetros das curvas analíticas, conforme recomendado por Ribani *et al.* (2007). O LD foi obtido como $3 \times (S_B/a)$ e o LQ como $10 \times (S_B / a)$, onde “ S_B ” se refere ao desvio padrão do coeficiente linear e “ a ” é a inclinação da curva de calibração. A precisão instrumental foi avaliada em relação aos níveis de repetitividade usando os métodos cromatográficos reportados por Santos *et al.* (2018) e Bahia *et al.* (2021). A precisão intra-dia foi obtida avaliando o desvio padrão relativo (RSD) de sete injeções consecutivas de padrões analíticos ($n= 7$). A precisão inter-dia foi calculada avaliando o RSD de sete injeções consecutivas em três dias diferentes de padrões analíticos ($n= 21$). Para a precisão intra-dia e inter-dia, foi preparada uma solução padrão mista contendo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de NHPA, 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 1,4 NQ, 9,10-AQ, Ben e 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de 1,4 BQ, 1,2- NQ, 9,10 AQ. No caso dos PASH foi preparada uma solução de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. A exatidão foi avaliada através de testes de recuperação com material certificado e ensaios em amostras enriquecidas (adição de padrão). Como material de referência sedimentar certificado foi utilizado o SRM 1941b Sedimento marinho orgânico do NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia), o qual foi recolhido em ambiente marinho (Baltimore, MD, EUA). Este material de referência apresenta valores de concentração certificados para a maioria dos HPA estudados e de referência para acenaftileno, acenafteno e coroneno. Entretanto, não há níveis de concentrações notificadas para nenhum NHPA, OHPA e PASH. Logo, para essas classes de compostos foram determinadas as recuperações por adição de padrão nas

amostras em três níveis de concentração diferentes (n= 3) conforme pode ser visualizado na Tabela 9.

Tabela 9– Níveis de concentrações adicionadas nas amostras para determinar a porcentagem de recuperação como uma aproximação à exatidão.

Compostos	Nível baixo	Nível médio	Nível alto
HPA	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	20 $\mu\text{g L}^{-1}$
NHPA	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	80 $\mu\text{g L}^{-1}$
1,4-NQ, 9,10-AQ, Ben	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	20 $\mu\text{g L}^{-1}$
1,4 BQ, 1,2- NQ, 9,10 FQ	2 $\mu\text{g mL}^{-1}$	3 $\mu\text{g mL}^{-1}$	6 $\mu\text{g mL}^{-1}$
PASH	4 $\mu\text{g L}^{-1}$	60 $\mu\text{g L}^{-1}$	200 $\mu\text{g L}^{-1}$

HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; NHPA: nitro-HPAs; 1,4 NQ: 1,4-Naftoquinona, 9,10-AQ: 9,10-Antraquinona; Ben: Benzantrona; 1,4-BQ: 1,4-benzoquinona, 1,2- NQ: 1,2-Naftoquinona; 9,10 FQ: 9,10-fenantraquinona e PASH: heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos.

4.6 AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO

A etapa de coleta e preparo de amostra foi realizada em um período anterior ao início do presente trabalho, em outubro de 2014, pelo grupo de pesquisa liderado pela professora Dra. Vanessa Hatje e descrito em Andrade *et al.* (2017). Para o desenvolvimento da presente pesquisa, as amostras foram fornecidas já liofilizadas e moídas, devidamente armazenadas nos recipientes.

Quatro testemunhos de sedimentos localizados próximos a atividades industriais e/ou influenciados pelos rios da BTS (Figura 3), foram avaliados na parte norte nordeste e oeste da região da BTS. A coleta foi realizada por mergulhadores, com auxílio de cilindros de alumínio com o intuito de prevenir a contaminação das amostras.

O testemunho CO1 foi coletado perto da foz do rio Paraguaçu, essa região está influenciada pelo rio do Paraguaçu, enquanto o testemunho CO3 foi coletado em um local possivelmente influenciado pela descarga lançada no rio Subaé e pela proximidade do porto TEMADRE (transporte produtos petrogênicos). O testemunho CO4 foi coletado próximo ao porto e complexo industrial de Aratu, principalmente influenciado por atividades portuárias. O testemunho CO5 foi coletado na vizinhança da refinaria RLAM e o TEMADRE, nessa área ressalta-se a influência da indústria petrolífera.

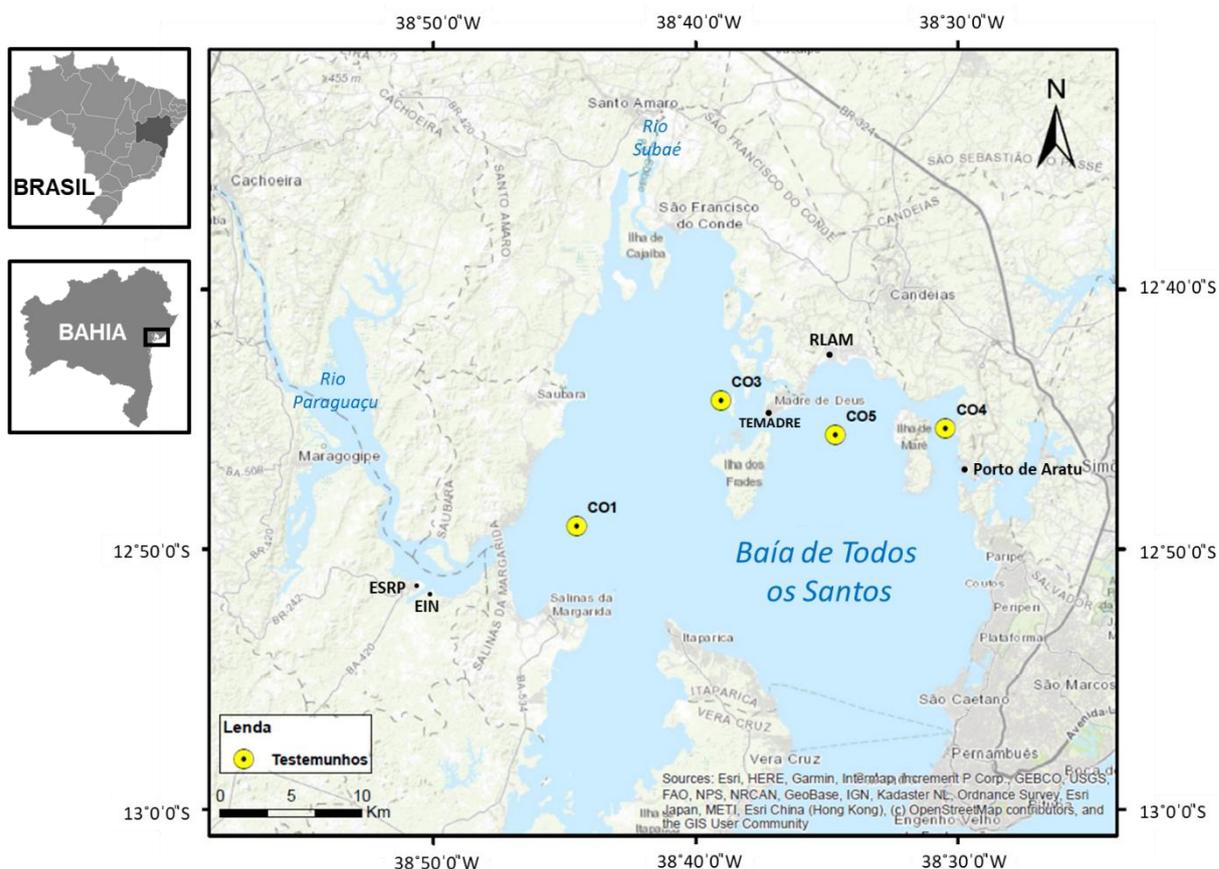


Figura 3– Localização dos testemunhos (CO1, CO3, CO4 e CO5) na Baía de Todos os Santos, Bahia. EIN: Estaleiro enseada indústria naval, CSRP: Estaleiro de São Roque do Paraguaçu, RLAM: Refinaria Landulfo Alves, e TEMADRE: Terminal Madre de Deus.

Na Tabela 10 são apresentados detalhes da amostragem, como identificação do testemunho, localização em coordenadas geográficas, profundidade à qual foi coletado e comprimento do testemunho.

Tabela 10– Detalhes dos testemunhos coletados na Baía de Todos os Santos

Testemunho	Latitude	Longitude	Profundidade (m)	Comprimento (cm)
CO1–Foz do rio Paraguaçu	12°49'04.6" S	38°44'32.3" W	9,8	107,5
CO3–TEMADRE	12°44'16.2" S	38°39'02.3" W	5,0	108
CO4–Porto Aratu	12°45'19.5" S	38°30'27.8" W	6,6	103
CO5–Refinaria RLAM	12°45'34.5" S	38°34'40.2" W	8,9	110

Os testemunhos com aproximadamente 110 cm de comprimento foram sub-seccionados continuamente em intervalos de 1 cm desde o topo até 20 cm de profundidade, e logo cada 2 cm na fração de sedimentos entre 20–100 cm profundidade. Os sedimentos foram armazenados a -20 °C, secados e pulverizados para posteriores análises.

4.7 ANÁLISES DOS DADOS

4.7.1 Interpretação das concentrações através de razões de diagnóstico

As razões de diagnóstico dos HPA são amplamente usadas para identificar as fontes dos HPA em ambientes aquáticos (CHEN *et al.*, 2020). Esta ferramenta indica uma classificação geral das fontes dos HPA como pirogênicas e petrogênicas. Várias razões de diagnóstico foram calculadas neste estudo, incluindo as que consideram derivados dos HPA (Tabela 11).

Tabela 11– Marcadores usados e sua interpretação de valores reportados para identificar diferentes fontes de HPA e derivados

Razão diagnóstico	Valores da razão	Interpretação da fonte	Referência
LMW/HMW	<1	Pirogênica	Wang <i>et al.</i> , 2006
	>1	Petrogênica	
Antraceno/(Antraceno + fenantreno)	<0,1	Petrogênica	Pies <i>et al.</i> , 2008; Davis <i>et al.</i> , 2019
	>0,1	Pirogênica	
Fluoranteno/(Fluoranteno +Pireno)	<0,4	Petrogênica	De La Torre-Roche <i>et al.</i> , 2009; Yunker <i>et al.</i> , 2002; Davis <i>et al.</i> , 2019
	0,4–0,5	Combustão petróleo	
	>0,5	Combustão de madeira, carvão e vegetação	
Benzo[a]antraceno/ (Benzo[a]antraceno +criseno)	<0,2	Petrogênica	Akyüz e Çabuk, 2010 Yunker <i>et al.</i> , 2002
	0,2–0,35	Mistura de fontes	
	>0,35	Pirogênica	
IndP/(IndP +BghiP)	<0,2	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	0,2–0,5	Combustão petróleo	
	>0,5	Combustão de carvão, madeira e vegetação	
9,10-Antraquinona/ antraceno	<1	Descarga direta	McKinney <i>et al.</i> , 1999
	>1	Deposição atmosférica	

LMW = somatório de Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant; HMW: somatório de Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IndP, DBahA, BghiP. Não inclui BeP, Per e Cor; IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno.

4.7.2 Análises estatísticas

Os dados obtidos a partir das análises cromatográficas foram processados usando Microsoft Excel versão 2010 para Windows. As análises estatísticas foram realizadas usando PAST o programa (versão 4.04) (HAMMER *et al.*, 2001).

As concentrações reportadas como menos que o limite de detecção (<LD) foram substituídas por metade do valor do limite de detecção conforme as indicações da EPA (US EPA, 2006).

O teste de *Shapiro- Wilk* foi realizado para avaliar se um conjunto de dados seguem uma distribuição normal. Quando as hipóteses $H_0: p > 0,05$ os dados seguem uma distribuição normal, no caso $H_1: p \leq 0,05$ os dados não seguem a distribuição normal.

Correlações bivariadas foram realizadas usando uma matriz de correlação de *Spearman* quando os dados foram não paramétricos (não seguem uma distribuição normal). Essa correlação descreve a relação entre as variáveis através de uma função monótona. De forma resumida, verifica-se se quando o valor de uma variável aumenta ou diminui, o valor da outra variável aumenta ou diminui, sejam lineares ou não.

Matrizes dos coeficientes de correlação de *Spearman* (r_s) foram geradas para cada testemunho, considerando como variáveis as concentrações dos PAC. Para analisar tal matriz é preciso olhar para as interseções entre os parâmetros. A força da correlação das variáveis é determinada pelo valor numérico do r_s . O valor do coeficiente varia entre -1 a 1, sendo que o sinal indica a direção negativa ou positiva. Quanto mais perto o valor for de 1, mais forte a correlação positiva, já um valor mais próximo de -1 indica uma correlação negativa. Se o valor da interseção for positivo, significa que ambas as variáveis aumentam. Caso contrário indica que o aumento de uma variável implica no decréscimo de outra. Na literatura não existe consenso sobre a interpretação dessas correlações. Neste trabalho, coeficientes de correlação $\geq 0,9$ são considerados muito fortes, entretanto aqueles acima de 0,7–0,89 são fortes, já valores abaixo de 0,4–0,69 são considerados moderada e por último, valores $< 0,39$ são fracos (DE ALMEIDA *et al.*, 2018). As correlações são significativas se $p < 0,05$ e não significativas se $p > 0,05$.

A análise de componentes principais (PCA) é aplicada a um conjunto de variáveis com o intuito de reduzir as dimensões das variáveis através da identificação dos componentes principais, sintetizando a informação comum a grupos de variáveis, ou seja, substituir um grupo de variáveis intercorrelacionadas por uma variável independente (componente principal). As componentes representam as fontes associadas às variâncias dos dados (VENTURA, 2015).

As variáveis foram previamente transformadas para logaritmo com o intuito de alcançar a distribuição normal e reduzir o impacto dos *outlier*. Os dados resultantes foram padronizados (centralizados e redimensionados). O procedimento adotado permite variáveis com diferentes ordens de grandeza e unidades, devido que a PCA analisa apenas a variabilidade dos dados (ANDRADE *et al.*, 1994).

4.8 ESTIMATIVA DA IDADE NOS TESTEMUNHOS

Devido à impossibilidade de realizar a datação nos testemunhos analisados e com o intuito de sugerir as possíveis fontes antropogênicas ao longo do tempo, foram usadas as taxas de sedimentação reportadas por Andrade (2016) para estimar a idade dos sedimentos. Na literatura, Lei, Zhang e Shan (2016) indicaram as tendências temporais de quatro testemunhos sedimentares da lagoa Taihu usando datação de sedimentos com ^{210}Pb realizada em dois testemunhos, um no Norte e outro no centro da lagoa.

Andrade (2016) realizou a análise de sedimentação utilizando o método de datação ^{210}Pb em testemunhos próximos aos analisados neste estudo, os quais foram coletados simultaneamente durante a campanha de amostragem (CI1–CI5). A atividade do ^{210}Pb foi determinada através da análise do decaimento do produto ^{210}Po por espectrometria alfa após a adição de ^{209}Po como traçador interno e digestão ácida assistida por microondas. As concentrações de excesso de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) usadas para obter os modelos de idade foram determinadas como a diferença entre o total de ^{210}Pb e ^{226}Ra (^{210}Pb suportado), que foi determinado para amostras selecionadas ao longo de cada testemunho por contagem de cintilação líquida de fundo baixo (Wallac 1220 Quantulus). Estas concentrações foram confirmadas com medidas por espectrometria gama e encontradas de acordo com as concentrações de ^{210}Pb total em profundidades abaixo dos horizontes de excesso de ^{210}Pb . A datação foi obtida usando-se o modelo de Fluxo Constante:Sedimentação Constante (CF:CS). Também, os autores indicaram que a taxa de sedimentação do testemunho CI3 não foi suportada pelo histórico de ocupação na área e/ou isótopos de Pb e mudanças nas concentrações de metais ao longo do perfil sedimentar. Portanto, usando as similitudes dos perfis com outro testemunho próximo foi sugerida a correção da taxa de sedimentação para CI3 como $1,24 \text{ cm ano}^{-1}$, para fins comparativos essa taxa de sedimentação foi usada neste trabalho. Esse valor está próximo ao registrado por Silva (2017) para um testemunho coletado na mesma área do CI3, que foi $0,96 \text{ cm ano}^{-1}$. Detalhes dos resultados das taxas de sedimentação foram reportados em Andrade (2016).

A estimativa da idade (anos) das amostras de diferentes profundidades (cm) para os quatro testemunhos foi calculada a partir das taxas de sedimentação (cm ano^{-1})

1) apresentadas na Tabela 12. O alcance cronológico permitiu indicar o contexto histórico da contaminação por PAC na BTS.

Tabela 12– Taxas de sedimentação de testemunhos sedimentares da BTS reportado por Andrade (2017)

Testemunho	Taxa de sedimentação (cm ano ⁻¹)
CI1	0,38 ± 0,02
CI3	1,24
CI4	1,50 ± 0,2
CI5	0,43 ± 0,04

4.9 VALORES-GUIAS DA QUALIDADE DO SEDIMENTO E RISCO ECOLÓGICO

Neste estudo foram comparadas as concentrações dos HPA detectados nas amostras com os valores das diretrizes de qualidade de sedimentos da NOAA (ERL e ERM), CCME (TEL e PEL) e CONAMA 454/12 (Nível 1 e Nível 2) apresentados na Tabela 6.

Com o intuito de avaliar os níveis de riscos dos HPA foram calculados os quocientes de risco (RQ) usando a equação 1 (AZAROFF *et al.*, 2020; DUDHAGARA *et al.*, 2016; SOLA *et al.*, 2022).

$$RQ = Ci/PNECi \quad \text{Equação 1}$$

Onde C_i concentração ambiental medida para a substância i e $PNEC_i$ a concentração prevista sem efeito para a substância i . Os valores de referência PNEC foram reportados por AZAROFF *et al.* (2020). Para estimar a toxicidade de uma mistura, o RQ para todas as substâncias do grupo de substâncias é somado:

$$\sum RQ_{mistura} = \sum RQ_i \quad \text{Equação 2}$$

Os valores da mistura de RQ_i e $\sum RQ_{mistura}$ foram então usados para avaliação de risco seguindo o critério recomendado por Dudhagara *et al.* (2016). Os valores de $RQ_i = 0$ indicam sem risco significativo; $RQ_i \geq 1$ sugere risco moderado e $\sum RQ_{mistura} = 0$ denota livre de risco; $1 \leq \sum RQ_{mistura} < 800$ indica risco moderado e $\sum RQ_{mistura} \geq 800$ significa risco alto para as espécies bentônicas nos sedimentos.

Os riscos carcinogênicos e mutagênicos induzidos por HPA em relação ao benzo[a]pireno foram avaliados pelos fatores de equivalência tóxica (TEQ^{carc}) calculados usando a equação 3 (KUMAR *et al.*, 2020a).

$$TEQ^{carc} = \sum_{i=1}^n (C_i * TEF_i) \quad \text{Equação 3}$$

Onde C_i é a concentração do composto i alvo e TEF_i é o fator de equivalência tóxica para os compostos i . Neste estudo, o BaA, BaP, BbF, BkF, IndP, DbaA e Chr foram avaliados devido que são suspeitos de causar câncer. Os fatores de equivalentes de toxicidade (TEF_i) desses compostos foram apresentados na Tabela 6.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE PAC EM SEDIMENTOS

Neste trabalho, foram avaliados e detectados os efeitos de matriz na análise de HPA, NHPA e OHPA em sedimentos (Tabela 13).

Tabela 13– Avaliação dos efeitos de Matriz (% EM) baseada na resposta do GC/MS de soluções preparadas no extrato da matriz e em solvente para HPA, NHPA e OHPA

HPA (10 µg L ⁻¹)	Sinal do analito no extrato da matriz	Sinal do analito no solvente	% EM	NHPA (50 µg L ⁻¹)	Sinal do analito no extrato da matriz	Sinal do analito no solvente	% EM
Nap	229376	180106	127	1-NNap	24932	33727	73,9
Acy	155507	120096	129	1-m 4-Nnap	31777	42269	75,2
Ace	108892	80651	135	2-NNap	26340	35279	74,7
Flu	105272	86704	121	2-Nby	3373	4745	71,1
Phe	145346	117744	123	1-m 5-Nnap	22139	29853	74,2
Ant	129554	107212	121	1-m 6-Nnap	15766	21269	74,1
Flt	127027	103887	122	2-m 4-Nnap	25443	59541	42,7
Pyr	136513	106101	129	3-Nby	38237	50124	76,3
BaA	97599	92515	105	4-Nby	24956	47600	52,4
Chr	102534	95098	108	5-NAce	18401	30097	61,1
BbF	84604	83002	102	2-NFlu	81651	78661	104
BkF	91342	87334	105	3-Nphe	10970	13290	82,5
BeP	95739	85060	113	9-Nphe	6059	6612	91,6
BaP	73761	74454	102	9-NAnt	37968	52427	72,4
Per	82066	76767	107	3-NFlt	18467	12771	145
IndP	53003	49966	106	1-NPyr	16164	10038	161
DBahA	55755	49402	113	6-NCry	19763	7250	273
BghiP	74001	67757	109	2-NBen	6127	1348	455
Cor	45890	27987	164	6-NBaP	40442	14619	277
OHPA (10 µg L ⁻¹)	Sinal do analito no extrato da matriz	Sinal do analito em solvente	% EM	OHPA (3 µg mL ⁻¹)	Sinal do analito no extrato da matriz	Sinal do analito em solvente	% EM
1,4-NQ	15990	35872	44,6	1,4-BQ	13275232	8132003	163
9,10-AQ	24985	23733	105	1,2-NQ	1125735	938068	120
Bem	23654	24006	98,5	9,10-PQ	451076	222448	203

Efeitos de matriz foram observados para a maioria dos compostos. Valores de %EM >100%, indicaram a intensificação do sinal para os HPA, NHPA mais pesados (3-NFlt, 1-NPyr, 6-NCry, 2-NBen, 6-NBaP) e OHPA (1,4-BQ, 1,2-NQ, 9,10-PQ). A intensificação do pico ocorre possivelmente porque compostos da matriz bloqueiam

os sítios ativos presentes na coluna, resultando em um maior número de moléculas de analito chegando no detector sem serem retidas na coluna (HAJŠLOVÁ e ČAJKA, 2007). O aumento da resposta cromatográfica para HPA e PASH em sedimentos foi reportada anteriormente por Bahia *et al.* (2021).

Valores de %EM <100%, indicaram a supressão do sinal. Este efeito foi verificado para a 1,4-NQ e para a maioria dos NHPA (desde 1-NNap até 9-NAnt, excetuando 2-NFlu). A supressão do sinal cromatográfico pode ser observada quando compostos não voláteis da matriz se acumulam no injetor e/ou na parte inicial da coluna do GC, criando novos sítios ativos (HAJŠLOVÁ e ČAJKA, 2007). No entanto, alguns compostos não mostraram um efeito forte da matriz com valores %EM próximos a 100%, como o caso BaA, BbF, BaP, 9,10-AQ, Ben e 2-NFlu.

Uma vez que constatada a presença do efeito de matriz no sedimento para uma parte considerável dos compostos, sua compensação foi realizada pelo uso de métodos de calibração alternativo denominado “matriz compatibilizada” (*matrix-match calibration*), com o intuito de compensar os efeitos da matriz e obter resultados quantitativos confiáveis e precisos nas análises de GC-MS. Deste modo, as curvas de calibração foram construídas nos extratos de uma amostra sem a presença de analitos.

Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros de mérito (R^2 , LD, LQ, faixa linear, precisão, testes de recuperação) dos métodos usados. As curvas analíticas para todos os compostos apresentaram valores de R^2 adequados variando de 0,9911 (9-NAnt) a 0,9998 (IndP e DBahA). Indicando assim, um bom ajuste entre a resposta observada e preditiva.

Tabela 14– Parâmetros de mérito e níveis de concentrações adicionadas nas amostras para determinar a porcentagem de recuperação como uma aproximação à exatidão

Composto	Faixa linear	R ²	LD	LQ	Precisão		% Recuperação com adição padrão		
					Intra-dia (%) (n=7)	Inter-dia (%) (n=21)	5 µg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹	20 µg L ⁻¹
Nap	1,0-20	0,9971	3,00	9,80	4,30	5,50	86,4 ± 1,6	100 ± 5,5	104 ± 10
Acy	0,4-20	0,9994	2,00	7,00	5,80	7,79	83,0 ± 5,1	88,4 ± 2,8	110 ± 6,1
Ace-d10	0,6-20	0,9988	2,80	9,00	4,65	6,44	116 ± 5,8	98,0 ± 3,1	98,5 ± 3,7
Ace	0,5-20	0,9992	2,60	8,40	5,11	7,03	80,1 ± 3,5	84,1 ± 1,4	102 ± 8,2
Flu-d10	0,9-20	0,9974	2,00	6,00	4,28	6,22	99,0 ± 6,2	91,0 ± 4,1	94,3 ± 6,1
Flu	0,7-20	0,9986	1,60	5,60	4,89	6,13	86,0 ± 5,8	119 ± 8,0	112 ± 7,3
Phe-d10	0,9-20	0,9974	4,00	8,20	3,09	5,32	106 ± 4,1	98,6 ± 4,8	103 ± 6,0
Phe	0,9-20	0,9979	2,20	7,20	4,45	7,55	109 ± 5,8	97,0 ± 13,3	121 ± 6,0
Ant	0,7-20	0,9984	1,80	5,60	6,15	8,61	93,0 ± 5,3	106 ± 4,1	124 ± 6,2
Fit	0,4-20	0,9996	2,20	7,00	5,96	8,11	108 ± 4,5	120 ± 3,5	116 ± 2,8
Pyr-d10	0,9-20	0,9975	3,40	7,80	4,20	6,20	114 ± 4,6	100 ± 4,3	111 ± 4,8
Pyr	0,7-20	0,9986	2,60	7,20	6,53	8,21	83,0 ± 4,8	104 ± 5,6	122 ± 6,6
BaA	0,5-20	0,9994	2,80	7,40	9,02	12,5	115 ± 4,1	110 ± 4,9	119 ± 9,6
Chr-d12	1,0-20	0,9964	3,00	8,40	6,52	10,1	118 ± 4,7	97,8 ± 6,0	111 ± 8,2
Chr	0,5-20	0,9991	2,20	7,00	7,57	10,9	105 ± 3,8	111 ± 7,2	120 ± 4,3
BbF	0,6-20	0,9988	3,00	9,80	10,4	12,0	120 ± 3,2	110 ± 4,9	119 ± 4,1
BkF	0,7-20	0,9985	2,60	8,60	9,55	10,9	119 ± 4,1	97,0 ± 5,2	120 ± 4,3
BeP	0,7-20	0,9986	2,80	9,00	9,68	11,6	113 ± 4,4	102 ± 5,7	116 ± 6,7
BaP	0,5-20	0,9991	2,40	8,60	12,5	14,3	89,0 ± 4,3	122 ± 6,4	125 ± 8,4
Per-d12	0,9-20	0,9977	3,20	7,40	8,28	12,0	95,9 ± 5,0	81,6 ± 7,8	118 ± 8,2
Per	0,4-20	0,9996	2,20	7,00	11,5	12,9	114 ± 2,5	94,0 ± 3,0	123 ± 5,5
IndP	0,2-20	0,9998	1,40	4,70	14,7	16,5	120 ± 4,0	101 ± 4,3	133 ± 7,4
DBahA	0,2-20	0,9998	1,40	4,00	12,8	13,8	116 ± 13,9	106 ± 3,7	120 ± 1,5
BghiP	0,9-20	0,9976	2,80	9,60	12,2	13,3	101 ± 3,3	96,0 ± 6,7	113 ± 7,9
Cor	0,8-20	0,9979	4,20	5,40	13,9	16,2	94,0 ± 3,8	98,0 ± 9,7	104 ± 4,8

NHPA							10 µg L⁻¹	50 µg L⁻¹	80 µg L⁻¹
1-NNap	9,6-100	0,9971	10,0	32,0	7,04	13,1	113 ± 4,8	120 ± 0,7	112 ± 10,4
1-m 4-NNap	8,9-100	0,9975	40,0	134	8,96	15,5	106 ± 4,2	110 ± 10,1	110 ± 3,3
2-NNap	11,3-100	0,9960	32,0	100	6,81	11,8	98,2 ± 0,1	121 ± 3,7	120 ± 5,9
2-Nby	12,3-100	0,9953	73,8	246	6,58	12,2	109 ± 6,8	115 ± 5,7	118 ± 11,2
1-m 5-NNap	9,9-100	0,9970	59,2	197	7,17	11,9	119 ± 3,5	115 ± 7,0	117 ± 2,6
1-m 6-NNap	11,1-100	0,9962	66,4	222	7,62	12,3	109 ± 8,2	118 ± 8,7	113 ± 4,1
2-m 4-NNap	12,1-100	0,9954	72,8	243	6,34	9,61	112 ± 2,6	108 ± 14,1	116 ± 17,2
3-Nby	13,7-100	0,9941	82,4	274	6,74	11,3	115 ± 2,3	110 ± 3,9	116 ± 3,8
4-Nby	12,4-100	0,9952	74,6	249	6,43	9,82	114 ± 3,9	89,5 ± 8,1	117 ± 4,8
5-NAce	13,0-100	0,9947	20,4	67,4	7,73	10,7	102 ± 15,0	115 ± 8,8	118 ± 10,1
2-NFlu	13,0-100	0,9947	78,0	260	6,46	7,38	113 ± 12,4	118 ± 6,8	137 ± 8,4
3-NPhe	14,3-100	0,9936	86,0	287	6,56	7,12	111 ± 4,5	116 ± 12,8	86,2 ± 8,8
9-NPhe	12,9-100	0,9993	77,4	258	6,79	8,72	102 ± 14,9	118 ± 5,2	118 ± 16,2
9-NAnt	16,9-100	0,9911	101	338	8,75	16,3	116 ± 3,2	115 ± 8,9	119 ± 3,1
3-NFlt	11,7-100	0,9964	70,4	234	7,42	13,3	111 ± 4,5	107 ± 16,9	100 ± 9,7
1-NPyr	13,9-100	0,9950	83,2	277	7,76	13,7	116 ± 16,3	81,6 ± 19,1	96,0 ± 9,1
6-NCry	13,5-100	0,9952	81,2	271	6,62	17,4	118 ± 9,3	94,8 ± 9,4	110 ± 10,7
2-NBen	12,8-100	0,9934	101	339	13,4	14,7	119 ± 9,3	113 ± 8,8	108 ± 11,8
6-NBaP	14,5-100	0,9948	87,2	290	16,8	16,2	120 ± 2,3	82,8 ± 13,6	93,5 ± 16,6
OHPA							5 µg L⁻¹/ 2 µg mL⁻¹	10 µg L⁻¹/ 3,5 µg mL⁻¹	20 µg L⁻¹/ 5 µg mL⁻¹
1,4-NQ	0,5-20	0,9971	3,20	10,6	6,74	12,4	115 ± 6,1	112 ± 8,0	105 ± 6,2
9,10-AQ	0,7-20	0,9976	3,00	7,60	3,00	8,55	86,5 ± 3,7	98,6 ± 4,9	82,7 ± 7,6
Ben	0,9-20	0,9982	5,60	19,0	12,3	14,9	109 ± 7,8	115 ± 9,7	92,0 ± 11,2
BQ	569-6000	0,9987	3414	11379	5,04	8,97	82,1 ± 4,8	81,9 ± 8,0	81,3 ± 1,9
1,2-NQ	524,2-6000	0,9989	3145	10484	8,93	12,2	100 ± 10,2	91,4 ± 6,2	81,9 ± 7,4
9,10-PQ	3689,5-6000	0,9982	4137	13790	6,36	7,59	81,9 ± 3,9	91,8 ± 5,2	84,7 ± 2,5

PASH							4 µg L⁻¹	60 µg L⁻¹	200 µg L⁻¹
BT	5,37-60	0,9937	22,0	74,0	3,54	12,8	112 ± 5	89,3 ± 7,2	-
3-MBT	6,67-60	0,9987	20,4	68,2	7,84	15,4	113 ± 8	98,2 ± 5,7	-
DBT	5,04-200	0,9984	23,1	76,0	4,76	15,8	-	109 ± 16	98,5 ± 6,8
4-MDBT	3,95-60	0,9968	18,0	52,0	3,48	16,5	120 ± 10	80,6 ± 10,4	-
4,6-DMDBT	3,91-60	0,9951	10,0	33,0	6,39	18,0	105 ± 12	82,2 ± 11,6	-
4,6-DEDBT	3,49-60	0,9953	21,0	69,8	4,92	15,3	110 ± 2	113 ± 6,0	-
2,1-BNT	3,91-60	0,9942	23,6	78,2	6,55	17,9	109 ± 2	88,0 ± 1,2	-

Como os sedimentos são amostras sólidas, os valores do LD e LQ também foram calculados em unidades de ng g^{-1} de massa seca e apresentados na Tabela 14. Os valores de LD em unidades de massa/massa foram de $1,40 \text{ ng g}^{-1}$ (DBahA) a $4,20 \text{ ng g}^{-1}$ (Cor) para HPA, desde $10,0 \text{ ng g}^{-1}$ (1-NNap) até 101 ng g^{-1} (2-NBen) para NHPA, $3,00 \text{ ng g}^{-1}$ (9,10-AQ) a 4137 ng g^{-1} (9,10-PQ) para os OHPA e $10,0 \text{ ng g}^{-1}$ (4,6-DMDBT) a $23,6 \text{ ng g}^{-1}$ (2,1-BNT) para PASH. Os LQ variaram de $4,00 \text{ ng g}^{-1}$ (DBahA) a $9,80 \text{ ng g}^{-1}$ (Nap) para HPA, $32,0 \text{ ng g}^{-1}$ (1-NNap) a 339 ng g^{-1} (2-NBen) para NHPA, $7,60 \text{ ng g}^{-1}$ (9,10-AQ) a 13790 ng g^{-1} (9,10-PQ) para os OHPA e $33,0 \text{ ng g}^{-1}$ (4,6-DMDBT) a $78,2 \text{ ng g}^{-1}$ (2,1-BNT) para PASH. Comparados com outros trabalhos, os HPA mostraram menores valores do LD e LQ do que o trabalho reportado por Santos *et al.* (2018), com valores LD de $4,95 \text{ ng g}^{-1}$ a $23,8 \text{ ng g}^{-1}$ e valores do LQ de $16,5 \text{ ng g}^{-1}$ a $79,2 \text{ ng g}^{-1}$ para HPA e para OHPA valores de $13,0\text{--}4323 \text{ ng g}^{-1}$ e $63,4\text{--}14409 \text{ ng g}^{-1}$ do LD e LQ, respectivamente; embora a faixa linear usada por Santos *et al.* (2018) tenha sido maior. Os LD e LQ foram maiores para os NHPA no presente trabalho, devido possivelmente aos efeitos da matriz desses compostos, os quais não foram considerados por Santos *et al.* (2018). Para os PASH na literatura têm pouca informação sobre a análise destes compostos em sedimentos.

Em relação à precisão, o desvio padrão relativo (RSD) para precisão intra-dia variou de 3,00 % (9,10-antraquinona) a 16,8 % (6-nitrobenzo[a]pireno) e de 5,50 % (naftaleno) a 17,4 % (6-nitrocriseno) considerando o RSD para precisão inter-dia (Tabela 14). Estes valores não excederam o valor de 20%, indicando que o método é preciso considerando análises de traços em matrizes complexas como o sedimento conforme recomendado por Ribani *et al.* (2004).

Quanto à exatidão, avaliada através do material de referência sedimentar certificado (SRM 1941b da NIST) e adição de padrão em três níveis de concentração para os compostos não certificados. Para os 19 HPA, as recuperações médias variaram de $80,1 \pm 3,5\%$ (Ace) a $133 \pm 7,4\%$ (IndP) nos três níveis de concentração avaliados (Tabela 14), e os valores de recuperação usando material certificado variaram de $79,6 \pm 5,1\%$ (Per) a $120 \pm 3,5\%$ (Acy) (Tabela 15). Para NHPA, as porcentagens de recuperação se encontraram na faixa de $81,6 \pm 19,1$ (1-Npyr) a $137 \pm 8,4$ (2-NFlu), sendo este último o único valor no nível de maior concentração que excedeu o 120% recomendado. Para os OHPA, as recuperações estiveram na faixa

entre $81,3 \pm 1,9$ (1,4-BQ) e $115 \pm 9,7$ (Ben). Finalmente, os PASH variaram de $80,6 \pm 10,4\%$ a $120 \pm 10\%$ para o mesmo composto, o 4-MDBT.

Tabela 15– Avaliação da exatidão do método usando material de referência sedimentar certificado (SRM 1941b da NIST). Os valores de recuperação para cada composto são dados como a média \pm desvio padrão relativo.

HPA	Valor certificado (ng g ⁻¹)	Valor referência (ng g ⁻¹)	Valor obtido (ng g ⁻¹)	Recuperação (%)
Naftaleno	848 \pm 95		678	80,0 \pm 11,1
Acenaftileno		53,3 \pm 6,4	71	120 \pm 5,3
Acenafteno		38,4 \pm 5,2	39,1	102 \pm 5,2
Fluoreno	85 \pm 15		67,7	79,7 \pm 8,9
Fenantreno	406 \pm 44		403	99,3 \pm 4,9
Antraceno	184 \pm 18		148	80,2 \pm 6,1
Fluoranteno	651 \pm 50		630	96,8 \pm 7,8
Pireno	581 \pm 39		477	82,1 \pm 3,0
Benzo[a]antraceno	335 \pm 25		291	86,9 \pm 5,2
Criseno	291 \pm 31		382	86,5 \pm 2,7
Benzo[b]fluoranteno	453 \pm 21		473	104 \pm 2,2
Benzo[k]fluoranteno	225 \pm 18		392	114 \pm 2,6
Benzo[e]pireno	325 \pm 25		320	102 \pm 1,2
Benzo[a]pireno	358 \pm 17		322	90,0 \pm 8,3
Perileno	397 \pm 17		316	79,6 \pm 5,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	341 \pm 57		384	113 \pm 0,6
Dibenzo[a,h]antraceno	53 \pm 10		88,5	110 \pm 7,4
Benzo[ghi]perileno	307 \pm 45		292	95,1 \pm 1,2
Coroneno		72,6 \pm 4,7	93,3	97,1 \pm 4,0

5.2 ESTIMATIVA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS

Usando a taxa de sedimentação (cm ano⁻¹; Tabela 12) reportada por Andrade (2016) foi estimado o tempo de deposição dos sedimentos em relação a sua profundidade (cm) para cada testemunho (Tabela 16).

Considerando a profundidade dos testemunhos, o testemunho CO1, que corresponde a área da Foz do rio Paraguaçu abrange o período estimado de 1768 a 2010. Para CO3, que corresponde a área do TEMADRE, esses períodos vão de 1929 a 2014. Para CO4 (Porto de Aratu) e CO5 (RLAM), o período estimado foi na faixa de 1952–2014 e 1772–2013, respectivamente.

Tabela 16– Tempo de deposição estimado para os quatro testemunhos analisados nas diferentes profundidades

	Amostra	Profundidade (cm)	Idade estimada (ano)		Amostra	Profundidade (cm)	Idade estimada (ano)
CO1-FOZ DO RIO PARAGUAÇU	CO1-02	1,5	2010	CO3-TEMADRE	CO3-01	0,5	2014
	CO1-03	2,5	2007		CO3-03	2,5	2012
	CO1-04	4	2003		CO3-05	4,5	2010
	CO1-06	6,5	1997		CO3-07	6,5	2009
	CO1-09	9,5	1989		CO3-10	9,5	2006
	CO1-10	10,5	1986		CO3-13	12,75	2004
	CO1-16	18,25	1966		CO3-19	21,75	1996
	CO1-18	21,25	1958		CO3-22	26,25	1993
	CO1-25	31,75	1930		CO3-25	32	1988
	CO1-26	33,25	1927		CO3-31	44	1979
	CO1-33	45,5	1894		CO3-35	52	1972
	CO1-41	61,5	1852		CO3-39	60	1966
	CO1-49	77,5	1810		CO3-47	76	1953
	CO1-57	93,5	1768		CO3-55	92	1940
				CO3-62	106	1929	
CO4-PORTO DE ARATU	CO4-01	0,5	2014	CO5-RLAM	CO5-01	0,5	2013
	CO4-03	2,5	2012		CO5-03	2,5	2008
	CO4-05	4,5	2011		CO5-05	4,5	2004
	CO4-07	6,5	2010		CO5-07	6,5	1999
	CO4-10	9,5	2008		CO5-10	9,5	1992
	CO4-13	12,75	2006		CO5-13	12,5	1985
	CO4-16	17,25	2003		CO5-22	22,25	1962
	CO4-19	21,75	2000		CO5-25	26,75	1952
	CO4-25	33	1992		CO5-31	38	1926
	CO4-28	38	1989		CO5-39	54	1888
	CO4-31	45	1984		CO5-43	62	1870
	CO4-39	61	1973		CO5-51	78	1833
	CO4-47	77	1963		CO5-64	104	1772
	CO4-55	93	1952				

5.3 CONCENTRAÇÕES DOS PAC NA BTS

Dentre os analitos investigados, os HPA foram os compostos detectados com maior frequência tendo sido quantificados em todos os testemunhos (Tabelas A1–A4). Quanto aos NHPA, foram detectados apenas o 1-NNap, o 2-NNap e o 5-NAce das 19 espécies analisadas. Já dos 6 OHPA avaliados foi detectado apenas a 9,10-AQ. Os PASH detectados foram BT, 3-MBT, DBT, 4,6-DMDBT, 4-MDBT e 2,1-BNT. Os outros compostos alvo não foram quantificados provavelmente porque estavam em concentrações muito baixas (<LD) ou ausentes nas amostras (Tabelas A1-A4).

As concentrações totais das classes de compostos quantificados são apresentadas na Figura 4. É possível observar que os HPA totais (\sum HPA) foram mais abundantes no testemunho do Porto de Aratu (CO4). Destacando-se, que a proporção das concentrações dos HPA leves (\sum LMW) foram maiores em relação aos HPA

pesados (Σ HMW) para o testemunho da refinaria RLAM (CO5) em contraste com os outros testemunhos. Em relação aos NHPA, parecem diminuir em abundância quanto mais perto o testemunho foi coletado da refinaria (CO5). Os PASH totais (Σ PASH), mostraram níveis elevados de concentração no testemunho coletado próximo ao Porto de Aratu (CO4) e da refinaria RLAM (CO5). No caso da 9,10-AQ (Σ OHPA), mostrou maiores concentrações no testemunho CO5.

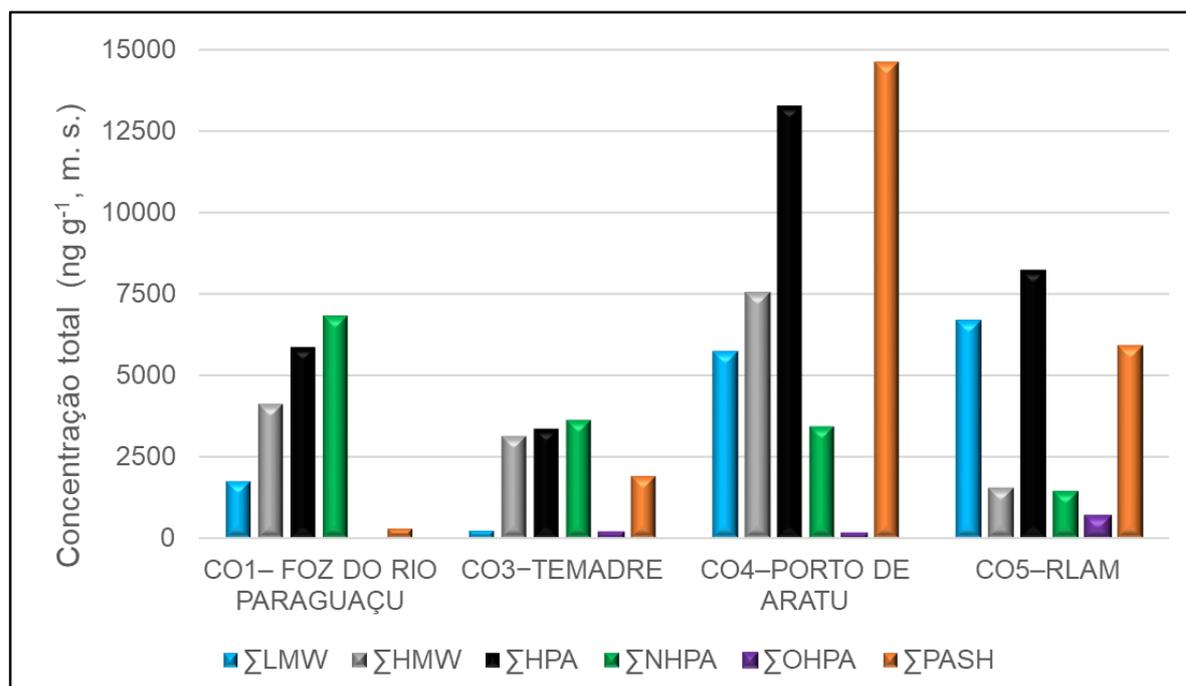


Figura 4– Concentrações totais dos PAC em testemunhos de sedimentos da BTS. LMW: somatório dos HPA de 2-3 anéis, HMW: somatório dos HPA de 4-7 anéis, Σ HPA: somatório dos 19 HPA, Σ NHPA: somatório dos NHPA, Σ OHPA: somatório dos OHPA e Σ PASH: somatório dos PASH.

5.3.1 HPA

Os valores das concentrações totais dos 19 HPA (em ng g^{-1} de massa seca) nos sedimentos dos testemunhos seguindo uma ordem decrescente foram: na faixa de 445 até 1825 ng g^{-1} , com um valor médio de 965 ng g^{-1} para o CO4 (Porto de Aratu); desde 382–1040 ng g^{-1} , valor médio de 655 ng g^{-1} para o CO5 (refinaria RLAM); variou de 83,8 a 732 ng g^{-1} , valor médio de 436 ng g^{-1} para o CO1 (Foz do rio Paraguaçu); a menor faixa de concentração foi entre 10,6 e 458 ng g^{-1} , com valor médio de 242 ng g^{-1} para o CO3 (TEMADRE) (Tabelas A1-A4). Esses valores indicaram que as áreas adjacentes ao Porto de Aratu (testemunho CO4) e na região próxima à refinaria RLAM (correspondente a CO5) apresentaram-se mais contaminadas com HPA quando comparados com os sedimentos coletados da área oeste da BTS (testemunhos CO1

e CO3). Os resultados estão de acordo com o estudo realizado por CRA (2004) na BTS, o qual indicou que nas áreas leste e norte da baía, próximas a Mataripe e ao Porto de Aratu, os sedimentos foram mais atingidos por HPA.

Em contraste com o estudo realizado por Venturini e Tommasi (2004) em 18 estações na área próxima à refinaria RLAM (na região de CO5), o qual reportou uma concentração máxima total de 4163 ng g⁻¹ em massa seca (m. s.) de 23 HPA em sedimentos superficiais (0–2 cm de profundidade), os sedimentos deste trabalho para essa área foram menos impactados por HPA (valor máximo de 1040 ng g⁻¹ m. s.).

Para fins comparativos, os valores das concentrações totais dos 16 HPA prioritários ($\sum_{16}\text{HPA}$) foram calculados: o CO4 apresentou valores na faixa de 445 até 1664 ng g⁻¹, com um valor médio de 882 ng g⁻¹; para CO5 a concentração variou de 382 a 1001 ng g⁻¹ e valor médio de 635 ng g⁻¹; para CO1 na faixa de 62,1–548 ng g⁻¹, valor médio de 344 ng g⁻¹; por último o CO3 com concentrações entre 10,6 ng g⁻¹ e 392 ng g⁻¹, com valor médio de 211 ng g⁻¹ (Tabela 17). Comparados com estudos anteriores realizados na BTS, as concentrações dos $\sum_{16}\text{HPA}$ nos testemunhos coletados próximos da refinaria RLAM neste trabalho foram relativamente maiores (382–1001 ng g⁻¹ m. s.) quando comparados com os valores < 468 ng g⁻¹, 3–800 ng g⁻¹ e 48–665 ng g⁻¹ m. s. reportados por Costa *et al.* (2016) e Wagener *et al.* (2010) (Tabela 17).

Tabela 17- Comparação das concentrações totais de HPA e derivados obtidos neste estudo com outros sedimentos coletados no mundo. Os valores estão na forma de faixa de concentração e (valor médio).

Localção	Ano coleta	Tipo de amostra	$\Sigma_{16}\text{HPA}$ (ng g ⁻¹ m.s.)	ΣNHPA (ng g ⁻¹ m.s.)	9,10-AQ (ng g ⁻¹ m.s.)	ΣPASH (ng g ⁻¹ m.s.)	Referência
BTS Brasil	2014	Testem. CO1	62-548 (344)	98-1262 (495)	-	<LQ-212 (119)	Este estudo
		Testem. CO3	11-392 (211)	122-422 (242)	12-26 (18)	<LQ-325 (188)	
		Testem. CO4	445-1664 (882)	74-601 (245)	7,6-44 (18)	<LQ-3218 (1217)	
		Testem. CO5	382-1001 (635)	33-300 (111)	33-104 (75)	<LQ-1160 (502)	
BTS Brasil	2010- 2011	Sedimentos superficiais	72-760	-	-	< LD-31	Eça <i>et al.</i> , 2021
BTS Brasil	2014	Sedimentos superficiais do rio Paraguaçu	621-943	211-662	<LQ-831	-	Santos <i>et al.</i> , 2018
BTS Brasil	2015- 2018	Sedimentos superficiais	<LD-533	-	-	-	De Almeida <i>et al.</i> , 2018
BTS Brasil	2002	Testem. (na área de CO5)	< 458	-	-	-	Costa <i>et al.</i> , 2016
BTS Brasil	2003	Testem.8 (área de CO4)	3-333	-	-	-	Wagener <i>et al.</i> , 2010
		Testem.10 (perto refinaria)	3-800	-	-	-	
		Testem.11 (perto refinaria)	48-665	-	-	-	
		Testem.14 (Foz rio Subaé)	11-442	-	-	-	
		Testem.19 (Acupe)	2-319	-	-	-	
Testem.45 (Baía Aratu)	<1-877	-	-	-			
EGSL Canadá	2018- 2020	Testem.	93-1621 (498)	-	-	-	Corminboeuf <i>et al.</i> , 2022
LMCC Austrália	-	Sedimentos superficiais de Lagoa	29-1060 (265)	36-292 (59)	4,5-520	-	Idowu <i>et al.</i> , 2020a
China	-	Sedimento de 7 manguezais	130-2089	-	14-65	-	Wang <i>et al.</i> , 2015b
USA	2010	Sedimentos superficiais de rios	44-26226	-	-	8,6-238	Witter e Nguyen, 2016
China	2016	Sedimentos superficiais de rio	162-309	2,53-45,4	-	-	Han <i>et al.</i> , 2019
Nigéria		Sedimentos superficiais de rio	642-2159	-	-	-	Parra <i>et al.</i> , 2020

(-) não medido. $\Sigma_{16}\text{HPA}$: somatório dos 16 HPA prioritários (US EPA); ΣNHPA : somatório dos NHPA; ΣOHPA : somatório dos OHPA; ΣPASH : somatório dos PASH. EGSL: Golfo de St. Lawrence; LMCC: Lake Macquarie City Council's.

Wagener *et al.* (2010) reportaram concentrações máximas de $\sum_{16}\text{HPA}$ de 333 ng g^{-1} e 800 ng g^{-1} para um testemunho localizado na área do Porto de Aratu (na região de CO4) e outro coletado perto da refinaria RLAM no 2003, respectivamente. No entanto, nesse mesmo trabalho foram reportados valores altos entre 541,5 ng g^{-1} e 2226,4 ng g^{-1} para amostras superficiais (0–5 cm de profundidade) coletadas em duas estações na área do Porto Aratu (na região de CO4). Já Eça *et al.* (2021) mostraram menores níveis dos $\sum_{16}\text{HPA}$ de 222–263 ng g^{-1} em sedimentos superficiais (acima 2 cm) coletados nas áreas de Madre de Deus, Mataripe e Candeias entre 2010 e 2011. No entanto, esses autores reportaram concentrações altas para outras áreas de BTS como Ilha Itaparica (760 ng g^{-1} massa seca) e o rio Subaé (619 ng g^{-1} massa seca). Outros estudos na BTS reportaram concentrações de $\sum_{16}\text{HPA}$ na faixa de 12,3–510,9 ng g^{-1} em amostras superficiais do 2011 (DE SOUZA *et al.* 2017). Em outro estudo, os valores obtidos para o estuário do rio São Paulo variaram de 11,5 ng g^{-1} a 1825 ng g^{-1} para HPA totais em sedimentos superficiais no ano 2014 (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Comparados com trabalhos reportados no mundo, as concentrações encontradas neste estudo foram similares àquelas reportadas em regiões de grande influência urbana e industrial (CORMINBOEUF *et al.*, 2022; IDOWU *et al.*, 2020a). Concentrações totais de HPA foram uma ordem de magnitude mais baixa nos sedimentos superficiais coletados no rio Jiuxiang (China), onde valores variaram de 162–309 ng g^{-1} massa seca (Tabela 17). Em contraste com este estudo, outros autores reportaram sedimentos de rios mais impactados por HPA na Nigéria e nos Estados Unidos, com concentrações totais de 642–2159 ng g^{-1} e 44–26226 ng g^{-1} massa seca, respectivamente (Tabela 17). Analisando-se as concentrações de HPA em diversas áreas do Brasil e do mundo, observa-se que os valores de concentração de HPA apresentam uma grande heterogeneidade.

Considerando-se os níveis de contaminação por HPA definidos por Baumard *et al.*, (1998) como: baixo (0–100 ng g^{-1}), moderado (100–1000 ng g^{-1}), alto (1000–5000 ng g^{-1}) e muito alto (> 5000 ng g^{-1}), observa-se na Figura 5 que as sub-frações de 56–106 cm de profundidade do testemunho CO3 (TEMADRE) e a amostra mais profunda (93,5 cm) do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu) mostraram um nível baixo de contaminação, enquanto a maioria dos sedimentos nos testemunhos estudados apresentaram poluição moderada, por último a amostra mais superficial (0,5 cm), além dos sedimentos de 9,5–33 cm do testemunho CO4 (Porto de Aratu) e o sedimento a

12,5 cm de profundidade do testemunho CO5 (RLAM) mostraram um nível alto de contaminação por HPA.

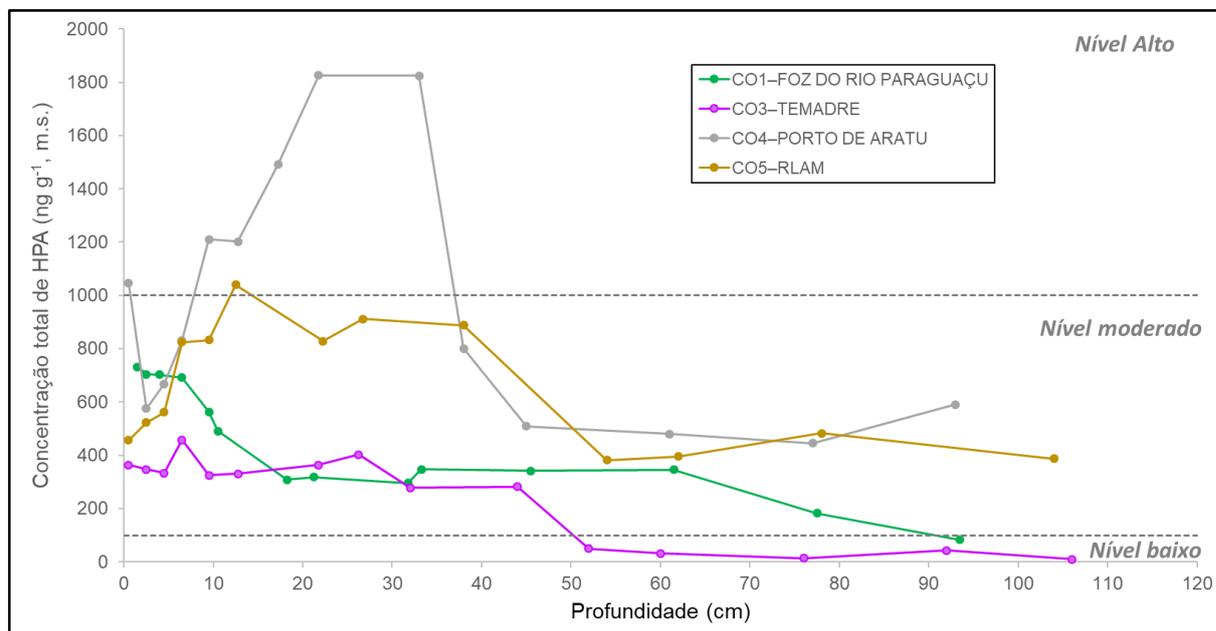


Figura 5– Classificação da contaminação por HPA nos sedimentos dos testemunhos CO1 (Foz do rio Paraguaçu), CO3 (TEMADRE), CO4 (Porto Aratu) e CO5 (RLAM) segundo os níveis reportados por Baumard *et al.*, (1998). As linhas tracejadas correspondem aos níveis: baixo (0–100 ng g⁻¹), moderado (100–1000 ng g⁻¹) e alto (1000–5000 ng g⁻¹).

Observando-se o contexto histórico de contaminação por diversas fontes antrópicas da BTS, incluem-se também a introdução de esgotos tratados e não tratados, carcinicultura, pesca, estaleiros, introdução de poluentes devido a embarcações e portos marítimos como TEMADRE, Salvador e Aratu, entre outros. Especialmente na área do Porto Aratu (CO4), que movimentou um total de carga de de 3 a 5 milhões de toneladas de produtos de 1996 até 2006 (RIOS, 2016), assim como o Complexo Industrial de Aratu (com mais de 140 indústrias), o Complexo Industrial de Camaçari (com mais de 90 empresas) e tem forte influência da refinaria RLAM (EÇA *et al.*, 2021).

Quanto às concentrações individuais de HPA no testemunho CO1, variaram de <LQ até 149 ng g⁻¹ (Pyr), sendo o acenaftileno (Acy) e o antraceno (Ant) os compostos menos quantificados (Tabela A1). Os HPA predominantes no testemunho CO1 foram pireno (Pyr), acenafteno (Ace) e perileno (Per), com valores totais no testemunho de 1034 ng g⁻¹, 713 ng g⁻¹ e 701 ng g⁻¹ em massa seca, respectivamente (Figura 6).

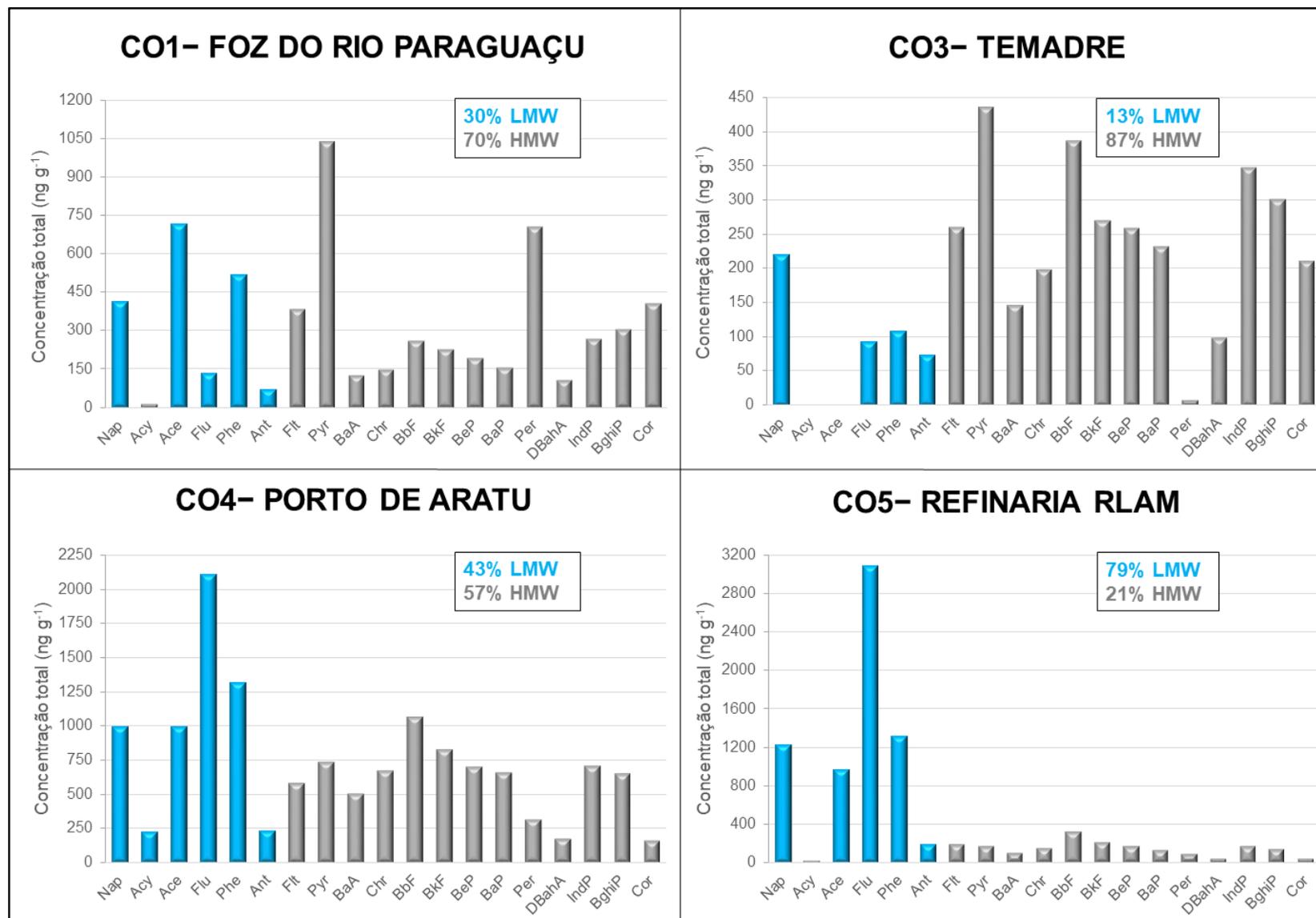


Figura 6– Concentrações totais dos HPA analisados, mostrando as porcentagens de LMW (soma dos HPA de 2-3 anéis) e HMW (soma dos HPA de 4-7 anéis) nos testemunhos CO1, CO3, CO4 e CO5 da BTS.

O testemunho CO3 apresentou variações de concentrações individuais entre <LQ e 66,4 ng g⁻¹ Pyr (Tabela A2). Entre os 19 HPA analisados, o Pyr foi a espécie predominante, seguido pelo BbF e IndP, com valores totais no testemunho de 435 ng g⁻¹, 386 ng g⁻¹, e 347 ng g⁻¹ m. s. (Figura 6). Os compostos não quantificados foram o Acy e o Ace (Figura 6 e Tabela A2). O Per teve o valor acima do limite de quantificação somente numa amostra (6,5 cm de profundidade) (Tabela A2).

O testemunho CO4, mostrou concentrações desde <LQ até 251 ng g⁻¹ m. s. de fluoreno (Flu) (Tabela A3). Dentre os HPA analisados, o Flu foi o composto predominante, seguido pelo fenantreno (Phe), com valores totais no testemunho de 2109 ng g⁻¹ e 1310 ng g⁻¹ m. s. (Figura 6).

O testemunho CO5 coletado próximo à RLAM, apresentou concentrações desde <LQ até 316 ng g⁻¹ (Flu) (Tabela A4). Os LMW foram predominantes quando comparados com os HMW, entre eles o Flu (3083 ng g⁻¹), o Phe (1306 ng g⁻¹) e o Nap (1214 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 6). No caso do Acy apresentou uma concentração acima do limite de quantificação somente para a amostra correspondente a 38 cm de profundidade (7,13 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela A4).

Por outro lado, os HPA de alta massa molar (HMW) foram predominantes nos testemunhos CO3, CO1 e CO4, correspondentes a 87%, 70% e 57% do $\sum_{19}\text{HPA}$. Pelo contrário, os HPA de baixa massa molecular (LMW) representaram 79% do $\sum_{19}\text{HPA}$ no testemunho CO5 (Figura 6). A alta contribuição de LMW comparados com compostos HMW é indicativo de fontes petrogênicas na área (BAUMARD *et al.*, 1998). Concordando esses resultados com a proximidade do testemunho CO5 à refinaria RLAM.

Os perfis verticais dos HPA totais ($\sum_{19}\text{HPA}$), assim como a contribuição dos LMW e HMW podem ser observados na Figura 7. Em geral, as concentrações dos $\sum_{19}\text{HPA}$ aumentaram gradualmente desde os segmentos mais profundos analisados (período pré-industrial) até as amostras superficiais (período industrial).

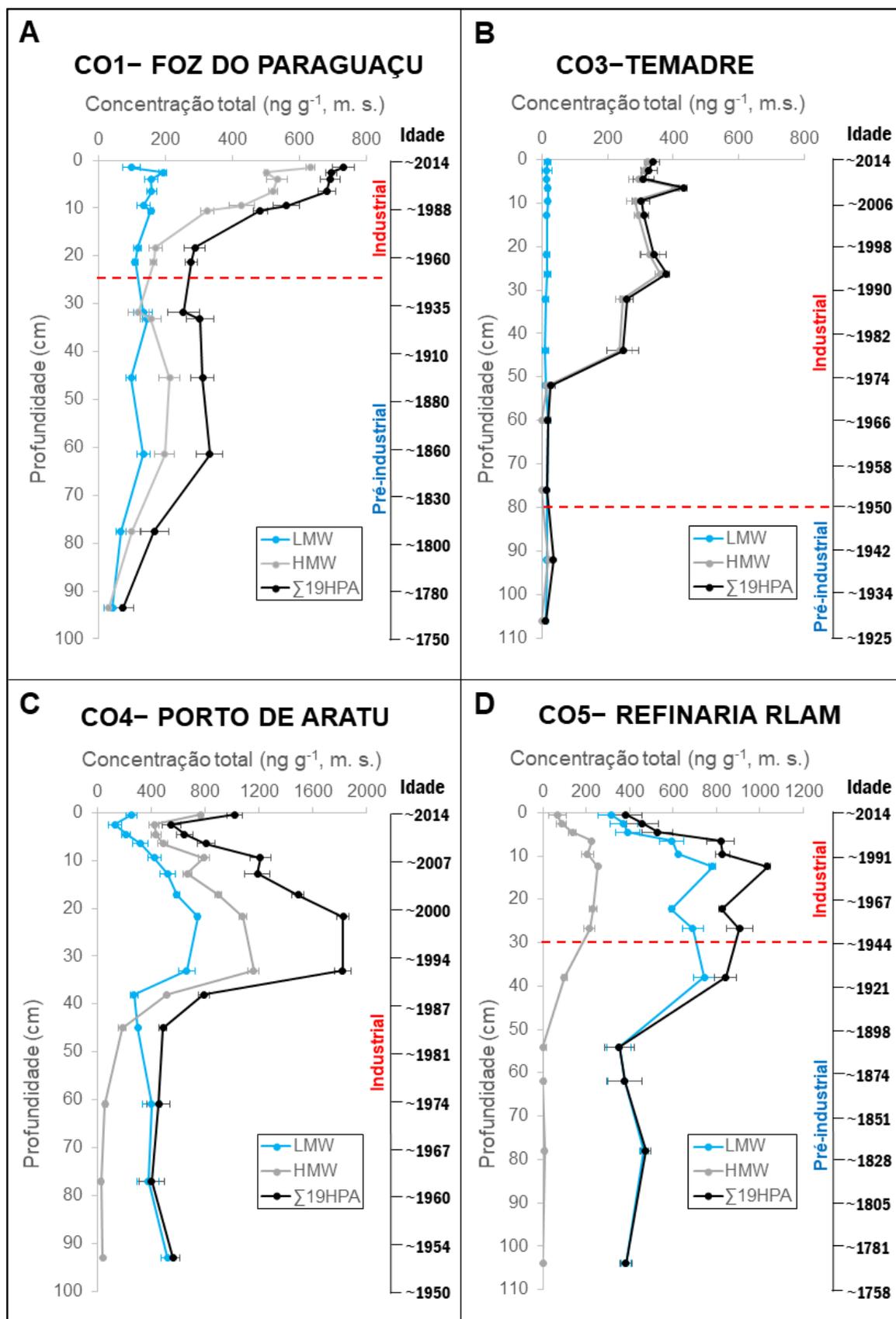


Figura 7– Perfis verticais da $\Sigma 19\text{HPA}$ (soma dos 19 HPA), LMW (soma dos HPA de 2-3 anéis) e HMW (soma dos HPA de 4-7 anéis), nos testemunhos: **A**) CO1, **B**) CO3, **C**) CO4 e **D**) CO5 da BTS. Lado direito está a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.

Na Figura 7A é possível observar que o testemunho coletado na área da Foz do rio Paraguaçu (CO1) apresentou um aumento nas concentrações dos $\sum_{19}\text{HPA}$ entre 93,5 cm (75,0 ng g⁻¹ m. s.) e 61,5 cm de profundidade (333 ng g⁻¹ m. s.), após as concentrações foram similares até 33,25 cm de profundidade (304 ng g⁻¹ m. s.). Em relação aos valores de $\sum_{19}\text{HPA}$, entre 31,75 cm (255 ng g⁻¹ m. s.) e 18,25 cm de profundidade (289 ng g⁻¹ m. s.) os valores das concentrações continuaram mostrando pouca variação (Figura 7A). A partir de 18,25 cm de profundidade até o sedimento de 1,5 cm de profundidade (período industrial) houve um incremento significativo na concentração dos HPA totais desde 289 ng g⁻¹ até um valor de 732 ng g⁻¹ em massa seca.

Por sua vez, o perfil vertical dos $\sum_{19}\text{HPA}$ no testemunho coletado na área do terminal TEMADRE (CO3), mostrou concentrações baixas nas amostras mais profundas entre 106 cm e 52 cm de profundidade (10,6–26,5 ng g⁻¹), valores expressos em termos de massa seca de sedimento) (Figura 7B). A partir de 44 cm até 0,5 cm de profundidade, os $\sum_{19}\text{HPA}$ foram mais abundantes, variando de 247 ng g⁻¹ no sedimento a 44 cm a 431 ng g⁻¹ m. s. na amostra a 6,5 cm de profundidade (período industrial).

Vale a pena ressaltar nas Figuras 7A e 7B para CO1 e CO3, a similaridade entre os perfis dos HPA pesados (HMW) e HPA totais ($\sum_{19}\text{HPA}$), mostrando a forte contribuição dos HMW ao longo do perfil de HPA totais. Além disso, em ambos os testemunhos os HPA leves (LMW) apresentaram concentrações menores comparados com os HMW. Esses resultados sugerem uma possível predominância das fontes pirogênicas nos testemunhos CO1 e CO3 (BAUMARD *et al.*, 1998).

No perfil de $\sum_{19}\text{HPA}$ do testemunho coletado perto do Porto Aratu (CO4), não foram observadas mudanças bruscas entre os sedimentos de 93–45 cm de profundidade, variando a concentração de 562 ng g⁻¹ no sedimento a 93 cm a 488 ng g⁻¹ no sedimento a 45 cm de profundidade (Figura 7C). Nessa porção de sedimentos (93–45 cm de profundidade) os perfis dos LMW mostraram maiores concentrações do que os HMW, indicando possivelmente a predominância das fontes petrogênicas nas amostras (Figura 7C). A partir de 38 cm de profundidade, o perfil dos HPA totais apresentou um incremento abrupto até atingir concentrações máximas (1824–1825 ng g⁻¹ m. s.) entre 21,75 cm e 33 cm de profundidade, seguido da diminuição dos HPA totais na amostra coletada 2,5 cm de profundidade (550 ng g⁻¹ m. s.), e finalmente aumentou no sedimento superficial de 0,5 cm de profundidade (1019 ng g⁻¹ m. s.).

Embora, as concentrações dos HPA leves (ver perfil de LMW) foram predominantes nas amostras da base do testemunho, a fração de sedimentos de 38–0,5 cm de profundidade mostraram maiores concentrações de HPA pesados (ver perfil de HMW), sugerindo possíveis mudanças de fontes de petrogênicas para pirogênicas dos HPA nos sedimentos (Figura 7C).

Quanto ao perfil dos HPA totais do testemunho coletado próximo à refinaria RLAM (CO5), apresentaram uma leve variação da concentração de 382 ng g⁻¹ até 352 ng g⁻¹ m. s. nas amostras de 104–54 cm de profundidade (período pré-industrial), devido ao fato que apenas os LMW foram quantificados (Figura 7D). Posteriormente, foi observado um aumento da concentração dos \sum_{19} HPA nos sedimentos de 38 cm a 6,5 cm de profundidade (842–1034 ng g⁻¹ m. s.), com um pico na amostra de 12,5 cm de profundidade (período industrial; Figura 7D). Em seguida, a concentração total dos HPA decresceu até 382 ng g⁻¹ no sedimento a 0,5 cm de profundidade (período industrial). Na Figura 7D pode ser observado que o perfil de LMW têm um maior efeito no perfil dos \sum_{19} HPA, indicando assim a predominância de fontes petrogênicas em todos os sedimentos do testemunho coletado próximo à RLAM.

Perfis individuais dos HPA no testemunho CO1 são apresentados na Figura 8. É possível observar na Figura 8A que nos sedimentos entre 93,5 cm e 33,25 cm de profundidade (período pré-industrial) foram quantificados LMW (Nap, Ace, Phe e Ant). A presença de HPA leves nos sedimentos mais profundos indicam que processos de degradação dos HPA ao longo do tempo não foram significativos, já que esses processos tendem a agir mais rapidamente nos LMW do que os HMW (LIMA *et al.*, 2003). A partir de 33,25 cm até 1,5 cm de profundidade (período industrial; Figura 8A), as concentrações dos LMW (2–3 anéis) tenderam a valores maiores quando comparados com a fração de sedimentos mais profundo (período pré-industrial), sendo que um valor máximo de concentração de 113 ng g⁻¹ de massa seca foi atingido pelo Ace em 2,5 cm de profundidade.

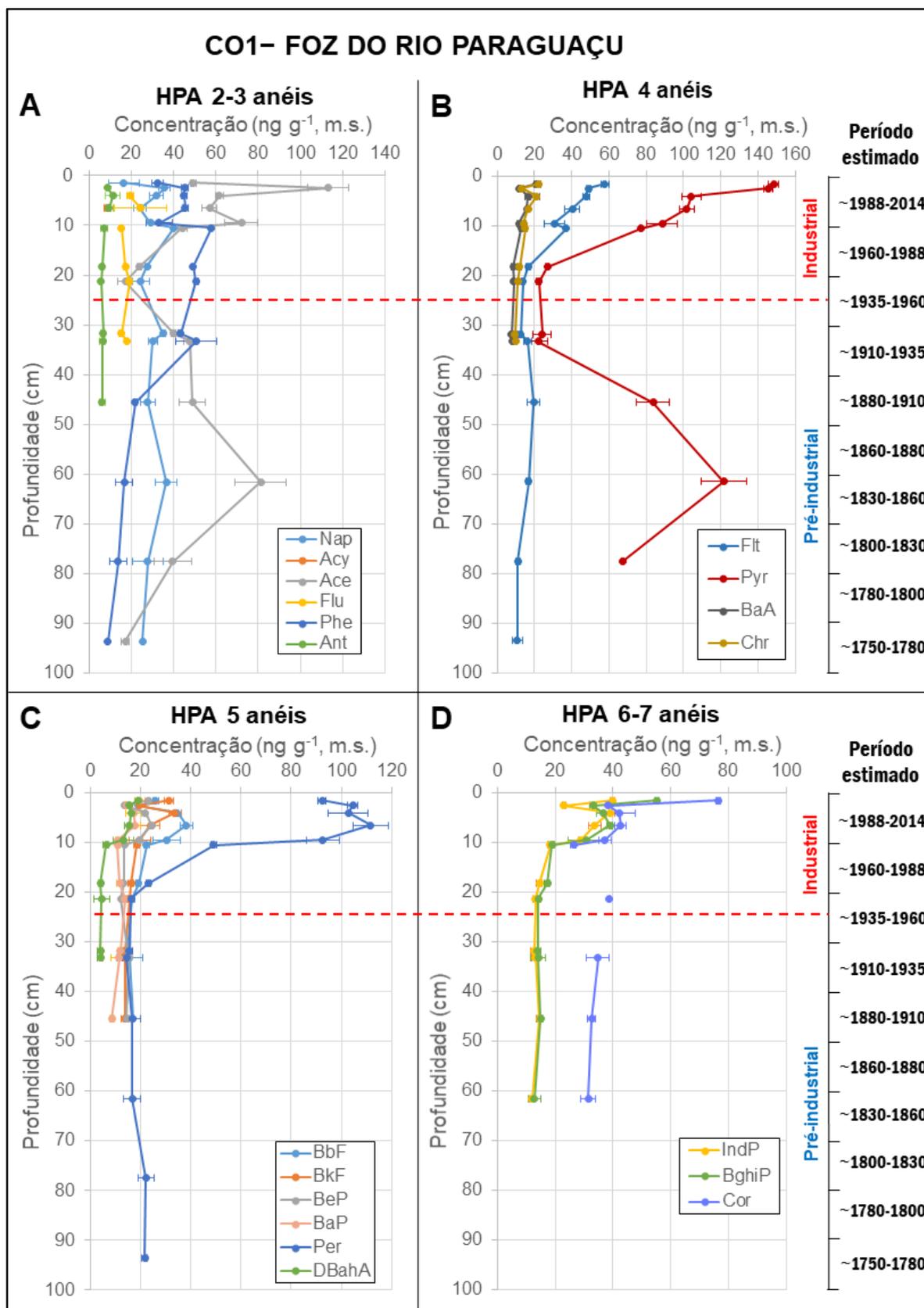


Figura 8– Perfis dos HPA em sedimento do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno.

No caso dos HPA de 4 anéis nas amostras entre 93,5 cm e 33,25 cm de profundidade (período pré-industrial) foram detectados o Flt e o Pyr (Figura 8B). Quanto o Flt apresentou um perfil constante com concentrações baixas ($<20 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$) nessa seção de sedimentos, o Pyr mostrou um pico com concentração máxima de 122 ng g^{-1} (massa seca) em 61,5 cm de profundidade. No período industrial foram detectados o Flt, Pyr, BaA e Chr (Figura 8B). A partir de 26,74 cm de profundidade até a amostra mais superficial (1,5 cm) as concentrações aumentaram rapidamente alcançando valores máximos ($148 \text{ ng g}^{-1} \text{ m.s.}$ para o Pyr). Na Figura 8C é possível observar que dos HPA de 5 anéis somente o perileno (Per) foi detectado nas frações profundas de sedimentos (93,5–45,5 cm de profundidade). No período industrial foram detectados todos os HPA de 5 anéis e apresentaram perfis similares entre eles (exceto o Per), sugerindo que esses compostos possuem possivelmente fontes idênticas (Figura 8C). Devido que o perileno mostrou uma tendência diferente na distribuição, ele será discutido separadamente da seção de avaliação de fontes. Na Figura 8D observa-se que HPA de 6 e 7 anéis (IndP, BghiP e Cor) foram quantificados a partir de 61,5 cm de profundidade mostrando concentrações constantes até 10,5 cm de profundidade, com valores $< 20 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$ para o IndP e BghiP, já o Cor mostrou concentrações entre $31,4\text{--}38,9 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$ As frações superiores de sedimentos (10,5–1,5 cm de profundidade; período industrial) mostraram aumento nas concentrações quando comparados com os sedimentos mais profundos, alcançando valores máximos de $40,0 \text{ ng g}^{-1}$ (IndP) a $76,6 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$ (Cor) na amostra mais superficial (período pré-industrial; Figura 8D).

Nas distribuições verticais do testemunho CO3, pode ser observado que entre 106–60 cm de profundidade foi quantificado apenas o Nap e na amostra de 92 cm de profundidade o Flu (período pré-industrial; Figura 9). Em geral, os LMW quantificados mostraram concentrações baixas ($< 20 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$) no testemunho (Figura 9A). O Acy foi detectado com valores $< \text{LQ}$ e o Ace não foi detectados nenhuma amostra do testemunho TEMADRE. Quanto aos HPA pesados foi quantificado o Pyr com concentração baixa ($< 20 \text{ ng g}^{-1} \text{ m. s.}$) na amostra a 92 cm de profundidade (período pré-industrial; Figura 9B). Nessa seção de sedimento, foram detectados em concentrações baixas ($< \text{LQ}$) o BeP, BaP e BghiP a 92 cm de profundidade, assim como para BghiP e IndP em 76 cm de profundidade.

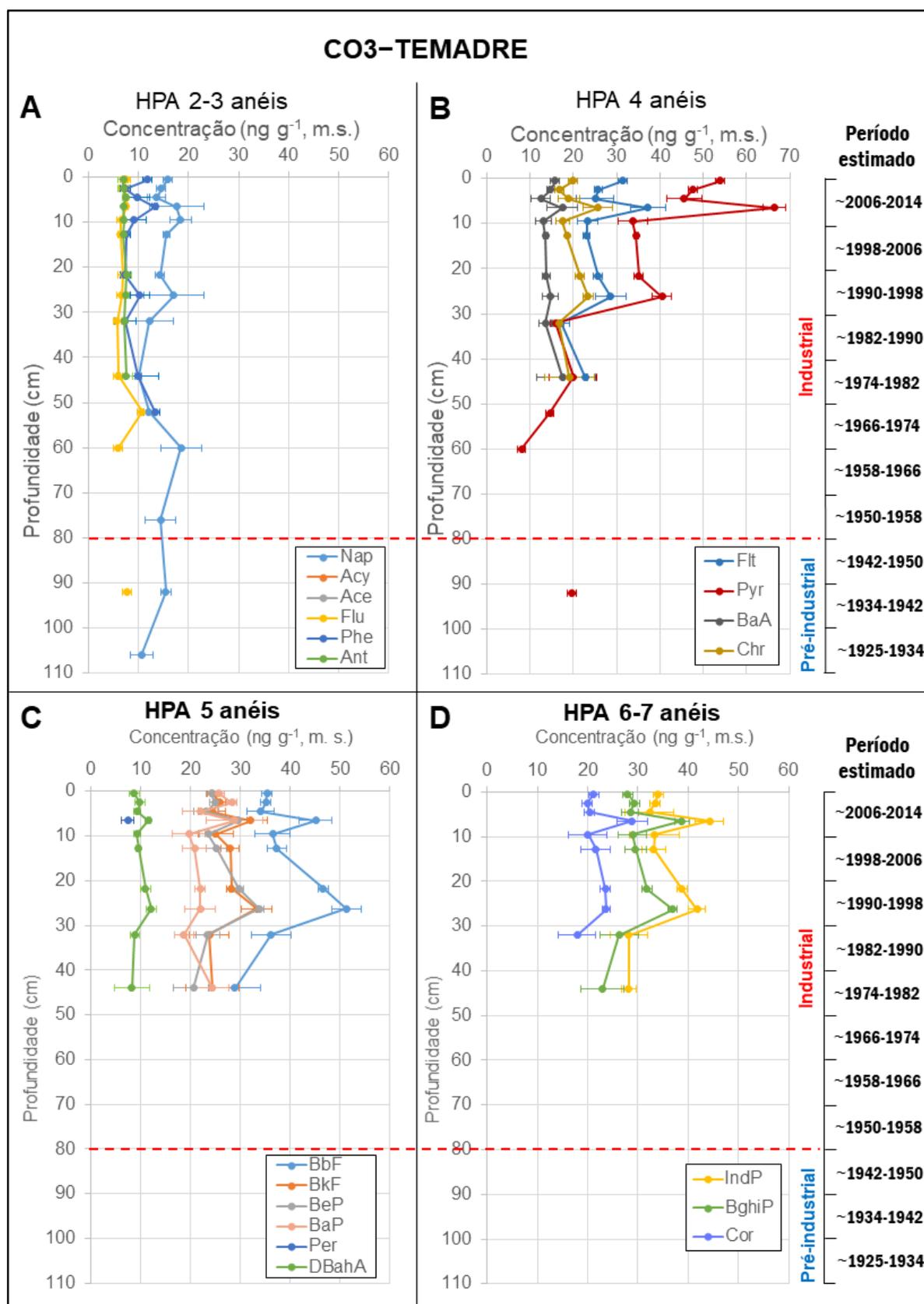


Figura 9– Perfis dos HPA analisados em sedimento do testemunho CO3 (TEMADRE), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno.

A partir de 52 cm até 0,5 cm de profundidade, os HPA pesados (4–7 anéis) apresentaram perfis similares com aumento gradual das concentrações e valores altos nos sedimentos de 44 cm, 26,25 cm e um máximo em 6,5 cm de profundidade (período industrial; Figura 9B–9D). No sedimento a 44 cm de profundidade as concentrações variaram de 8,21 ng g⁻¹ (DBahA) a 28,8 ng g⁻¹ (BbF). A amostra de 26,25 cm de profundidade apresentou a maior a concentração de BbF, IndP, Pyr e BghiP, com valores de 51,3 ng g⁻¹, 41,8 ng g⁻¹, 40,4 ng g⁻¹, 36,9 ng g⁻¹ em massa seca, respectivamente. No sedimento coletado a 6,5 cm de profundidade, apresentaram maior abundância o Pyr, BbF, IndP e BghiP, com valores de 66,4 ng g⁻¹, 45,1 ng g⁻¹, 44,2 ng g⁻¹, 38,8 ng g⁻¹, respectivamente (Figura 9B–9D).

Nas distribuições verticais dos HPA do testemunho CO4 (Porto de Aratu) (Figura 10), foi possível observar que a maioria dos HPA foram detectados nos sedimentos, no entanto não foram quantificados BaA, BeP, BaP e Per, IndP, BghiP e Cor nos sedimentos de 93 cm até 61 cm de profundidade (Figura 10B e Figura 10D). Nesse intervalo de sedimentos o Nap, Ace, Phe e Flu mostraram tendências decrescentes nas concentrações, entretanto, o Acy e o Ant apresentaram valores baixo em todos os sedimentos do testemunho CO4 (< 29 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 10A). Enquanto os HMW mostraram perfis constantes de concentrações baixas nos sedimentos (Figura 10B–10D). Os compostos mais abundantes foram o Phe (167 ng g⁻¹) a 93 cm e o Flu (161 ng g⁻¹) a 77 cm de profundidade (Figura 10A). A partir de 38 cm até 0,5 cm de profundidade, Nap, Ace e Flu mostraram perfis similares na forma de curva com platô, já o Phe mostrou um pico a 21,75 cm de profundidade (193 ng g⁻¹) (Figura 10A). No entanto, os HMW como Flt e Pyr apresentaram valores máximos de 83,6 ng g⁻¹ a 21,75 cm e 134 ng g⁻¹ a 17,25 cm de profundidade, respectivamente (Figura 10B). A maioria dos HMW exibiram perfis similares, com valores máximos a 33 cm, 9,5 cm e 0,5 cm de profundidade (Figura 10B–10D). Contudo, no sedimento a 33 cm de profundidade tanto os LMW como o Flu (249 ng g⁻¹ m. s.), Ace (132 ng g⁻¹ m. s.) e Nap (122 ng g⁻¹ m. s.), quanto os HMW como o BbF (149 ng g⁻¹ m. s.), BkF (123 ng g⁻¹ m. s.), BaP (115 ng g⁻¹ m. s.) foram abundantes (início anos 1990; Figura 10A e 10C). Assim mesmo, HPA leves e pesados foram abundantes na amostra a 9,5 cm de profundidade, com concentrações de 165 ng g⁻¹ (Flu), 108 ng g⁻¹ (BbF), 92,9 ng g⁻¹ (Phe) e 83,4 ng g⁻¹ em massa seca (BkF) (Figura 10A e 10C). Já a 0,5 cm de profundidade, mostraram concentrações altas o Flu (110 ng g⁻¹ m. s.), o BbF (100 ng g⁻¹ m. s.) e o BkF (83,3 ng g⁻¹ m. s.) (início século XXI; Figura 10A e 10C).

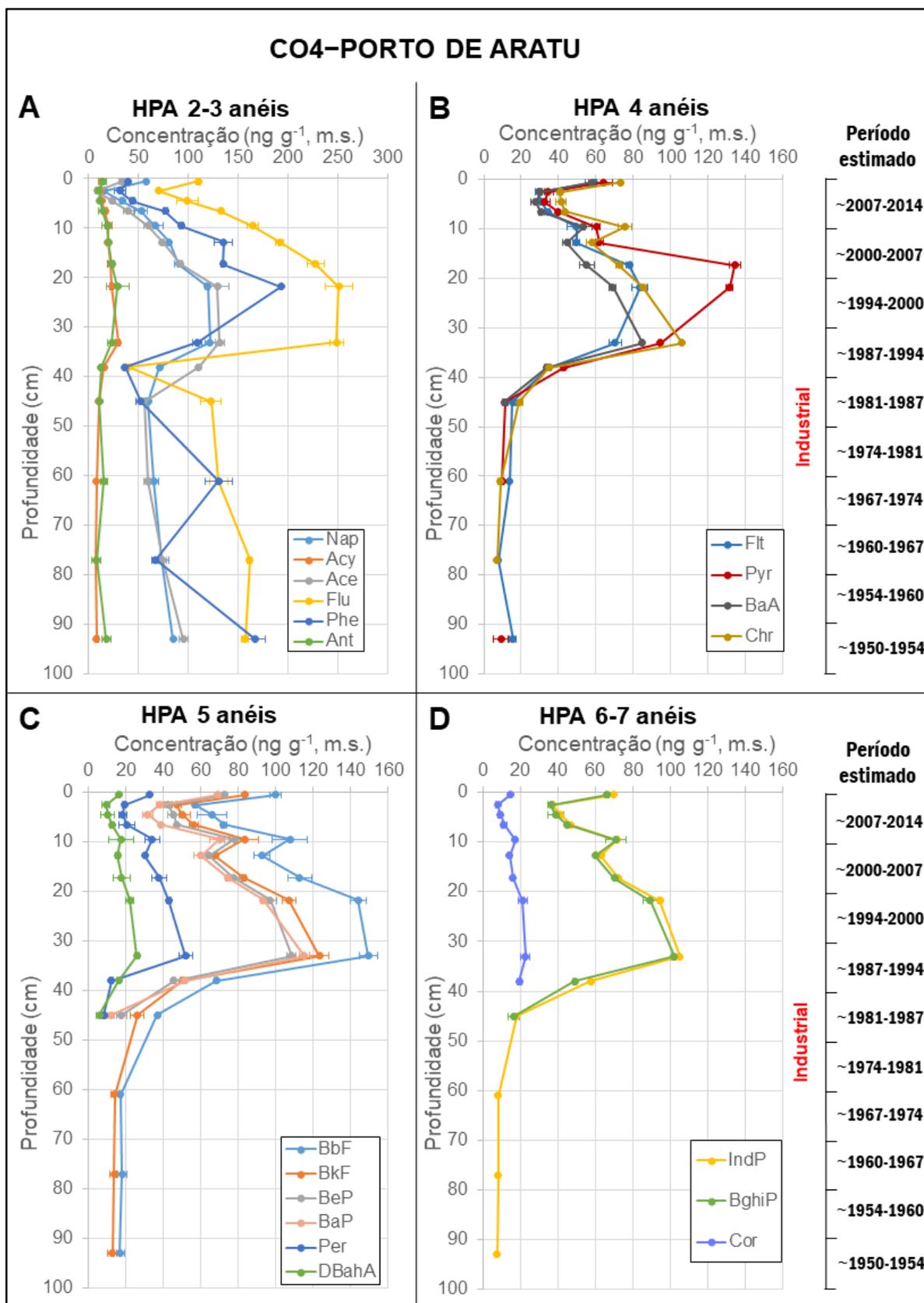


Figura 10– Perfis dos HPA analisados em sedimento do testemunho CO4 (Porto de Aratu), indicando os períodos industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[ah]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno.

Na Figura 11 são apresentados perfis do testemunho CO5, coletado próximo a refinaria RLAM. Observa-se que a maioria dos LMW (2–3 anéis) foram detectados em todas as amostras desse testemunho, exceto o Acy, (<LQ) (Figura 11A). O Ant apresentou concentrações baixas (<20 ng g⁻¹ m. s.) em todas as amostras do testemunho (Figura 11A).

Dos HMW (4–7anéis) apenas o Flt foi quantificado na amostra de 78 cm de profundidade, assim como, BbF, BkF e IndP a partir da amostra a 54 cm de profundidade (período pré-industrial; Figura 11B). Desde 38 cm até 0,5 cm de profundidade (período industrial), todos os HPA mostraram perfis com valores de concentração maiores comparados com a fração de sedimentos na faixa de 54–104 cm de profundidade (período pré-industrial; Figura 11A–11D). Em geral, os LMW como Flu, Nap, Phe e Ace mostraram concentrações > 50 ng g⁻¹ em contraste com os HMW (< 43 ng g⁻¹) ao longo do testemunho, indicando predominância de fontes petrogênicas (Figura 11A–11D). Na Figura 11A se observam nos perfis dos LMW valores máximos na faixa de 38–26,75 cm de profundidade e um pico em 12,5 cm de profundidade. Entre 38–26,75 cm, o Flu mostrou concentrações de 310–306 ng g⁻¹ m. s., o Phe de 155–121 ng g⁻¹ m. s., o Nap de 140–132 ng g⁻¹ m. s. e o Ace de 118–113 ng g⁻¹ m. s. As concentrações máximas em 12,5 cm de profundidade foram 316 ng g⁻¹, 183 ng g⁻¹, 134 ng g⁻¹, 124 ng g⁻¹ m. s para Flu, Phe e Ace (Figura 11A). No caso dos HMW, o Pyr e o Flt apresentaram dois picos sendo predominante as concentrações a 12,5 cm de profundidade, com valores de 30,8 ng g⁻¹ e 28,4 ng g⁻¹ m. s., respectivamente (Figura 11B). Já o BaA, DBahA, BaP e Per mostraram concentrações baixas (<15 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 11B–Figura 11C). Entretanto, Chr, BbF, BkF e BeP mostraram uma distribuição vertical com formato curvo e com máximos a 12,5 cm para Chr (19,4 ng g⁻¹ m. s.), BbF (42,7 ng g⁻¹ m. s.), BkF (27,0 ng g⁻¹ m. s.) e 22,25 cm de profundidade para BeP (24,0 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 11B e 11C). O IndP e BghiP mostraram perfis semelhantes com valores máximos 12,5 cm de profundidade para o IndP (21,7 ng g⁻¹ m. s.) e a 22,25 cm de profundidade para BghiP (18,5 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 11D).

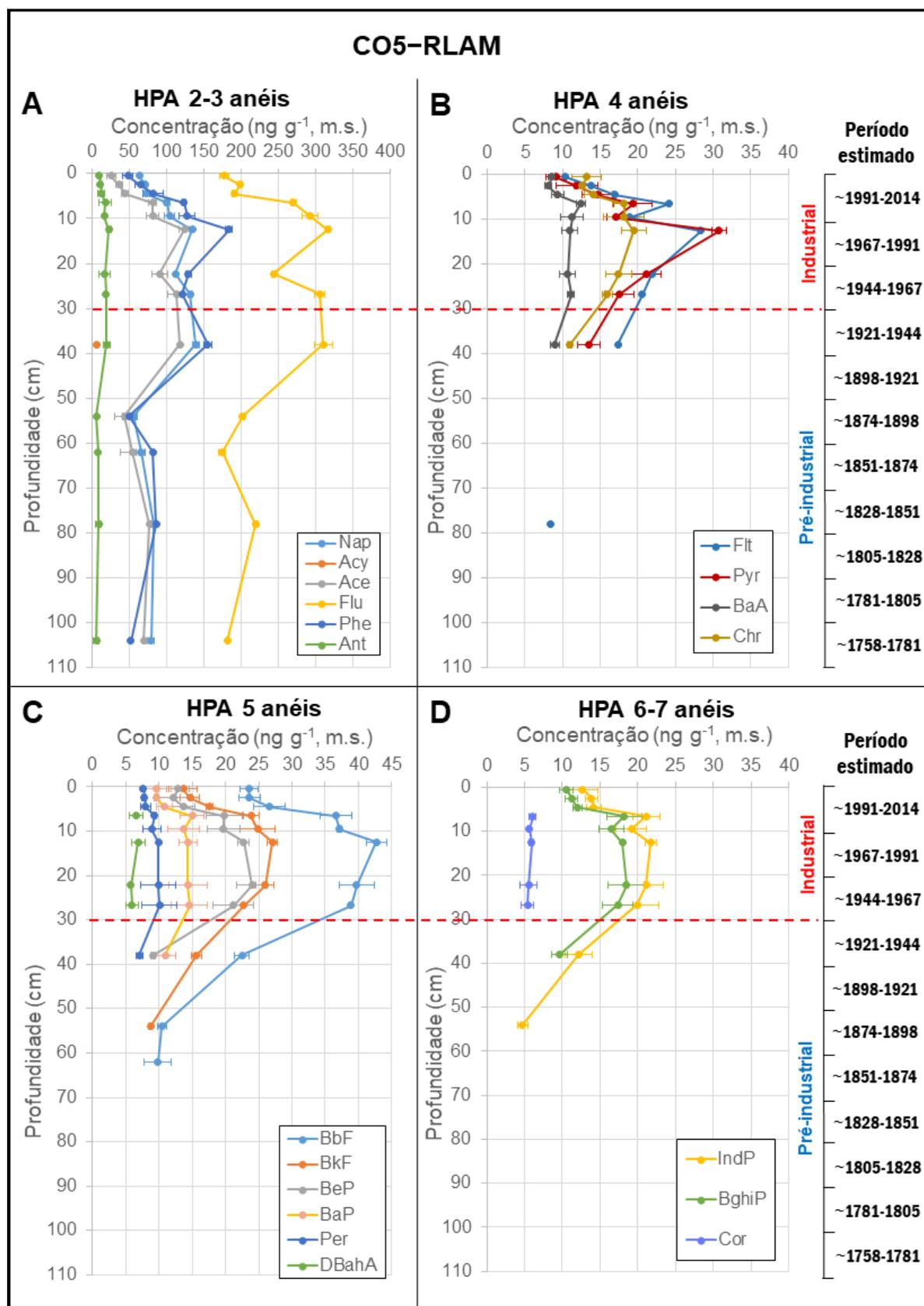


Figura 11– Perfis dos HPA avaliados em sedimento do testemunho CO5 (RLAM), indicando os períodos pré-industrial e industrial para: **A)** Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: Antraceno; **B)** Flt: Fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: Benz[*a*]antraceno; Chr: criseno; **C)** BbF: benzo[*b*]fluoranteno; BkF: benzo[*k*]fluoranteno; BeP: benzo[*e*]pireno; BaP: benzo[*a*]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[*ah*]antraceno; **D)** IndP: Indeno[1,2,3-*cd*]pireno; BghiP: benzo[*ghi*]perileno; Cor: coroneno.

5.3.2 Compostos derivados dos HPA

As concentrações totais dos NHPA foram maiores no testemunho CO1 (98–1155 ng g⁻¹ m. s.) em comparação dos testemunhos CO3 (122–422 ng g⁻¹ m. s.), CO4 (74,2–601 ng g⁻¹ m. s.) e CO5 (32,8–300 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela 17). Comparando as concentrações de NHPA obtidas com outros estudos apresentados na Tabela 17, as concentrações para sedimentos da foz do rio Paraguaçu (CO3) neste estudo foram menores do que o reportado por Santos *et al.* (2018) para sedimentos do rio Paraguaçu coletados próximo a áreas urbanas (221–662 ng g⁻¹ m.s.), devido possivelmente a um maior aporte antropogênico nessa área. Além disso, a abundância de NHPA foi maior neste estudo do que nos sedimentos coletados de um lago de água salobra na Austrália (36–292 ng g⁻¹ m.s.) e sedimentos do rio Jiuxiang na China (2,53–45,4 ng g⁻¹ m.s.) (IDOWU *et al.*, 2020a; HAN *et al.*, 2019).

Dos 6 OHPA analisados somente o 9,10-AQ foi detectado nos testemunhos, exceto para o CO1 que não foi detectado nenhum OHPA. O 9,10-AQ foi abundante no testemunho CO5 (<LQ –104 ng g⁻¹ m.s.), seguido por CO4 (<LQ–144 ng g⁻¹ m.s.) e CO3 (<LQ–25,6 ng g⁻¹ m.s.) (Tabela 17). Para fins comparativos na Tabela 17 são apresentados os valores de 9,10-AQ reportados em outros trabalhos. Comparados com este estudo, altas concentrações de 9,10-AQ têm sido reportadas nos sedimentos do rio Paraguaçu (<LQ–831 ng g⁻¹ m.s.) da BTS (Santos *et al.*, 2018), possivelmente devido à urbanização da zona da coleta dos sedimentos do rio Paraguaçu poderiam promover a maior acumulação deste composto nos sedimentos. Nos sedimentos da Austrália, Idowu *et al.* (2020a) reportaram concentrações similares a este estudo (4,5–520 ng g⁻¹ m.s.). Já a abundância da 9,10-AQ foi menor em sedimentos de 7 manguezais de Hong Kong (China), com valores entre 14 ng g⁻¹ e 65 ng g⁻¹ em massa seca (Wang *et al.*, 2015b).

Quanto aos PASH as concentrações totais aumentaram na ordem: <LQ–212 ng g⁻¹ m. s. (CO1- Foz do rio Paraguaçu), <LQ–286 ng g⁻¹ m. s. (CO3-TEMADRE), <LQ–1160 ng g⁻¹ m. s. (CO5-Refinaria RLAM) e <LQ–3218 ng g⁻¹ m. s. (CO4-Porto Aratu) (Tabela 17). Existem poucos estudos publicados relatando a ocorrência dos PASH nos sedimentos de BTS. De maneira análoga, há também falta de dados sobre as concentrações desses compostos em diferentes regiões do mundo. Comparando com outros trabalhos (Tabela 17), menores concentrações de DBT (<LD–31 ng g⁻¹) foram reportadas em sedimentos superficiais da BTS, incluindo a RLAM (5,3–5,4 ng

g^{-1} m.s.) e nas amostras do Porto e a Baía de Aratu (<LD) (EÇA *et al.*, 2021). Também, valores menores de DBT (8,6–49 ng g^{-1} m.s.) foram reportados nos sedimentos superficiais da bacia hidrográfica do *Conodoguinnet Creek* dos Estados Unidos (WITTER e NGUYEN, 2016). Embora esses autores detectaram na maioria das amostras o 2,1-BNT e mostraram maiores concentrações (15–238 ng g^{-1} m.s.), mas na faixa de concentrações (<LQ –220 ng g^{-1} m.s.) ao testemunho CO4 deste estudo.

Em relação às concentrações individuais dos PAC, no testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), o 2-NNap foi quantificado nas amostras a 2,5 cm, 9,5 cm e 10,5 cm de profundidade (período industrial), com valores entre 107 e 222 ng g^{-1} m. s. (Tabela 18). Entretanto, o 5-NAce com concentrações muito maiores do que o 2-NNap mostrou valores de 106 ng g^{-1} m. s. até 428 ng g^{-1} m. s. para a fração de sedimentos de 93,5–10,5 cm de profundidade (Tabela 18 e Figura 12). Entre as amostras de 10,5 cm a 1,5 cm de profundidade (período industrial) foram apresentados dos valores máximo em 4,0 cm (1073 ng g^{-1} m. s.) e 9,5 cm de profundidade (1155 ng g^{-1} m. s.), esses valores correspondem a dois picos nos sedimentos do topo do testemunho (Tabela 18 e Figura 12).

Tabela 18– Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu) correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS

CO1 – Foz do rio Paraguaçu		NHPA (ng g^{-1} m. s.)		PASH (ng g^{-1} m. s.)		Período
Amostra	Profundidade (cm)	2-NNap	5-NAce	BT	3-MBT	
CO1-02	1,5	ND	221 ± 11,3	<LD	<LD	Industrial
CO1-03	2,5	121 ± 13,2	811 ± 21,8	<LD	<LQ	
CO1-04	4,0	<LD	1073 ± 24,3	<LD	68,8 ± 10,7	
CO1-06	6,5	<LD	765 ± 20,8	<LD	<LQ	
CO1-09	9,5	107 ± 13,2	1155 ± 9,7	<LD	<LD	
CO1-10	10,5	222 ± 15,6	363 ± 15,9	<LD	<LQ	
CO1-16	18,25	<LD	256 ± 11,6	<LD	<LD	
CO1-18	21,25	<LD	281 ± 9,4	<LD	<LD	
CO1-25	31,75	<LQ	277 ± 10,1	<LD	<LD	Pré-industrial
CO1-26	33,25	<LD	347 ± 9,1	<LD	<LD	
CO1-33	45,5	<LD	428 ± 13,1	ND	ND	
CO1-41	61,5	<LD	300 ± 28,9	74,36 ± 9,5	137 ± 7,5	
CO1-49	77,5	<LD	97,6 ± 5,8	<LQ	75,4 ± 8,1	
CO1-57	93,5	ND	106 ± 1,3	<LD	<LD	

ND: não detectado; <LD: valor inferior ao limite de detecção; <LQ: valor inferior ao limite de quantificação 2-NNap: 2-Nitronaftaleno; 5-NAce: 5-Nitroacenafteno; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno.

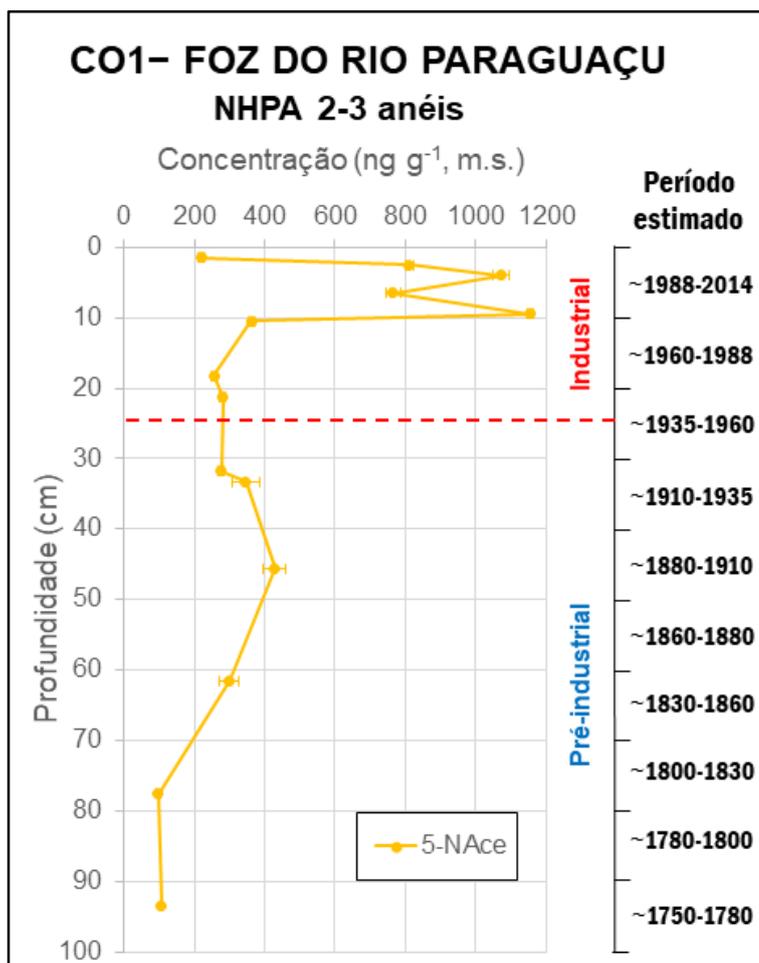


Figura 12– Perfil das concentrações de 5-Nitroacenafteno (5-NAce) nos sedimentos do testemunho CO1 coletado na foz do rio Paraguaçu. No lado direito mostra a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.

No caso dos PASH, dos 7 compostos analisados o 4,6-DEDBT não foi detectado em nenhum dos testemunhos estudados. Para o testemunho CO1 apenas o BT foi quantificado na amostra de 61,5 cm de profundidade (74,4 ng g⁻¹ m. s.; período pré-industrial). O 3-MBT foi abundante nas amostras de 77,5 cm (75,4 ng g⁻¹ m. s.) e 61,5 cm de profundidade (137 ng g⁻¹ m. s.) correspondentes ao período pré-industrial quando comparada com a amostra 2,5 cm de profundidade (68,8 ng g⁻¹ m. s.) do período industrial (Tabela 18).

As concentrações dos compostos derivados de HPA para testemunho CO3 (TEMADRE) são apresentados na Tabela 19 e na Figura 13.

Tabela 19– Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) nos sedimentos do testemunho CO3 coletado na área do porto TEMADRE correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS

CO3-TEMADRE		NPAH (ng g ⁻¹ m. s.)	OPAH (ng g ⁻¹ m. s.)	PASH (ng g ⁻¹ m. s.)					Período
Amostra	Profundidade (cm)	5-NAce	9,10-AQ	BT	3-MBT	DBT	4,6-DMDBT	2,1-BNT	
CO3-01	0,5	272 ± 17,4	25,6 ± 1,0	89,7 ± 31,7	140 ± 25,7	<LD	<LD	<LD	
CO3-03	2,5	130 ± 19,5	22,6 ± 1,5	99,0 ± 16,7	163 ± 18,0	<LD	35,2 ± 11,0	<LD	
CO3-05	4,5	269 ± 12,8	23,6 ± 0,9	<LQ	123 ± 18,0	<LD	33,7 ± 8,3	<LD	
CO3-07	6,5	217 ± 12,2	23,0 ± 1,8	<LQ	121 ± 22,9	<LD	<LD	<LD	
CO3-10	9,5	422 ± 63,2	13,7 ± 1,7	194 ± 25,6	82,7 ± 9,2	<LQ	48,4 ± 12,6	<LQ	
CO3-13	12,8	299 ± 12,9	15,7 ± 0,9	<LQ	96,4 ± 8,1	<LD	<LD	<LD	
CO3-19	21,8	122 ± 14,3	13,1 ± 1,6	148 ± 20,5	138 ± 10,1	<LD	36,0 ± 10,0	<LD	Industrial
CO3-22	26,3	178 ± 19,9	12,2 ± 1,0	<LD	74,2 ± 15,0	<LD	<LD	<LD	
CO3-25	32,0	324 ± 21,5	11,6 ± 1,0	<LD	<LQ	ND	ND	ND	
CO3-31	44,0	154 ± 18,0	ND	<LQ	<LQ	ND	ND	<LD	
CO3-35	52,0	220 ± 10,4	ND	<LD	ND	ND	ND	ND	
CO3-39	60,0	373 ± 69,2	ND	<LD	<LQ	<LD	<LD	ND	
CO3-47	76,0	231 ± 29,8	ND	<LQ	92,5 ± 9,4	<LD	<LD	<LD	
CO3-55	92,0	125 ± 12,4	ND	114 ± 26,4	133 ± 29,9	<LD	<LD	<LD	Pré- industrial
CO3-62	106,0	290 ± 13,9	ND	<LQ	101 ± 16,6	<LD	<LD	<LD	

ND: não detectado; <LD: valor inferior ao limite de detecção; <LQ: valor inferior ao limite de quantificação 5-NAce: 5-Nitroacenafteno; 9,10-AQ: 9,10-Antraquinona; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno; DBT: Dibenzotiofeno; 4,6-DMDBT: 4,6-dimetil dibenzotiofeno; 2,1-BNT: Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno.

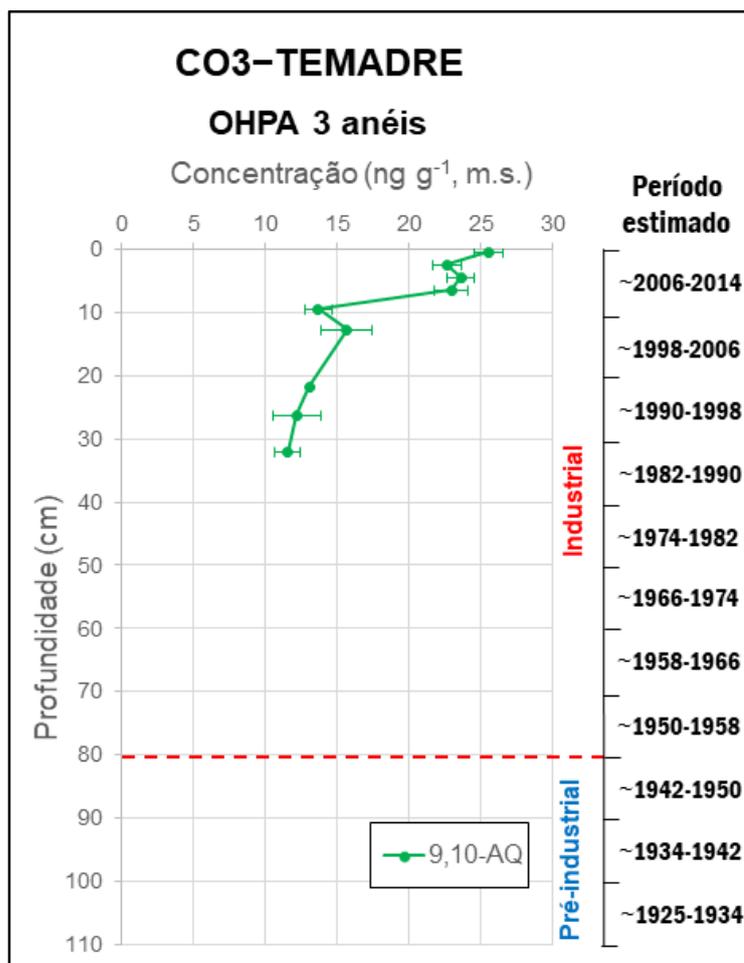


Figura 13– Perfil da 9,10 Antraquinona (9,10-AQ) dos sedimentos do testemunho CO3 coletado na área do porto TEMADRE. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.

No testemunho CO3 (TEMADRE) o derivado de HPA mais abundante foi o 5-NAce, com valores entre 122 ng g⁻¹ m. s. na amostra a 21,75 cm de profundidade e 422 ng g⁻¹ m. s. no sedimento a 9,5 cm de profundidade (Tabela 19). No entanto, as concentrações oscilam sem mostrar alguma tendência ao longo das amostras do testemunho (Tabela 19). Já o derivado oxigenado como a 9,10-antraquinona (9,10-AQ) foi detectada a partir de 32 cm de profundidade (período industrial) e aumenta sua concentração até um valor máximo na amostra a 0,5 cm de profundidade (25,6 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela 19 e Figura 13). Quanto os PASH, o BT e o 3-MBT foram quantificados principalmente nas amostras do testemunho CO3 com valores de 89,7–194 ng g⁻¹ m.s. e 74,2–163 ng g⁻¹ m.s, respectivamente (Tabela 19). O 4,6-DMDBT apresentou concentrações similares com valores de 33,8 ng g⁻¹ a 48,8 ng g⁻¹ m. s. para as amostras a 21,75 cm, 9,5 cm, 4,5 cm e 2,5 cm de profundidade correspondentes ao período industrial (Tabela 19).

No testemunho CO4 (Porto de Aratu), o 1-nitronaftaleno (1-NNap) foi detectado em todas as amostras, seguido do DBT com uma frequência de detecção de 86% e por último o 5-NAce com 79% de detecção nos sedimentos (Table A3).

O 1-NNap apresentou valores desde 46,4 ng g⁻¹ m. s. (2,5 cm de profundidade) até um valor máximo de 122 ng g⁻¹ m. s., o qual é observado como um pico a 33 cm de profundidade no perfil (Tabela 20 e Figura 14). A concentração do 5-NAce variou de 91,9 ng g⁻¹ m. s. (77 cm de profundidade) até 216 ng g⁻¹ m. s. (38 cm de profundidade) (Tabela 20). O 2-NNap mostrou concentrações de 101 ng g⁻¹ m. s. (4,5 cm de profundidade) a 376 ng g⁻¹ m. s. (12,75 cm de profundidade) (Tabela 20). Vale a pena ressaltar, que os NHPA apresentaram concentrações máximas na fração superior de sedimentos entre 38–0,5 cm de profundidade (inícios dos anos 1990–2014), de maneira similar como foi reportado anteriormente para os HPA.

Já 9,10-AQ foi o único derivado oxigenado dos HPA detectado na fração superior de sedimentos entre 33–0,5 cm de profundidade (inícios dos anos 1990–2014), mostrando abundância nas amostras de 21,75 cm (44,4 ng g⁻¹ m. s.) e a 0,5 cm de profundidade (29,1 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela 20 e Figura 14).

Dentre os PASH analisados, a maioria dos compostos foram quantificados apresentando concentrações altas nos sedimentos de 12,75–0,5 cm de profundidade correspondente aos inícios dos anos 2000 até 2014. O BT mostrou valores de concentração de 74,4 ng g⁻¹ (77 cm de profundidade) e 230 ng g⁻¹ m.s. (2,5 cm de profundidade) (Tabela 20). O DBT variou entre 205 ng g⁻¹ (45 cm de profundidade) a 2824 ng g⁻¹ m. s. (2,5 cm de profundidade) (Tabela 20). No perfil do DBT apresentado na Figura 14 é possível observar que as concentrações foram menores nos sedimentos mais profundos de 93 cm e 17,25 cm comparadas com as concentrações nos sedimentos da faixa de 12,75 cm a 0,5 cm de profundidade, nos quais observa-se dois picos a 9,5 cm (1963 ng g⁻¹ m. s.) e a 2,5 cm de profundidade (2824 ng g⁻¹ m. s.). Quanto ao 4-MDBT apresentou valores de 53,3 ng g⁻¹ (4,5 cm de profundidade) a 144 ng g⁻¹ m. s. (0,5 cm de profundidade) (Tabela 20). A concentração mínima observada para o 4,6-DMDBT foi de 96,2 ng g⁻¹ (2,5 cm de profundidade) e a máxima de 314 ng g⁻¹ m. s. (45 cm de profundidade) (Tabela 20). No caso do 2,1-BNT foi quantificado em duas amostras a 12,75 cm (156 ng g⁻¹ m. s.) e 6,5 cm de profundidade (220 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela 20).

Tabela 20– Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO4 coletado na área do Porto de Aratu correspondentes ao período industrial da BTS

CO4–Porto de Aratu		NHPA (ng g ⁻¹ m. s.)			OHPA (ng g ⁻¹ m.s.)	PASH (ng g ⁻¹ m. s.)						Período
Amostra	Prof. (cm)	1-NNAP	2-NNap	5-NAce	9,10-AQ	BT	3-MBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	2,1-BNT	
CO4-01	0,5	75,0 ± 6,6	<LQ	<LD	29,1 ± 3,0	<LQ	<LD	1504 ± 280	144 ± 10,1	156 ± 6,8	<LD	Industrial
CO4-03	2,5	46,4 ± 3,5	149 ± 13,0	<LD	11,3 ± 2,7	230 ± 2,0	<LQ	2824 ± 217	67,8 ± 10,0	96,2 ± 7,8	<LD	
CO4-05	4,5	62,4 ± 11,3	101±13,7	96,3 ± 13,8	ND	ND	<LD	1705 ±192	53,3 ± 1,6	ND	ND	
CO4-07	6,5	73,9 ± 12,7	ND	95,7 ± 14,6	11,6 ± 0,5	<LQ	<LQ	470 ± 28,1	82,3 ± 11,3	239 ± 12,5	220 ± 10,0	
CO4-10	9,5	88,7 ± 6,6	207±16,9	175 ± 18,8	7,86 ± 0,9	ND	<LD	1963 ± 126	<LD	278 ± 18,9	ND	
CO4-13	12,75	68,0 ± 5,0	376 ± 33,0	157 ± 24,5	8,64 ±1,6	ND	<LD	767 ± 113	<LQ	274 ± 7,7	156 ± 14,3	
CO4-16	17,25	82,4 ± 6,3	ND	189 ±19,6	23,0 ± 2,5	ND	<LD	413 ± 24,6	ND	ND	ND	
CO4-19	21,75	94,3 ± 5,0	ND	167 ± 14,6	44,4 ± 1,7	ND	ND	ND	<LD	ND	ND	
CO4-25	33	122 ± 5,1	ND	160 ± 17,3	7,64 ± 1,0	ND	ND	702 ± 29,1	<LD	<LD	<LD	
CO4-28	38	88,0 ± 1,0	ND	216 ± 18,9	<LD	ND	<LD	ND	ND	ND	ND	
CO4-31	45	74,2 ± 7,7	ND	<LD	<LD	<LQ	<LD	205 ± 25,4	<LQ	314 ± 16,8	<LQ	
CO4-39	61	57,5 ± 9,4	<LQ	99,3 ± 16,8	<LD	ND	<LD	760 ± 40,4	<LD	<LD	ND	
CO4-47	77	74,0 ± 4,3	ND	91,9 ± 25,6	<LD	74,4±19,4	<LD	258 ± 33,7	131 ± 21,0	309 ± 2,3	<LD	
CO4-55	93	55,7 ± 11,4	ND	92,2 ± 11,2	ND	ND	ND	212 ± 32,1	<LQ	ND	ND	

Prof.: profundidade; ND: não detectado; <LD: valor inferior ao limite de detecção; <LQ: valor inferior ao limite de quantificação; 1-NNap: 1-Nitronaftaleno; 2-NNap: 2-Nitronaftaleno; 5-NAce: 5-Nitroacenafteno; 9,10-AQ: 9,10 Antraquinona; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno; DBT: Dibenzotiofeno; 4-MDBT: 4-Metil dibenzotiofeno; 4,6-DMDBT: 4,6-dimetil dibenzotiofeno; 2,1-BNT: Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno.

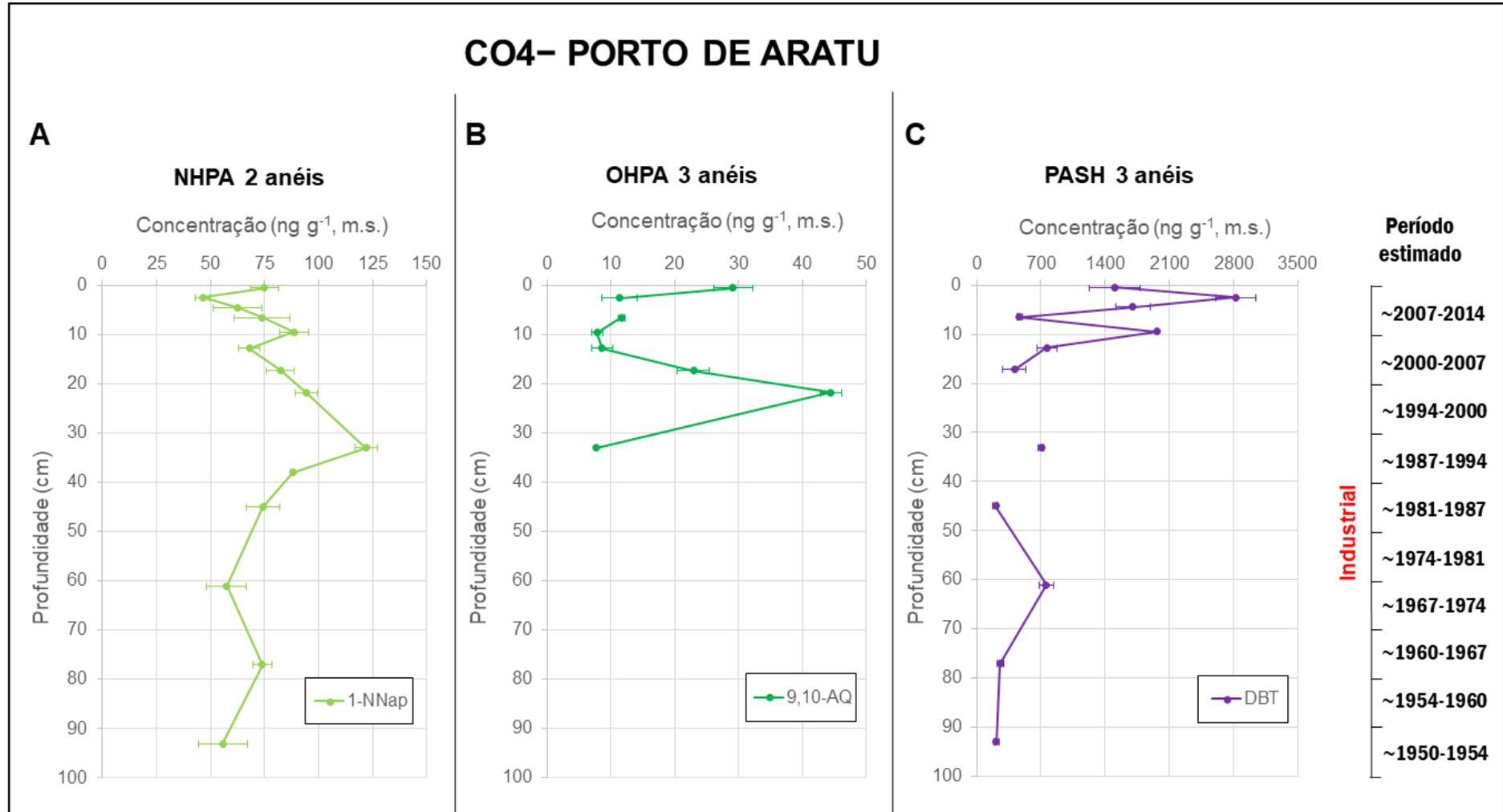


Figura 14– Perfis do 1-nitronaftaleno (1-NNap), 9,10-antraquinona (9,10-AQ) e dibenzotiofeno (DBT) nos sedimentos do testemunho CO4 coletado na área do Porto de Aratu. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando o período industrial (> 1940) na BTS.

No testemunho CO5 (RLAM) a maioria dos derivados de HPA mostraram uma tendência similar com os HPA, com concentrações maiores nos sedimentos correspondentes ao período industrial (26,75–0,5 cm de profundidade) quando comparados com o período pré-industrial (104–38 cm de profundidade). O 1-NNap mostrou concentrações entre 32,8 ng g⁻¹ m. s. (104 cm de profundidade) e 59,4 ng g⁻¹ m. s. (38 cm de profundidade) (Tabela 21). O 1-NNap apresentou um perfil parecido com o Nap, indicando possivelmente que os dois compostos têm uma origem similar (Figura 15). O 5-NAce apresentou valores de concentração de 67,5 ng g⁻¹ m. s. (12,5 cm de profundidade) a 247 ng g⁻¹ m. s. (9,5 cm de profundidade) (Tabela 21).

A 9,10- AQ mostrou uma tendência crescente na concentração de 32,9 ng g⁻¹ m. s. na amostra de 38 cm até 104 ng g⁻¹ m. s. no sedimento de 0,5 cm de profundidade (Tabela 21 e Figura 15). Dentre os PASH analisados, o BT foi quantificado nos sedimentos a 54 cm (92,5 ng g⁻¹ m. s.) e 22,25 cm de profundidade (87,6 ng g⁻¹ m. s.) (Tabela 21). O DBT mostrou concentrações entre 76,3 ng g⁻¹ m. s. (38 cm de profundidade) e um valor máximo de 1087 ng g⁻¹ m. s. (6,5 cm de profundidade) (Tabela 21). Além disso, pode ser observado no perfil do DBT a sua abundância nos sedimentos de 22,25 cm (562 ng g⁻¹ m. s.) e 0,5 cm de profundidade (895 ng g⁻¹ m. s.) no período industrial (Tabela 21 e Figura 15). Valores mínimos foram observados para o 4-MDBT (84,6 ng g⁻¹ m. s.) e o 4,6-DMDBT (37,8 ng g⁻¹ m. s.) a 38 cm de profundidade, enquanto no sedimento coletado a 4,5 cm de profundidade mostrou valores máximos de 103 ng g⁻¹ m. s. para o 4-MDBT e 81,1 ng g⁻¹ m. s. para o 4,6-DMDBT (Tabela 21).

Tabela 21 – Concentrações dos derivados nitrados dos HPA (NHPA), derivados oxigenados dos HPA (OHPA) e heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH) detectados nos sedimentos do testemunho CO5 coletado na área da RLAM correspondentes aos períodos pré-industrial e industrial da BTS

CO5- RLAM		NHPA (ng g ⁻¹ m. s.)		OPAH (ng g ⁻¹ m. s.)	PASH (ng g ⁻¹ m. s.)						Período
Amostra	Prof. (cm)	1-NNap	5-NAce	9,10-AQ	BT	3-MBT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	2,1-BNT	
CO5-01	0,5	39,7 ± 4,9	79,6 ± 10,0	104 ± 0,9	<LD	<LQ	895 ± 29,4	91,8 ± 14,6	ND	<LD	Industrial
CO5-03	2,5	40,9 ± 2,5	<LD	103 ± 1,7	<LD	<LQ	467 ± 74,2	99,2 ± 10,4	<LD	<LD	
CO5-05	4,5	35,1 ± 2,3	<LD	97,5 ± 6,5	<LD	<LD	370 ± 104	103 ± 13,4	81,1 ± 0,4	<LQ	
CO5-07	6,5	46,7 ± 5,2	170 ± 16,3	98,8 ± 0,2	<LD	<LD	1087 ± 122	<LQ	72,5 ± 10,2	<LQ	
CO5-10	9,5	53,0 ± 6,1	247 ± 10,3	94,0 ± 7,6	<LD	<LD	750 ± 20,9	<LQ	55,8 ± 5,9	<LD	
CO5-13	12,5	56,8 ± 2,2	67,5 ± 13,2	66,4 ± 9,0	<LD	<LD	445 ± 13,3	<LQ	ND	<LD	
CO5-22	22,25	49,6 ± 6,0	<LD	40,0 ± 10,9	87,6 ± 1,1	<LD	562 ± 108	84,6 ± 6,9	ND	<LD	
CO5-25	26,75	56,3 ± 4,6	108 ± 17,9	34,3 ± 7,2	<LQ	<LD	141 ± 13,8	<LQ	ND	<LD	
CO5-31	38	59,4 ± 2,8	114 ± 15,0	32,9 ± 5,9	<LD	<LD	76,3 ± 11,6	<LQ	37,8 ± 3,2	<LD	Pré-industrial
CO5-39	54	36,0 ± 6,4	79,7 ± 15,8	ND	92,5 ± 3,3	<LD	96,3 ± 13,1	ND	ND	<LD	
CO5-43	62	33,8 ± 4,6	<LD	ND	<LD	<LD	161 ± 18,1	ND	ND	<LD	
CO5-51	78	34,6 ± 5,5	<LD	ND	<LD	<LD	167 ± 30,0	ND	ND	ND	
CO5-64	104	32,8 ± 4,0	<LD	ND	<LD	<LD	<LD	ND	ND	ND	

Prof.: profundidade; ND: não detectado; <LD: valor inferior ao limite de detecção; <LQ: valor inferior ao limite de quantificação; 1-NNap: 1-Nitronaftaleno; 5-NAce: 5-Nitroacenafteno; 9,10-AQ: 9,10 Antraquinona; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno; DBT: Dibenzotiofeno; 4-MDBT: 4-Metil dibenzotiofeno; 4,6-DMDBT: 4,6-dimetil dibenzotiofeno; 2,1-BNT: Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno.

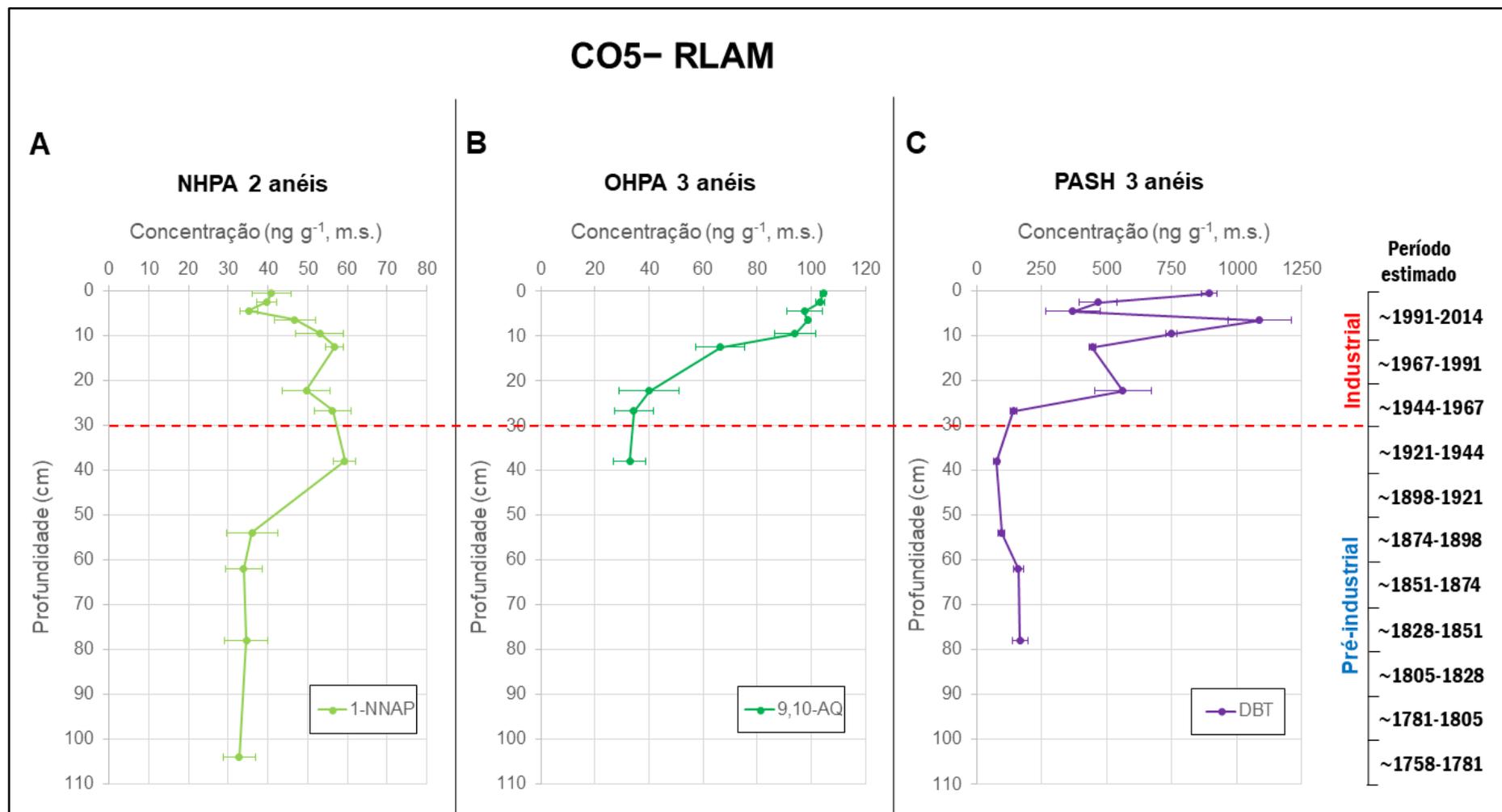


Figura 15– Perfis do 1-nitronaftaleno (1-NNap), 9,10-antraquinona (9,10-AQ) e dibenzotiofeno (DBT) nos sedimentos do testemunho CO5 coletado na área da RLAM. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial (> 1940) na BTS.

5.4 FONTES DOS COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Compreender as fontes dos PAC encontrados nos sedimentos é muito importante para conhecer os eventos que contribuíram para a poluição do ambiente marinho e, baseados nessa informação, modificar ou promover as normas que permitam reduzir os poluentes no meio aquático. As principais fontes antrópicas de HPA e derivados são as fontes pirogênicas e petrogênicas (WANG *et al.*, 2020).

5.4.1 Avaliação das fontes usando o Perileno

O Perileno (Per) foi encontrado com ordens de magnitude entre 7,1 ng g⁻¹ (testemunho CO5) e 112 ng g⁻¹ massa seca (testemunho CO1), com uma contribuição relativa máxima dos HPA de 11,5% (CO1). No testemunho CO3 (TEMADRE) apenas na amostra de 6,5 cm de profundidade foi quantificado o Per (7,38 ng g⁻¹ m. s.),

A maior contribuição do Per foi observada para o testemunho CO1 (14,6–112 ng g⁻¹ m. s.), seguido por CO4 (<LQ –52,0 ng g⁻¹ m. s.), e CO5 (<LQ–10,1 ng g⁻¹ m. s.) (Tabelas A1–A4). A origem deste HPA continua sendo controversa, visto que pode entrar ao ambiente aquático por: deposição atmosférica (origem pirogênica), produção *in situ*, degradação de precursores biogênicos, origem diagênica e combustão de combustível fóssil (origem petrogênica) (SILVA *et al.*, 2013). Um trabalho mais recente, sugeriu que o perileno (Per) é um produto de fungos derivados do solo e um marcador químico para estudar a conectividade espacial e temporal entre os ambientes terrestre e aquático nos sedimentos (HANKE *et al.*, 2019). O Per tem sido reportado em amostras de sedimentos na BTS (EÇA *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2018; WAGENER *et al.*, 2010) e em amostras atmosféricas de um terminal de ônibus Salvador (SANTOS *et al.*, 2016).

Na distribuição vertical de CO1 (Foz do rio Paraguaçu) apresentada na Figura 8C, para as amostras mais profundas (93,5–45,5 cm de profundidade; período pré-industrial), o Per foi o único dos HPA de 5 anéis (incluem BbF, BkF, BeP, BaP, DBahA e Per) que apresentou concentrações >LQ e com o valor médio de 19,4 ± 3,0 ng g⁻¹ m. s. Na fração de sedimentos de 45,5–18,5 cm de profundidade, o Per mostrou uma tendência similar que BbF, BkF, BeP, BaP e DBahA (Figura 8C). A partir de 18,5 cm de profundidade (período industrial), o Per difere dos outros HPA de 5 anéis porque sua concentração aumentou rapidamente de 23,2 ng g⁻¹ (em 18,5 cm) até 92,5 ng g⁻¹

m. s. no sedimento a 9,5 cm de profundidade, já nas amostras superficiais (9,5–1,5 cm de profundidade) sua concentração continuou oscilando entre 92,4 ng g⁻¹ até 112 ng g⁻¹ em massa seca (valor médio 101,4 ± 7,6 ng g⁻¹ m. s.), entretanto o BbF, BkF, BeP, BaP e DBahA seguiram tendências decrescentes nas concentrações (Figura 8C). Um estudo realizado no Noroeste do mar Mediterrâneo reportou que o Per foi altamente abundante (>100 ng g⁻¹ m.s.) em sedimentos marinhos provenientes de áreas influenciadas por descargas fluviais (TOLOSA *et al.*, 1996).

Em relação a outros trabalhos nos sedimentos do rio Paraguaçu, por um lado, concentrações na mesma ordem deste estudo (Foz do rio Paraguaçu) foram reportados em amostras superficiais do rio Paraguaçu coletados rio acima na área do Município de Cachoeira em 2014 (valores médios entre 82–108 ng g⁻¹ m. s.) (SANTOS *et al.*, 2018). Nesse estudo, o Per foi um dos HPA que tiveram maior concentração nos sedimentos coletados em sete pontos de amostragem do rio Paraguaçu. Embora o Per tenha sido abundante nos sedimentos, não foram reportadas concentrações desse composto nas águas superficiais dos mesmos pontos de coleta que dos sedimentos do rio Paraguaçu, assim como, nas águas subterrâneas de postos de combustível e na água de mar coletada perto do Porto de Aratu (SANTOS *et al.*, 2017). Por outro lado, um estudo reportou que uma quantidade relativamente pequena de material em suspensão do rio Paraguaçu é levado até o oceano (HATJE e BARROS, 2012; GENZ *et al.*, 2006, SALLES, 2010). Consequentemente, os sedimentos do rio Paraguaçu poderiam ser uma fonte de introdução do Perileno para a BTS.

No caso do testemunho CO3 (TEMADRE), apenas na amostra de 6,5 cm de profundidade apresentou uma concentração >LQ (7,38 ng g⁻¹ m. s.) (Figura 9C).

Na Figura 10C do testemunho CO4 (Porto de Aratu), é possível observar que o Per foi quantificado na fração de 45–0,5 cm de profundidade, também apresentou uma distribuição vertical similar aos HPA de 5 anéis e suas concentrações (valor médio 28,1 ± 12,8 ng g⁻¹ m. s.) foram maiores do que o DBahA, não obstante, menores do que os outros HPA de 5 anéis.

Na Figura 11C correspondente ao testemunho CO5 (RLAM), é possível observar que o Per quantificado nas amostras a partir de 38 cm de profundidade (período industrial), e também apresentou um perfil similar aos HPA de 5 anéis e suas concentrações (valor médio 8,8 ± 1,1 ng g⁻¹ m. s.) foram maiores do que o DBahA, no entanto, menores do que os outros HPA de 5 anéis como foi observado para CO4 (Porto de Aratu).

Segundo Readman *et al.* (2002), a razão do Per com o total dos HPA de 5 anéis (soma dos HPA de 5 anéis) > 10% indica uma provável entrada diagênica, entretanto se for <10% indicam uma provável origem pirogênica.

A relativa distribuição do perileno para o total dos HPA de 5 anéis em todos os testemunhos de sedimentos são apresentados na Tabela 21. Vale a pena ressaltar, valores de 100% indicam que nenhum penta-isômero do Per foi detectado, entretanto valores de 0,0% significam que o perileno não foi quantificado nessa amostra.

Tabela 22– Contribuição relativa do perileno (%) para o total dos HPA de 5 anéis

CO1 – FOZ DO RIO PARAGUAÇU		CO3-TEMADRE		CO4– PORTO DE ARATU		CO5- RLAM	
Prof. (cm)	Per/∑penta (%)	Prof. (cm)	Per/∑penta (%)	Prof. (cm)	Per/∑penta (%)	Prof. (cm)	Per/∑penta (%)
1,5	44	0,5	0,0	0,5	8,8	0,5	11,4
2,5	56	2,5	0,0	2,5	9,1	2,5	11,5
4,0	45	4,5	0,0	4,5	8,3	4,5	10,4
6,5	48	6,5	4,8	6,5	8,3	6,5	8,4
9,5	50	9,5	0,0	9,5	8,8	9,5	8,6
10,5	41	12,75	0,0	12,75	9,1	12,5	8,1
18,25	26	21,75	0,0	17,25	9,3	22,25	8,3
21,25	21	26,25	0,0	21,75	8,5	26,75	8,9
31,75	21	32	0,0	33	9,1	38	10,9
33,25	19	44	0,0	38	5,1	54	0,0
45,5	24	52	0,0	45	7,8	62	0,0
61,5	100	60	0,0	61	0,0	78	0,0
77,5	100	76	0,0	77	0,0	104	0,0
93,5	100	92	0,0	93	0,0		
		106	0,0				

Prof.: Profundidade, Per/∑penta: perileno/(soma de Benzofluorantenos, Benzopirenos, Dibenzo[ah]Antraceno e Per).

A contribuição do perileno foi acima do 10% (origem diagênica) para todos os sedimentos do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), assim como, nas amostras superficiais (4,5–0,5 cm de profundidade) e na amostra a 38 cm de profundidade do testemunho CO5 (Tabela 22). Enquanto o aporte do Per de origem pirogênica (Per/∑penta <10%), foi na amostra de 6,5 cm de profundidade para CO3 (TEMADRE), a partir de 45 cm a 0,5 cm de profundidade em CO4 (Porto de Aratu) e desde 26,75 cm até 6,5 cm de profundidade em CO5 (RLAM) (Tabela 22).

A presença do Per diagênico para todos os sedimentos do testemunho CO1 poderia estar associada à contribuição de sedimentos do rio Paraguaçu como foi discutido anteriormente, enquanto as amostras superficiais de CO5 poderia estar

associada à presença de camada de mistura superficial de cerca de 20 cm em C15 reportada por ANDRADE *et al.*, (2017).

Esses resultados indicam que os testemunhos estudados mostraram origem tanto pirogênica quanto diagênica do perileno. A origem diagênica do perileno foi predominantemente no testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), enquanto os testemunhos CO3 (TEMADRE), CO4 (Porto de Aratu) indicam origem pirogênica do Per, já no testemunho CO5 (RLAM) sugerem que o Per poderia ser originado de precursores pirogênicos ou diagênicos.

5.4.2 Avaliação das fontes usando as razões de diagnóstico

Para avaliar as fontes, as razões de diagnóstico foram cuidadosamente selecionadas considerando aquelas em que os compostos estivessem presentes na maioria das amostras com valores acima do limite quantificação (LQ).

As razões escolhidas foram LMW/HMW, Ant/(Ant+Phe), BaA/(BaA+Chr), IndP/(IndP+BghiP) e 9,10-AQ/Ant, as quais representaram melhor as fontes de contaminação da BTS. Quanto à interpretação das razões apresentadas na Tabela 2, os valores de LMW/HMW maiores que 1,0 são associados a fontes de contaminação petrogênica, e valores menores que 1,0 têm sido associadas a fontes pirogênicas (LIU *et al.*, 2005). Os valores da razão Ant/(Ant+Phe), menores que 0,1 estão associadas a fontes petrogênicas, enquanto maiores que 0,1 indicam como possíveis fontes pirogênicas (YUNKER *et al.*, 2002). Os valores da razão BaA/(BaA+Chr) menores que 0,2 podem indicar fontes de petróleo, já os valores entre 0,2 e 0,35 sugerem mistura de fontes e maiores que 0,35 fontes de combustão. Quanto os valores da razão IndP/(IndP+BghiP) menores que 0,2 indicam fontes petrogênicas, entre 0,2 e 0,5 estão associadas à combustão do petróleo, já valores acima de 0,5 poderiam indicar fontes da combustão de carvão, madeira e vegetação (YUNKER *et al.*, 2002).

A relativa estabilidade do antraceno em condições normais faz com que o uso de sua relação com seus metabólitos como a antraquinona, sejam importantes marcadores ambientais de fontes contaminantes (MCKINNEY *et al.*, 1999). Com o intuito de identificar a fonte de entrada do contaminante, Mckinney *et al.*, (1999) analisaram a razão 9,10-AQ/Ant para sedimentos marinhos costeiros coletados em portos industrializados e locais distantes da industrialização e urbanização. Esses autores reportaram que valores <1,0 da razão 9,10-AQ/Ant indicam são

característicos de locais que recebem principalmente entrada direta de contaminantes no ambiente aquático através da descarga pontuais de efluentes municipais e industriais, derramamentos de óleo e escoamento de águas pluviais urbanas, enquanto valores $>1,0$ são característicos de locais que recebem poluentes principalmente por deposição atmosférica. Witter e Nguyen (2016) reportaram que o material particulado urbano é uma importante fonte de OHPA para os sedimentos de rios urbanos.

Na Figura 16 são apresentados os perfis das razões de diagnóstico para os quatro testemunhos estudados. Em geral, nos sedimentos correspondentes ao período pré-industrial não foi possível determinar a maioria das razões pois as espécies não foram detectadas ou suas concentrações foram $<LQ$. Consequentemente, nessas faixas de sedimentos mais profundos pode-se dizer que são bem menos poluídas e não foi possível indicar uma origem dos compostos baseada em um conjunto de razões de diagnóstico. Contudo, esta abordagem foi útil para as amostras mais impactadas pelos HPA (período industrial).

No testemunho CO1 a distribuição da razão LMW/HMW (<1) indicou que a maioria dos HPA nos sedimentos foram de origem pirogênica, exceto as amostras a 93,5 cm, 33,3 cm e 31,8 cm de profundidade, nos quais se sugere origem petrogênica (LMW/HMW >1) (Figura 16A). Nos sedimentos médios e superiores as razões $Ant/(Ant+Phe)$ e $BaA/(BaA+Chr)$ sugerem fontes pirogênicas, com valores $> 0,1$ e $>0,35$, respectivamente. Nessa seção de sedimentos, a razão $IndP/(IndP+BghiP)$ indicou fontes de HPA associadas à combustão do petróleo.

Na Figura 16B observa-se que a razão LMW/HMW foi maior que 1,0 para os sedimentos de 106–52 cm de profundidade, indicando HPA de origem petrogênico, ao contrário das amostras superiores (44–0,5 cm de profundidade), que sugerem que HPA tiveram origem pirogênica. Assim como no testemunho CO1, para CO3 as distribuições verticais das razões das $Ant/(Ant+Phe)$ e $BaA/(BaA+Chr)$ apresentaram valores $> 0,1$ e $> 0,35$, indicando origem pirogênica dos HPA na seção superior de sedimentos de 44–0,5 cm de profundidade (Figura 16B). A razão $IndP/(IndP+BghiP)$ com valores de 0,52–0,55 ($> 0,50$) indicando fontes de HPA associadas à combustão carvão, madeira e vegetação nos sedimentos de 44–0,5 cm de profundidade (Figura 16B).

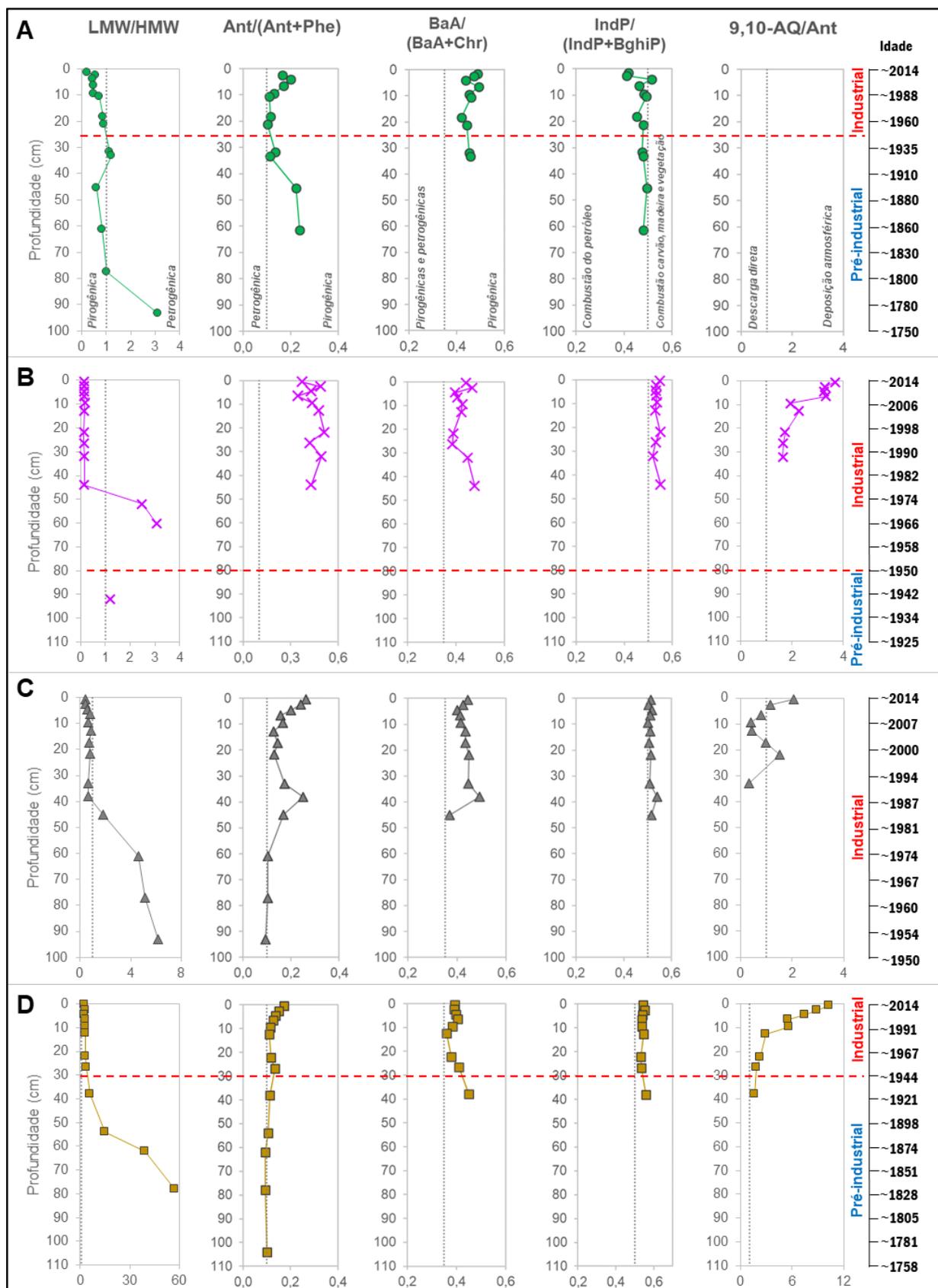


Figura 16– Distribuições verticais das razões de diagnóstico para CO1 (A), CO3 (B), CO4 (C) e CO5 (D). Linha tracejada: valores limites. No lado direito encontra-se a escala temporal estimada (ano), mostrando os períodos pré-industrial e industrial. LMW: soma HPA 2-3 anéis; HMW: soma HPA 4-7 anéis; Ant: Antraceno; BaA: Benz[a]antraceno; Chr: criseno; IndP: Indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; 9,10-AQ: 9,10- Antraquinona.

Na Figura 16C a razão de LMW/HMW para CO4 (Porto de Aratu) sugeriu fontes petrogênicas (>1) para os sedimentos no intervalo de 93–45 cm de profundidade e fontes pirogênicas (<1) a partir de 38 cm a 0,5 cm de profundidade. Entretanto, as razões Ant/(Ant+Phe) e BaA/(BaA+Chr) indicaram fontes pirogênicas para a maioria das amostras. Contudo, as amostras mais profundas (93–61 cm de profundidade) apresentaram valores de 0,09–0,10 próximos ao valor limite (0,10) da razão Ant/(Ant+Phe), dificultando distinguir as fontes de HPA. Da mesma forma, a razão IndP/(IndP+BghiP) mostrou valores próximos ao limite de 0,50 (0,50–0,51) nos sedimentos de 45–0,5 cm de profundidade, o qual não permitiu diferenciar entre as fontes de combustão do petróleo ou do carvão, madeira e vegetação.

Quanto o testemunho CO5 (Figura 16D), a razão LMW/HMW sugeriu fontes petrogênicas (>1) para todas as amostras (104–0,5 cm de profundidade), destacando-se valores maiores da razão de 6,16 até $> 57,0$ nos sedimentos de 38 até 104 cm de profundidade). Nessas amostras mais profundas, a razão Ant/(Ant+Phe) com valores de 0,09–0,1 próximo ao limite (0,1) não indicou claramente as fontes de HPA dos sedimentos (Figura 16D). Mas as amostras de sedimento correspondentes 38–0,5 cm de profundidade, as razões Ant/(Ant+Phe) e BaA/(BaA+Chr) indicaram origem pirogênica, assim como combustão de carvão, madeira e vegetação através de IndP/(IndP+BghiP), com valores $>0,1$, $>0,35$ e $>0,50$, respectivamente (Figura 16D).

Neste estudo, a 9,10-antraquinona (9,10-AQ) não foi detectada nos sedimentos do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu), portanto não foi possível calcular a razão 9,10-AQ/Ant para esse testemunho. Apesar disso, valores da razão $>1,0$ foram observados nas amostras da parte superior do testemunho CO3 (32–0,5 cm de profundidade) e CO5 (38–0,5 cm de profundidade) sugerindo que as prováveis fontes de HPA e derivados em BTS foram por deposição atmosférica (Figura 16B e 16D). Para o testemunho CO4 (Porto de Aratu), os valores da razão 9,10-AQ/Ant variaram de 0,33 ng g⁻¹ m. s. no sedimento de 33 cm de profundidade até 0,81 ng g⁻¹ m. s. nos sedimentos de 12,75–6,5 cm de profundidade (9,10-AQ/Ant $< 1,0$), sugerindo que essas amostras receberam uma descarga direta de HPA e 9,10-AQ no ambiente aquático através da descarga pontuais de efluentes domésticos e industriais, derramamentos de óleo e escoamento de águas pluviais urbanas (Figura 16C). Entretanto, foram observados valores de 1,54 ng g⁻¹, 1,15 ng g⁻¹, e 2,06 ng g⁻¹ em massa seca (9,10-AQ/Ant $> 1,0$) correspondentes às amostras de 21,75 cm, 2,5 cm, e 0,5 cm de profundidade, indicando que a introdução de HPA e derivados foi

possivelmente por deposição atmosférica (Figura 16C). Por último, das amostras de 17,25 cm e 4,5 cm de profundidade não foi possível indicar as fontes de HPA porque o valor a razão para a primeira foi o valor do limite (1,0) e na segunda não foi detectada a 9,10-AQ (Figura 16C).

5.4.3 Avaliação das fontes usando análise estatística

Antes de realizar as análises estatísticas, foi verificado se as concentrações dos HPA e derivados nos testemunhos seguiam a distribuição normal usando o teste de *Shapiro Wilk*. Como nem todas as espécies seguiram a distribuição normal, optou-se por realizar testes não paramétricos para a posterior análise bivariada.

Correlações entre as concentrações das espécies de cada testemunho foram verificadas usando o coeficiente de correlação (r_s) da análise não paramétrica de *Spearman*. As matrizes com os coeficientes de correlação entre todos os pares dos compostos detectados para os sedimentos dos quatro testemunhos estudados são apresentadas nas Tabelas 23–26 e nas Figura A1 e B1. Valores de correlação são apresentados no triângulo inferior da matriz, e as probabilidades de que os compostos não estejam correlacionados são mostrados no triângulo superior, portanto quando $p > 0,05$ o coeficiente de *Spearman* (r_s) não é significativo e se $p < 0,05$ o r_s é significativo.

De forma geral, para todos os testemunhos estudados as correlações fortes foram positivas, ou seja, ambas as variáveis aumentam. Também, a maioria dos HPA de 4–7 anéis (HMW) mostraram correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$) ou muito fortes ($r_s \geq 0,90$) entre eles, sugerindo fontes e/ou processos de formação comuns. No caso dos HPA de 2–3 anéis (LMW), foram fortemente correlacionados entre eles no testemunho CO5 (RLAM), alguns compostos mostraram correlações fortes em CO4 (Porto Aratu), já nos testemunhos CO3 e CO1 nenhuma. Quanto aos derivados de HPA avaliados, poucos compostos mostraram correlações fortes. Correlações muito fortes ou fortes indicam que os LMW em CO5 (RLAM) e os HMW em todos os testemunhos, possivelmente têm fontes de emissão similares e/ou comportamento similar durante o transporte no ambiente (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2010; HOANG *et al.*, 2021). Detalhes dos resultados das correlações de *Spearman* serão discutidos na sequência. Na Tabela 23 são apresentados os valores dos coeficientes de correlação de Spearman (r_s) das matrizes de concentrações para o testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu).

Tabela 23– Coeficientes de correlação de *Spearman* (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$)

Número de anéis	Composto	2 anéis	3 anéis	3 anéis	3 anéis	4 anéis	4 anéis	4 anéis	4 anéis	5 anéis
		Nap	Ace	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF
2 anéis	Nap		0,11	0,59	0,10	0,69	0,57	0,79	0,73	0,81
3 anéis	Ace	0,45		0,76	0,28	2,7E-03	2,2E-04	0,08	0,14	0,07
3 anéis	Phe	0,16	-0,09		0,01	0,38	0,60	0,14	0,07	0,12
3 anéis	Ant	0,46	0,31	0,64		0,15	0,57	0,11	0,12	0,07
4 anéis	Flt	0,12	0,74	0,25	0,40		8,2E-05	4,1E-06	5,7E-05	1,4E-04
4 anéis	Pyr	0,16	0,83	-0,15	0,17	0,86		0,01	0,03	0,03
4 anéis	BaA	-0,08	0,48	0,41	0,45	0,92	0,66		2,5E-08	1,1E-06
4 anéis	Chr	-0,10	0,42	0,50	0,43	0,87	0,59	0,96		3,2E-07
5 anéis	BbF	-0,07	0,50	0,44	0,51	0,84	0,58	0,93	0,95	
5 anéis	BkF	-0,09	0,52	0,38	0,45	0,90	0,65	0,96	0,97	0,97
5 anéis	BeP	-0,11	0,50	0,30	0,43	0,68	0,45	0,77	0,77	0,80
5 anéis	BaP	-0,27	0,28	0,46	0,48	0,66	0,44	0,77	0,79	0,71
5 anéis	Per	-0,07	0,52	0,05	0,32	0,74	0,66	0,70	0,70	0,77
5 anéis	DBahA	-0,15	0,41	0,44	0,41	0,81	0,57	0,90	0,95	0,88
6 anéis	IndP	-0,12	0,53	0,33	0,39	0,92	0,67	0,98	0,96	0,96
6 anéis	BghiP	-0,14	0,52	0,39	0,43	0,92	0,67	0,97	0,96	0,96
7 anéis	Cor	-0,28	0,51	0,33	0,30	0,77	0,60	0,83	0,80	0,77
3 anéis	5-NAce	0,42	0,71	0,35	0,62	0,61	0,43	0,58	0,53	0,70

Nap: naftaleno; Ace: acenafteno; Phe: fenantreno; Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno.

...Continuação Tabela 23

Número de anéis	Composto	5 anéis BkF	5 anéis BeP	5 anéis BaP	5 anéis Per	5 anéis DBahA	6 anéis IndP	6 anéis BghiP	7 anéis Cor	3 anéis 5-NAce
2 anéis	Nap	0,76	0,71	0,36	0,82	0,61	0,68	0,63	0,33	0,14
3 anéis	Ace	0,06	0,07	0,33	0,06	0,15	0,05	0,06	0,06	4,8E-03
3 anéis	Phe	0,18	0,30	0,10	0,88	0,11	0,24	0,17	0,26	0,22
3 anéis	Ant	0,10	0,12	0,08	0,27	0,14	0,16	0,13	0,30	0,02
4 anéis	Flt	0,00	0,01	0,01	2,7E-03	4,2E-04	4,4E-06	3,3E-06	1,1E-03	0,02
4 anéis	Pyr	0,01	0,11	0,11	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,12
4 anéis	BaA	3,1E-08	1,3E-03	1,4E-03	0,01	9,6E-06	2,1E-09	1,4E-08	2,6E-04	0,03
4 anéis	Chr	1,4E-08	1,3E-03	7,3E-04	0,01	1,5E-07	6,0E-08	3,1E-08	5,8E-04	0,05
5 anéis	BbF	4,7E-09	5,6E-04	4,2E-03	1,3E-03	2,7E-05	5,1E-08	9,6E-08	1,4E-03	0,01
5 anéis	BkF		5,6E-04	1,1E-03	1,7E-03	2,3E-06	6,6E-12	4,2E-10	4,4E-04	0,01
5 anéis	BeP	0,80		2,1E-03	0,12	2,5E-03	3,4E-04	6,4E-04	2,3E-03	0,04
5 anéis	BaP	0,78	0,75		0,10	5,0E-05	1,4E-03	4,4E-04	3,4E-04	0,26
5 anéis	Per	0,76	0,44	0,45		3,6E-03	2,8E-03	1,4E-03	7,9E-02	0,08
5 anéis	DBahA	0,92	0,74	0,87	0,72		6,8E-06	1,6E-06	4,4E-04	0,09
6 anéis	IndP	0,99	0,82	0,77	0,73	0,91		7,5E-11	2,2E-04	0,02
6 anéis	BghiP	0,98	0,80	0,81	0,77	0,93	0,99		2,5E-04	0,03
7 anéis	Cor	0,81	0,74	0,82	0,48	0,81	0,83	0,83		0,05
3 anéis	5-NAce	0,63	0,56	0,32	0,48	0,47	0,62	0,57	0,54	

Nap: naftaleno; Ace: acenafteno; Phe: fenantreno; Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno.

Os resultados da matriz não mostraram correlações fortes ($r_s > 0,70$) entre LMW (2–3 anéis) para o testemunho CO1 (Tabela 23). Os HMW (HPA de 4–7 anéis) como o Flt, BaA, Chr, BbF, BkF, BeP, BaP, DBahA, IndP, BghiP e Cor, mostraram correlações positivas fortes ou muito fortes significativas ($r_s = 0,74–0,99$; $p < 0,05$) entre eles, exceto entre o Flt e BeP, assim como o Flt e BaP com coeficientes de correlação moderadas ($r_s < 0,70$). No caso do Pyr, somente mostrou duas correlações fortes com o Ace ($r_s = 0,83$) e Flt ($r_s = 0,86$). Por sua vez, o Per mostrou correlações positivas fortes com Flt, BaA, Chr, BbF, BkF, DBahA, IndP e BghiP ($r_s = 0,70–0,77$; $p < 0,05$). Enquanto o 5-NAce mostrou uma correlação forte positiva significativa com o Ace ($r_s = 0,71$).

No testemunho CO3 (TEMADRE), dentre os LMW, o Ant, mostrou somente uma correlação positiva forte com o Chr ($r_s = 0,73$; $p < 0,05$). Embora os outros LMW como o Nap, Flu e Phe apresentaram correlações entre moderadas a fracas ($r_s < 0,70$) com as espécies avaliadas (Tabela 24). Em geral, a maioria dos HMW mostraram correlações positivas fortes significativas ($0,70–0,98$; $p < 0,05$) entre eles, com algumas exceções. O BbF com os compostos: Pyr ($r_s = 0,69$; $p < 0,05$), BaA ($r_s = 0,69$; $p < 0,05$) e BaP ($r_s = 0,64$; $p < 0,05$), apresentaram correlações moderadas. Quantos os HPA derivados avaliados como 5-NAce, BT e 3-MBT, somente o BT e 3-MBT tiveram correlação positiva forte ($r_s = 0,82$; $p < 0,05$) (Tabela 24).

Tabela 24– Coeficientes de correlação de *Spearman* (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO3 (TEMADRE). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$)

Número de anéis	Composto	2 anéis Nap	3 anéis Flu	3 anéis Phe	3 anéis Ant	4 anéis Flt	4 anéis Pyr	4 anéis BaA	4 anéis Chr	5 anéis BbF
2 anéis	Nap		0,71	0,66	0,93	0,14	0,19	0,46	0,59	0,19
3 anéis	Flu	0,10		0,03	0,82	0,06	0,03	0,42	0,16	0,71
3 anéis	Phe	0,13	0,55		0,26	0,01	0,02	0,01	0,01	0,11
3 anéis	Ant	-0,03	-0,06	0,31		0,02	0,05	0,01	2,2E-03	4,1E-03
4 anéis	Flt	0,40	0,49	0,63	0,59		7,1E-10	8,3E-05	9,2E-06	4,2E-04
4 anéis	Pyr	0,36	0,56	0,60	0,51	0,98		3,2E-04	1,0E-04	4,3E-03
4 anéis	BaA	0,21	0,22	0,63	0,64	0,84	0,80		1,2E-04	4,6E-03
4 anéis	Chr	0,15	0,38	0,68	0,73	0,89	0,84	0,83		1,3E-04
5 anéis	BbF	0,36	0,11	0,43	0,69	0,79	0,69	0,69	0,83	
5 anéis	BkF	0,29	0,24	0,55	0,65	0,85	0,77	0,80	0,88	0,92
5 anéis	BeP	0,37	0,24	0,40	0,64	0,88	0,81	0,75	0,85	0,96
5 anéis	BaP	0,19	0,37	0,57	0,60	0,92	0,93	0,92	0,84	0,64
5 anéis	DBahA	0,31	0,23	0,42	0,66	0,85	0,80	0,71	0,83	0,93
6 anéis	IndP	0,36	0,32	0,60	0,62	0,94	0,87	0,79	0,89	0,91
6 anéis	BghiP	0,33	0,35	0,49	0,59	0,88	0,84	0,72	0,86	0,93
7 anéis	Cor	0,33	0,16	0,47	0,66	0,86	0,80	0,70	0,89	0,93
3 anéis	5-NAce	0,28	-0,46	-0,07	-0,18	-0,32	-0,33	-0,29	-0,38	-0,13
2 anéis	BT	0,29	0,47	0,00	0,08	0,51	0,59	0,33	0,38	0,24
2 anéis	3-MBT	0,13	0,36	-0,17	0,09	0,49	0,59	0,24	0,30	0,19

Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno.

...Continuação Tabela 24

Número de anéis	Composto	5 anéis BkF	5 anéis BeP	5 anéis BaP	5 anéis DBahA	6 anéis IndP	6 anéis BghiP	7 anéis Cor	3 anéis 5-NAce	2 anéis BT	2 anéis 3-MBT
2 anéis	Nap	0,29	0,18	0,50	0,26	0,19	0,23	0,22	0,32	0,30	0,65
3 anéis	Flu	0,39	0,39	0,18	0,41	0,25	0,20	0,57	0,08	0,08	0,19
3 anéis	Phe	0,03	0,13	0,03	0,12	0,02	0,07	0,08	0,81	0,99	0,55
3 anéis	Ant	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,52	0,78	0,76
4 anéis	Flt	7,3E-05	1,9E-05	1,7E-06	5,7E-05	2,1E-07	1,6E-05	4,5E-05	0,24	0,05	0,06
4 anéis	Pyr	6,9E-04	2,7E-04	7,2E-07	3,4E-04	2,8E-05	1,0E-04	3,1E-04	0,23	0,02	0,02
4 anéis	BaA	3,2E-04	1,3E-03	1,2E-06	3,0E-03	4,2E-04	2,6E-03	3,3E-03	0,29	0,24	0,38
4 anéis	Chr	1,3E-05	6,3E-05	8,4E-05	1,5E-04	7,7E-06	3,2E-05	9,4E-06	0,16	0,17	0,27
5 anéis	BbF	1,1E-06	2,0E-08	0,01	7,4E-07	3,5E-06	6,5E-07	6,7E-07	0,65	0,38	0,50
5 anéis	BkF		1,8E-07	6,5E-04	1,4E-07	7,4E-07	4,0E-08	6,6E-06	0,24	0,25	0,40
5 anéis	BeP	0,94		1,0E-03	5,7E-08	6,3E-07	1,0E-08	1,2E-06	0,26	0,15	0,15
5 anéis	BaP	0,78	0,76		1,0E-03	2,4E-04	7,6E-04	1,4E-03	0,14	0,06	0,06
5 anéis	DBahA	0,94	0,95	0,76		1,6E-06	3,9E-09	1,2E-06	0,31	0,23	0,23
6 anéis	IndP	0,93	0,93	0,81	0,92		4,3E-07	4,4E-07	0,33	0,13	0,18
6 anéis	BghiP	0,95	0,96	0,77	0,97	0,93		8,2E-07	0,22	0,09	0,17
7 anéis	Cor	0,90	0,92	0,75	0,92	0,93	0,92		0,56	0,16	0,17
3 anéis	5-NAce	-0,32	-0,31	-0,40	-0,28	-0,27	-0,34	-0,16		0,09	0,10
2 anéis	BT	0,32	0,39	0,50	0,33	0,41	0,45	0,38	-0,46		0,00
2 anéis	3-MBT	0,23	0,39	0,50	0,33	0,36	0,38	0,37	-0,45	0,82	

Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno; BT: benzotiofeno; 3-MBT: 3-metil benzotiofeno.

No testemunho CO4 (Porto de Aratu), para os LMW foram observadas correlações fortes positivas significativas entre Nap com os outros HPA leves ($r_s = 0,72-0,95$; $p < 0,05$), exceto com Acy (Tabela 25). Outras correlações fortes positivas significativas foram observadas para o Acy e Ant ($r_s = 0,76$), o Flu com Phe ($r_s = 0,83$) e com Ant ($r_s = 0,79$), bem como entre Phe e Ant ($r_s = 0,81$). Comparando os LMW (HPA de 2-3 anéis) e os HMW (HPA de 4-7 anéis), o Acy (3 anéis) apresentou correlações muito fortes positivas significativas ($r_s = 0,91-0,96$; $p < 0,05$) com todos os HMW. Esses resultados sugerem que os HPA de 4 a 7 anéis e o Acy poderiam ter uma origem similar. O Ant mostrou relações fortes significativas com Flt ($r_s = 0,76$), Pyr ($r_s = 0,71$) e BaP ($r_s = 0,72$). Todos os HPA de 4-6 anéis mostraram correlações muito fortes significativas entre eles ($r_s = 0,90-1,00$; $p < 0,05$). No caso do coroneno (7 anéis), apresentou menores valores de r_s de $0,86-0,97$, não obstante as correlações muito ou fortes positivas com os HPA de 4-6 anéis. Quanto os HPA derivados, o 1-NNap apresentou correlações fortes positivas significativas com Acy e a maioria dos HMW ($r_s = 0,70-0,84$; $p < 0,05$), entretanto correlações moderadas foram observadas com Flt ($r_s = 0,68$), Pyr ($r_s = 0,68$) e Per ($r_s = 0,67$) (Tabela 25). O 5-NAce e o DBT não apresentaram correlações fortes com nenhum composto, podendo indicar pelo menos uma fonte adicional para esses compostos, diferente dos demais policíclicos aromáticos.

Tabela 25– Coeficientes de correlação de *Spearman* (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO4 (Porto de Aratu). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$)

Número de anéis	Composto	2 anéis	3 anéis	3 anéis	4 anéis	3 anéis	3 anéis	4 anéis	4 anéis	4 anéis	4 anéis	5 anéis
		Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF
2 anéis	Nap		0,08	2,8E-07	4,9E-04	2,4E-03	3,5E-03	0,09	0,14	0,19	0,31	0,14
3 anéis	Acy	0,48		0,09	0,03	0,25	1,5E-03	1,5E-06	3,0E-06	5,5E-06	5,5E-06	9,5E-08
3 anéis	Ace	0,95	0,47		0,01	0,02	0,01	0,12	0,20	0,22	0,43	0,19
4 anéis	Flu	0,81	0,58	0,64		2,2E-04	7,9E-04	0,06	0,08	0,10	0,06	0,04
3 anéis	Phe	0,74	0,33	0,62	0,83		4,3E-04	0,27	0,41	0,64	0,52	0,46
3 anéis	Ant	0,72	0,76	0,65	0,79	0,81		1,7E-03	4,1E-03	0,01	0,01	0,01
4 anéis	Flt	0,47	0,93	0,43	0,52	0,31	0,76		1,6E-09	4,4E-07	1,6E-05	6,9E-07
4 anéis	Pyr	0,42	0,92	0,37	0,48	0,24	0,71	0,98		5,1E-08	1,2E-05	2,8E-07
4 anéis	BaA	0,38	0,91	0,35	0,45	0,14	0,64	0,94	0,96		9,5E-08	4,6E-09
4 anéis	Chr	0,29	0,91	0,23	0,52	0,19	0,64	0,89	0,90	0,96		1,1E-08
5 anéis	BbF	0,42	0,96	0,38	0,56	0,21	0,67	0,94	0,95	0,97	0,97	
5 anéis	BkF	0,32	0,93	0,28	0,51	0,19	0,65	0,91	0,91	0,96	1,00	0,98
5 anéis	BeP	0,38	0,96	0,35	0,54	0,22	0,69	0,93	0,93	0,97	0,98	0,99
5 anéis	BaP	0,45	0,96	0,43	0,52	0,24	0,72	0,96	0,96	0,97	0,94	0,97
5 anéis	Per	0,38	0,95	0,31	0,57	0,26	0,70	0,94	0,94	0,95	0,97	0,97
5 anéis	DBahA	0,42	0,95	0,42	0,48	0,16	0,67	0,94	0,95	0,98	0,94	0,98
6 anéis	IndP	0,43	0,96	0,40	0,52	0,21	0,69	0,95	0,96	0,98	0,96	0,99
6 anéis	BghiP	0,41	0,95	0,39	0,51	0,20	0,68	0,93	0,94	0,98	0,97	0,99
7 anéis	Cor	0,40	0,92	0,47	0,37	0,08	0,59	0,88	0,89	0,93	0,87	0,93
2 anéis	1-NNap	0,55	0,72	0,59	0,49	0,14	0,48	0,67	0,68	0,76	0,70	0,79
3 anéis	5-NAce	0,58	0,65	0,67	0,43	0,41	0,66	0,55	0,54	0,47	0,42	0,54
3 anéis	DBT	-0,53	0,00	-0,64	-0,20	-0,31	-0,14	-0,02	0,03	0,09	0,24	0,07

Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 1-NNap: 1-nitronaftaleno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno; DBT: dibenzotiofeno.

...Continuação Tabela 25

Número de anéis	Composto	5 anéis BkF	5 anéis BeP	5 anéis BaP	5 anéis Per	5 anéis DBahA	6 anéis IndP	6 anéis BghiP	7 anéis Cor	2 anéis 1-Nnap	3 anéis 5-NAce	3 anéis DBT
2 anéis	Nap	0,26	0,17	0,10	0,18	0,14	0,13	0,15	0,15	0,04	0,03	0,05
3 anéis	Acy	2,1E-06	9,5E-08	2,5E-08	3,2E-07	2,8E-07	9,5E-08	1,7E-07	4,1E-06	3,5E-03	0,01	1,00
3 anéis	Ace	0,33	0,21	0,12	0,28	0,14	0,15	0,17	0,09	0,03	0,01	0,01
4 anéis	Flu	0,06	0,05	0,06	0,03	0,08	0,06	0,06	0,20	0,08	0,13	0,49
3 anéis	Phe	0,51	0,45	0,41	0,37	0,57	0,47	0,50	0,78	0,63	0,15	0,28
3 anéis	Ant	0,01	0,01	3,5E-03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,08	0,01	0,63
4 anéis	Flt	7,3E-06	2,1E-06	2,5E-08	7,7E-07	6,9E-07	2,8E-07	1,5E-06	3,1E-05	0,01	0,04	0,96
4 anéis	Pyr	7,3E-06	1,0E-06	2,5E-08	9,4E-07	1,7E-07	5,1E-08	6,9E-07	2,5E-05	0,01	0,05	0,92
4 anéis	BaA	2,5E-08	4,6E-09	4,6E-09	3,2E-07	1,6E-09	4,1E-10	1,6E-09	1,0E-06	1,5E-03	0,09	0,76
4 anéis	Chr	1,0E-13	4,1E-10	4,4E-07	1,4E-08	4,4E-07	5,1E-08	1,1E-08	4,7E-05	0,01	0,14	0,40
5 anéis	BbF	1,6E-09	6,5E-12	4,6E-09	1,4E-08	4,1E-10	6,5E-12	7,4E-11	2,1E-06	7,9E-04	0,05	0,81
5 anéis	BkF		6,5E-12	1,7E-07	6,0E-08	5,1E-08	4,6E-09	4,1E-10	9,6E-06	2,2E-03	0,09	0,52
5 anéis	BeP	0,99		4,6E-09	3,1E-08	4,1E-10	6,5E-12	1,0E-13	1,0E-06	9,9E-04	0,04	0,68
5 anéis	BaP	0,95	0,97		5,9E-09	1,6E-09	4,1E-10	1,6E-09	1,0E-06	1,8E-03	0,04	0,87
5 anéis	Per	0,96	0,96	0,97		7,7E-07	1,1E-07	1,9E-07	1,0E-04	0,01	0,13	0,57
5 anéis	DBahA	0,96	0,98	0,98	0,94		1,0E-13	6,5E-12	1,1E-08	3,3E-04	0,02	0,92
6 anéis	IndP	0,97	0,99	0,98	0,95	1,00		1,0E-13	1,7E-07	7,1E-04	0,03	0,82
6 anéis	BghiP	0,98	1,00	0,98	0,95	0,99	1,00		9,5E-08	5,6E-04	0,03	0,74
7 anéis	Cor	0,90	0,93	0,93	0,85	0,97	0,95	0,96		1,9E-04	0,01	0,86
2 anéis	1-NNap	0,75	0,78	0,75	0,67	0,82	0,79	0,80	0,84		0,02	0,24
3 anéis	5-NAce	0,47	0,55	0,56	0,42	0,61	0,59	0,59	0,67	0,60		0,34
3 anéis	DBT	0,19	0,12	0,05	0,17	0,03	0,07	0,10	-0,05	-0,34	-0,28	

Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; Cor: coroneno; 1-NNap: 1-nitronaftaleno; 5-NAce: 5-nitroacenafteno; DBT: dibenzotiofeno.

No caso do testemunho CO5 (Tabela 26), foram observadas correlações positivas fortes significativas entre os LMW ($r_s = 0,77-0,95$; $p < 0,05$). Entre os LMW e HMW, o Nap, Ace, Flu, Phe e Ant (LMW) apresentaram correlações fortes com Flt e com Pyr ($r_s = 0,73-0,91$; $p < 0,05$) e uma correlação moderada entre Ace e Pyr ($r_s = 0,68$; $p < 0,05$). Também, o Flu e BaP ($r_s = 0,73$; $p < 0,05$) e Phe com BkF ($r_s = 0,74$; $p < 0,05$), mostraram correlações positivas fortes. O Ant foi fortemente correlacionado de forma positiva com todos os HMW ($r_s = 0,76-0,91$; $p < 0,05$). Em geral, os HMW apresentaram correlações positivas fortes e muito fortes entre eles com coeficientes de correlação (r_s) na faixa de $0,86-0,97$. Sendo o Flt, BaA, BaP e Per foram as espécies que apresentaram maior número de correlações fortes ($r_s \sim 0,87$) do que correlações muito fortes. Dentre os derivados de HPA, o 1-NNap apresentou correlações positivas fortes com a maioria dos HPA ($r_s > 0,70$; $p < 0,05$) e muito forte com Ant ($r_s = 0,91$), exceto com Ace ($r_s = 0,69$), Per ($r_s = 0,67$) e BghiP ($r_s = 0,67$). Correlações positivas fortes foram observadas entre 9,10- AQ com DBT ($r_s = 0,81$; $p < 0,05$).

Tabela 26– Coeficientes de correlação de *Spearman* (r_s) para as espécies estudadas no testemunho CO5 (RLAM). Valores dos coeficientes de correlação são mostrados na diagonal inferior e valores de significância (p) estão localizados acima da diagonal. As celas verdes indicam correlações muito fortes ($r_s \geq 0,90$) e as celas amarelas são correlações fortes ($0,70 \leq r_s < 0,90$). Os valores dos coeficientes são significativos se $p < 0,05$, caso contrário não são significativos ($p > 0,05$)

Número de anéis	Composto	2 anéis Nap	3 anéis Ace	3 anéis Flu	3 anéis Phe	3 anéis Ant	4 anéis Flt	4 anéis Pyr	4 anéis BaA	4 anéis Chr	5 anéis BbF	5 anéis BkF
2 anéis	Nap		6,4E-07	1,2E-04	9,9E-06	3,8E-04	1,7E-03	4,1E-03	0,05	0,09	0,05	0,02
3 anéis	Ace	0,95		1,8E-04	1,4E-05	1,9E-03	0,01	0,01	0,07	0,11	0,07	0,03
4 anéis	Flu	0,87	0,86		2,7E-04	3,2E-04	3,0E-03	4,5E-03	0,02	0,03	0,02	0,01
3 anéis	Phe	0,92	0,91	0,85		2,7E-04	8,4E-04	2,1E-03	0,02	0,03	0,02	3,6E-03
3 anéis	Ant	0,84	0,77	0,84	0,85		1,4E-05	9,5E-05	1,0E-03	1,9E-03	1,1E-03	3,4E-04
4 anéis	Flt	0,78	0,73	0,75	0,81	0,91		1,6E-09	1,0E-04	3,8E-05	5,9E-05	1,1E-05
4 anéis	Pyr	0,74	0,68	0,73	0,77	0,87	0,98		1,6E-04	2,1E-05	6,9E-06	2,1E-06
4 anéis	BaA	0,56	0,53	0,65	0,62	0,80	0,87	0,86		1,9E-06	1,0E-04	2,0E-05
4 anéis	Chr	0,49	0,46	0,59	0,60	0,77	0,89	0,91	0,94		1,3E-06	3,4E-07
5 anéis	BbF	0,55	0,51	0,62	0,63	0,80	0,88	0,92	0,87	0,94		8,9E-08
5 anéis	BkF	0,63	0,60	0,69	0,74	0,84	0,92	0,94	0,91	0,96	0,97	
5 anéis	BeP	0,52	0,49	0,56	0,59	0,77	0,88	0,92	0,88	0,94	0,98	0,95
5 anéis	BaP	0,67	0,63	0,73	0,66	0,85	0,92	0,92	0,93	0,88	0,87	0,89
5 anéis	Per	0,65	0,57	0,60	0,61	0,80	0,92	0,94	0,84	0,87	0,92	0,87
6 anéis	IndP	0,51	0,50	0,60	0,61	0,80	0,92	0,93	0,91	0,98	0,97	0,96
6 anéis	BghiP	0,53	0,48	0,59	0,61	0,76	0,91	0,95	0,89	0,93	0,95	0,93
2 anéis	1-NNap	0,75	0,69	0,86	0,73	0,91	0,77	0,75	0,75	0,70	0,74	0,78
3 anéis	9,10-AQ	-0,03	-0,20	0,04	0,03	0,39	0,50	0,50	0,56	0,64	0,55	0,51
3 anéis	DBT	-0,04	-0,11	0,04	0,14	0,29	0,50	0,50	0,56	0,67	0,54	0,53

Nap: naftaleno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno; Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; 1-NNap: 1-nitronaftaleno; 9,10-AQ: 9,10-antraquinona; DBT: dibenzotiofeno; 4-MDBT: 4-metildibenzotiofeno.

...Continuação Tabela 26

Número de anéis	Composto	5 anéis BeP	5 anéis BaP	5 anéis Per	6 anéis IndP	6 anéis BghiP	2 anéis 1-NNap	3 anéis 9,10-AQ	3 anéis DBT
2 anéis	Nap	0,07	0,01	0,02	0,07	0,07	3,0E-03	0,94	0,90
3 anéis	Ace	0,09	0,02	0,04	0,08	0,10	0,01	0,51	0,72
4 anéis	Flu	0,05	0,01	0,03	0,03	0,03	1,8E-04	0,91	0,90
3 anéis	Phe	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	4,5E-03	0,94	0,64
3 anéis	Ant	1,9E-03	2,7E-04	1,1E-03	1,0E-03	2,3E-03	1,9E-05	0,19	0,34
4 anéis	Flt	6,3E-05	6,9E-06	6,9E-06	1,1E-05	1,5E-05	1,9E-03	0,08	0,08
4 anéis	Pyr	7,6E-06	6,9E-06	1,9E-06	3,4E-06	9,9E-07	3,3E-03	0,08	0,08
4 anéis	BaA	7,7E-05	3,4E-06	2,8E-04	1,4E-05	4,9E-05	3,3E-03	0,04	0,04
4 anéis	Chr	1,9E-06	8,1E-05	1,0E-04	7,9E-09	3,4E-06	0,01	0,02	0,01
5 anéis	BbF	2,5E-09	1,2E-04	6,9E-06	8,9E-08	9,9E-07	4,1E-03	0,05	0,05
5 anéis	BkF	6,5E-07	4,9E-05	1,0E-04	3,4E-07	3,4E-06	1,6E-03	0,08	0,07
5 anéis	BeP		3,8E-05	7,6E-06	7,2E-08	9,0E-08	0,01	0,05	0,04
5 anéis	BaP	0,89		3,5E-05	1,5E-05	4,2E-06	1,7E-03	0,09	0,13
5 anéis	Per	0,92	0,90		1,5E-05	1,8E-05	0,01	0,06	0,10
6 anéis	IndP	0,97	0,91	0,91		9,0E-08	0,01	0,03	0,03
6 anéis	BghiP	0,97	0,93	0,91	0,97		0,01	0,03	0,02
2 anéis	1-NNap	0,71	0,78	0,67	0,70	0,67		0,25	0,44
3 anéis	9,10-AQ	0,56	0,49	0,54	0,61	0,60	0,34		9,0E-04
3 anéis	DBT	0,57	0,44	0,47	0,61	0,64	0,24	0,81	

Nap: naftaleno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BeP: benzo[e]pireno; BaP: benzo[a]pireno; Per: perileno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno; BghiP: benzo[ghi]perileno; 1-NNap: 1-nitronaftaleno; 9,10-AQ: 9,10-antraquinona; DBT: dibenzotiofeno; 4-MDBT: 4-metildibenzotiofeno.

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada com o intuito de identificar possíveis contribuições das fontes de PAC. Na Tabela 27 são apresentados os resultados da análise de PCA.

Tabela 27– Resultados da análise de componentes principais (PCA): análise da matriz de correlação.

Variáveis	PC 1	PC 2	PC 3
Autovalor	9,549	5,148	1,303
Variância (%)	59,682	32,176	8,142
Cumulativa (%)	59,682	91,858	100,000
Nap	0,209	-0,274	0,389
Flu	0,218	-0,324	-0,077
Phe	0,219	-0,194	0,516
Flt	0,241	0,273	0,216
Pyr	0,031	0,418	0,267
BaA	0,278	0,226	-0,018
Chr	0,268	0,194	-0,306
BbF	0,316	-0,087	0,083
BkF	0,321	0,045	0,059
BeP	0,306	0,143	-0,013
BaP	0,323	0,036	0,001
IndP	0,322	0,035	0,036
BghiP	0,227	0,216	-0,454
Cor	0,002	0,435	0,136
5-NAce	-0,202	0,340	0,102
PASH	0,237	-0,246	-0,341

Σ PASH: soma de BT, 3-MBT, DBT,4-MDBT, 4,6-DMDBT e 2,1-BNT

A maior parte da variância (91,86%) do conjunto de dados normalizados foi explicada pelos dois primeiros fatores. A componente principal 1 (PC1) explicou 59,68% da variância total. Na Tabela 27 é possível observar pesos (*loading*) positivos significativos para BaP, IndP, BkF, BbF e BeP. Esses HPA pesados comumente são associados a fontes pirogênicas a altas temperaturas de combustão envolvendo carvão e petróleo (CAI *et al.*, 2016; CORMINBOEUF *et al.*, 2022; YUNKER *et al.*, 2002). Também, o BbF, o BkF e o IndP são considerados bons marcadores de emissões de veículos a diesel (MAGALHÃES *et al.*, 2007). Alguns autores reportam o BkF, BaP, BghiP e IndP como traçadores de gasolina (HOANG *et al.*, 2021). No presente estudo, o PC1 foi associado à queima de combustíveis fósseis (diesel e gasolina). A componente principal 2 (PC2) explicou 32,18% da variância total. Os compostos neste fator se dividiram em dois grupos, um positivamente dominado por Cor, Pyr, 5-NAce e Flt e outro com pesos negativos Flu, Nap e PASH (Tabela 27).

O coroneno tem sido reportado como marcador de emissões de gasolina, diesel e biomassa (STOGIANNIDIS e LAANE, 2015). O Pyr e Flt é traçador de queima de biomassa (MAGALHÃES *et al.*, 2007). O 5-NAce tem sido reportado em emissões de carvão e biomassa (BANDOWE e MEUSEL, 2017). Portanto, o primeiro grupo com pesos positivos foi considerado como a mistura de emissões de queima de biomassa, combustíveis fósseis e deposição atmosférica. No segundo grupo o Nap e Flu são HPA leves e no somatório dos sulfurados (PASH) predomina o DBT, sugerindo origem petrogênica (THOMAS *et al.*, 2022). Os HPA leves são gerados predominantemente por fontes petrogênicas e processos de combustão a temperatura moderada, como queima de biomassa e carvão (CAI *et al.*, 2016; YUNKER *et al.*, 2002). O DBT é um composto do petróleo e são encontrados no diesel (LI *et al.*, 2012).

O gráfico de pesos da Figura 17 mostra como os sedimentos dos testemunhos CO1 (Foz do rio Paraguaçu) e CO3 (TEMADRE) foram diferenciados das amostras dos testemunhos CO4 (Porto de Aratu) e CO5 (RLAM).

Foi possível observar que a maioria dos sedimentos mais profundos, tais como 93,5 cm e 77,5 cm para CO1, bem como as amostras entre 106–52 cm para CO3 e de 104 cm até 54 cm de profundidade para CO5, estão localizadas no quadrante do gráfico no qual tanto os valores de PC1 quanto os valores de PC2 são baixos (Figura 17). Portanto, essas amostras exibem baixos níveis de poluição. Nos sedimentos depositados entre 93–45 cm (mais profundos) para CO4 (Porto de Aratu) e os referentes à fração entre 38–0,5 cm de profundidade para CO5 (RLAM) encontram-se localizados no quadrante onde os valores de PC1 são positivos e os valores de PC2 negativos. Observando os eixos das variáveis originais, indicam que o grupo de três amostras mais profundas (93–61 cm) para o CO4 foi impactado pelos HPA leves (Flu, Nap e Phe) e PASH, indicando fontes petrogênicas. As amostras do grupo de sedimentos de 38 cm até 0,5 cm de profundidade de CO5 e a amostra de 45 cm de profundidade do CO4 foram altamente impactadas pelo Flu, Nap, Phe e PASH indicando fontes petrogênicas. Por outro lado, os sedimentos entre 38–0,5 cm de profundidade para CO4, bem como a maioria das amostras da fração média a superficial de CO3 (44–0,5 cm, exceto 32 cm), os sedimentos superficiais entre 6,5–1,5 cm de profundidade e as amostras depositadas a 45,5 cm e 18,25 cm de profundidade do testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu) estão localizados na Figura 18 no quadrante dos valores positivos dos eixos PC1 e PC2 (fontes pirogênicas). As amostras pertencentes ao CO4, mostraram altas concentrações de

HMW (Flt, BbF, BkF, Chr, BeP, BaA, BaP e IndP), sugerindo fontes pirogênicas de queima de madeira, carvão, biomassa e combustíveis fósseis (STOGIANNIDIS e LAANE, 2015). As amostras de CO1 e CO3 nesse quadrante foram impactadas pelo Pyr, Flt e Cor, indicando como fontes a mistura de emissões de queima de biomassa e combustíveis fósseis (HAN *et al.*, 2015). Nos sedimentos referentes a 61,5–18,25 cm de profundidade do CO1, localizados na parte superior da PC2 e lado esquerdo do PC1, indicam a abundância do 5- NAce, sugerindo emissões de carvão e biomassa.

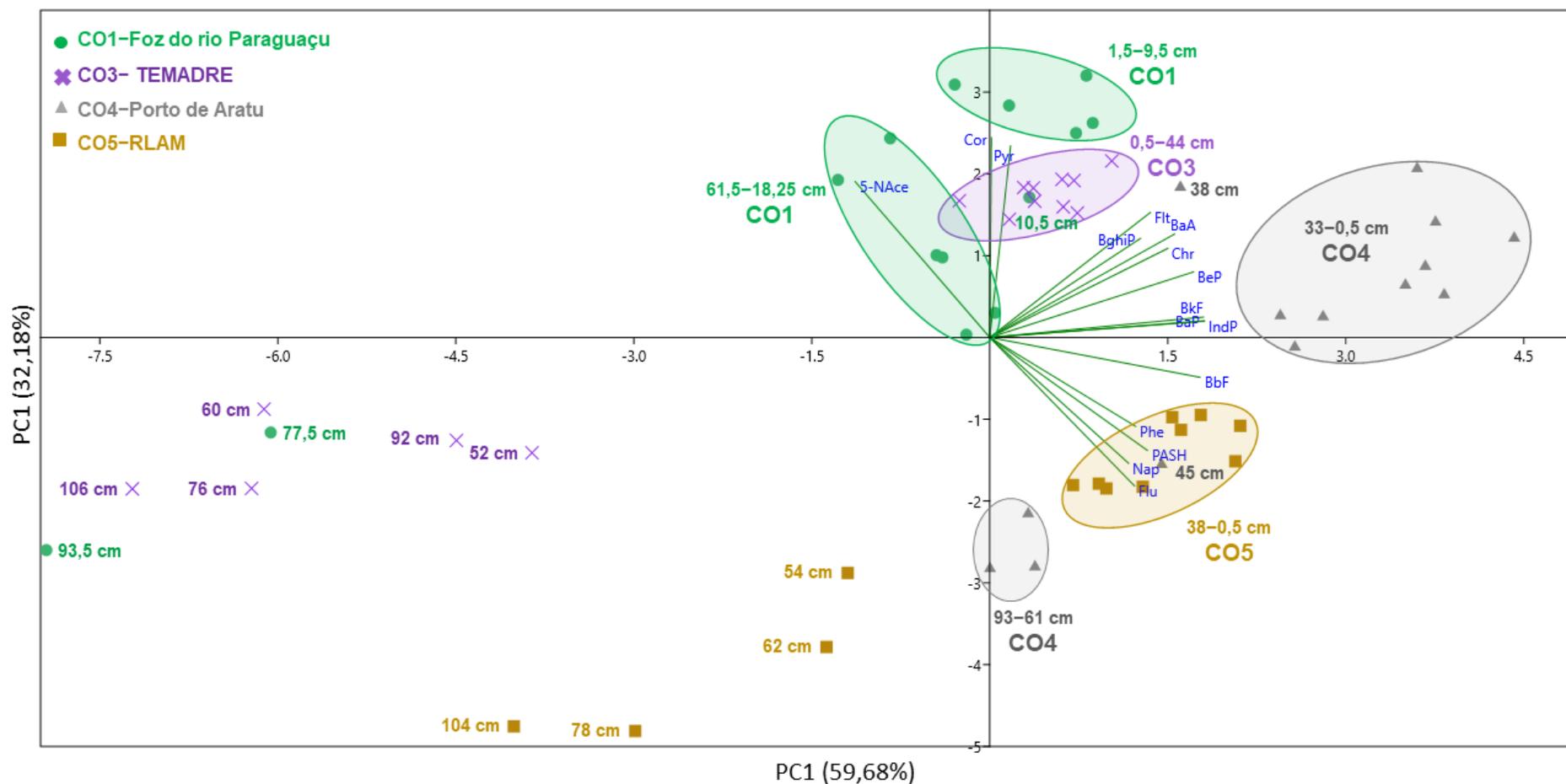


Figura 17– Pesos dos componentes principais do PCA com base nos dados de HPA e derivados normalizados e padronizados dos testemunhos CO1–Foz do rio Paraguaçu (●), TEMADRE–CO3 (X), Porto de Aratu–CO4 (▲) e Refinaria RLAM–CO5 (■) da BTS. Como auxílio visual foram usadas elipses para agrupar algumas amostras em cada testemunho. O *Biplot* são projeções dos eixos originais (variáveis)

5.5 HISTÓRICO DE DEPOSIÇÃO: ENCAIXANDO AS PEÇAS DO QUEBRACABEÇA

Em geral, durante o primeiro período, correspondentes aos tempos pré-industriais (1760s–1900s) somente os testemunhos CO1 (Foz do rio Paraguaçu) e CO5 (RLAM) podem sugerir as fontes de PAC da época (de acordo com as idades estimadas). Por outro lado, a partir do início do desenvolvimento industrial em torno aos anos de 1950 da BTS, todos os perfis de HPA e derivados exibem incrementos significativos das concentrações totais em todos os testemunhos. Na Figuras 18, 19, 20 e 21 são apresentados os perfis das concentrações totais dos PAC mostrando períodos correspondentes às principais características dos eventos antropogênicos na BTS.

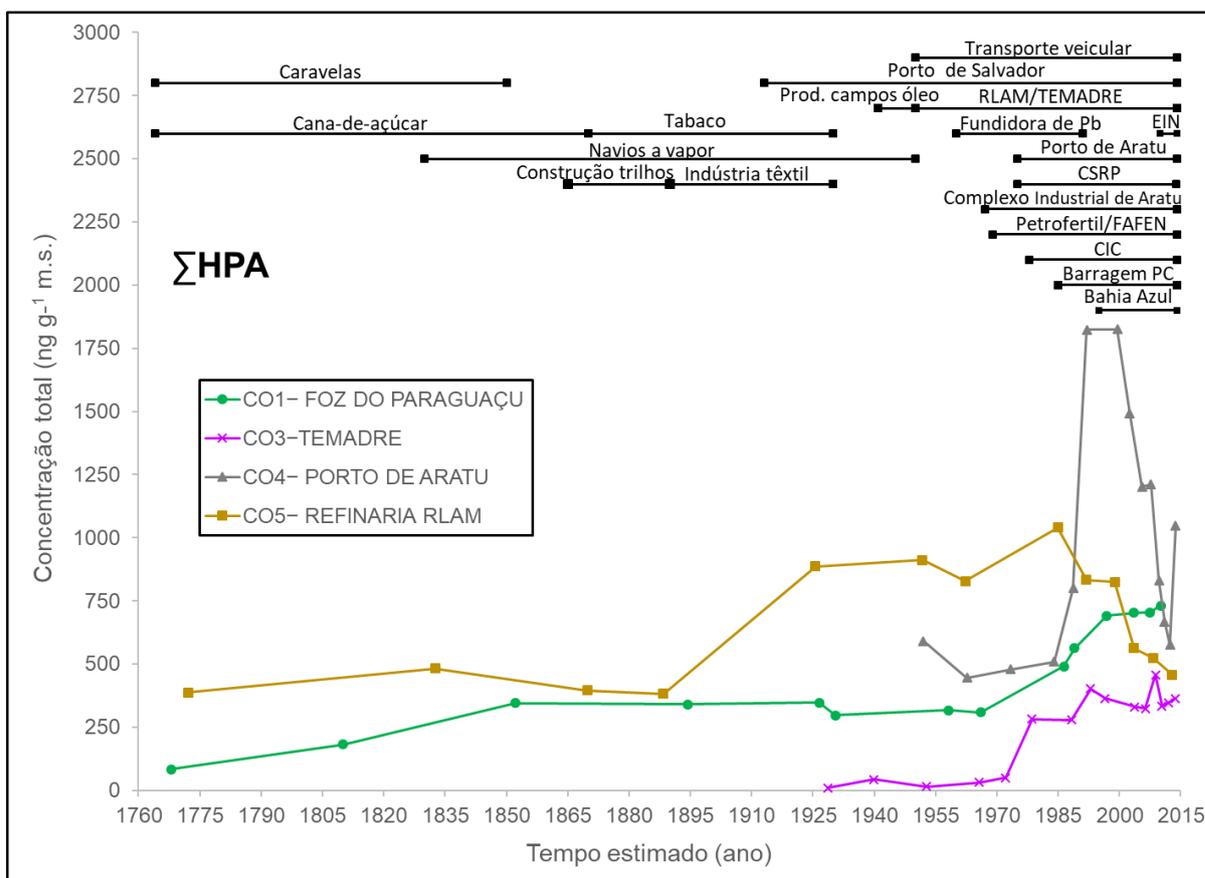


Figura 18– Perfis das concentrações totais de HPA. Incluindo a linha do tempo das principais fontes antropogênicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavalo; RLAM: refinaria Landolfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval.

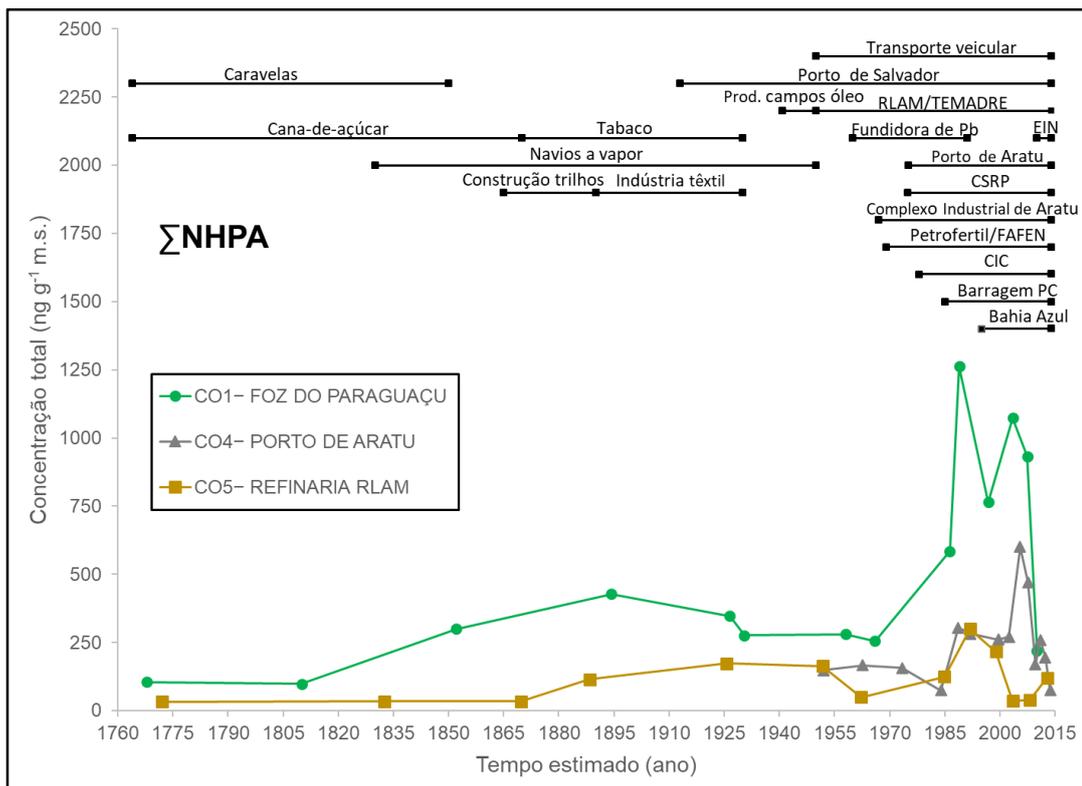


Figura 19– Perfis das concentrações totais de NHPA e a linha do tempo das principais fontes antrópicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavallo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval.

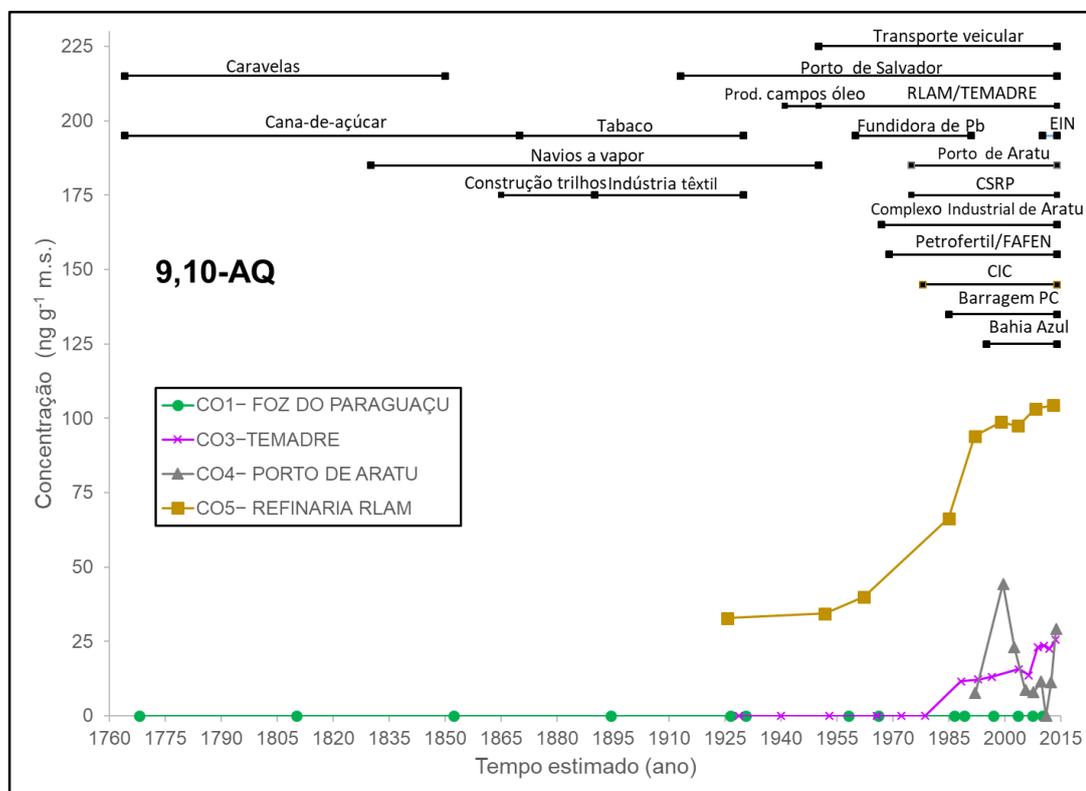


Figura 20– Perfis das concentrações totais 9,10-AQ e a linha do tempo das principais fontes antrópicas para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Cavallo; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval

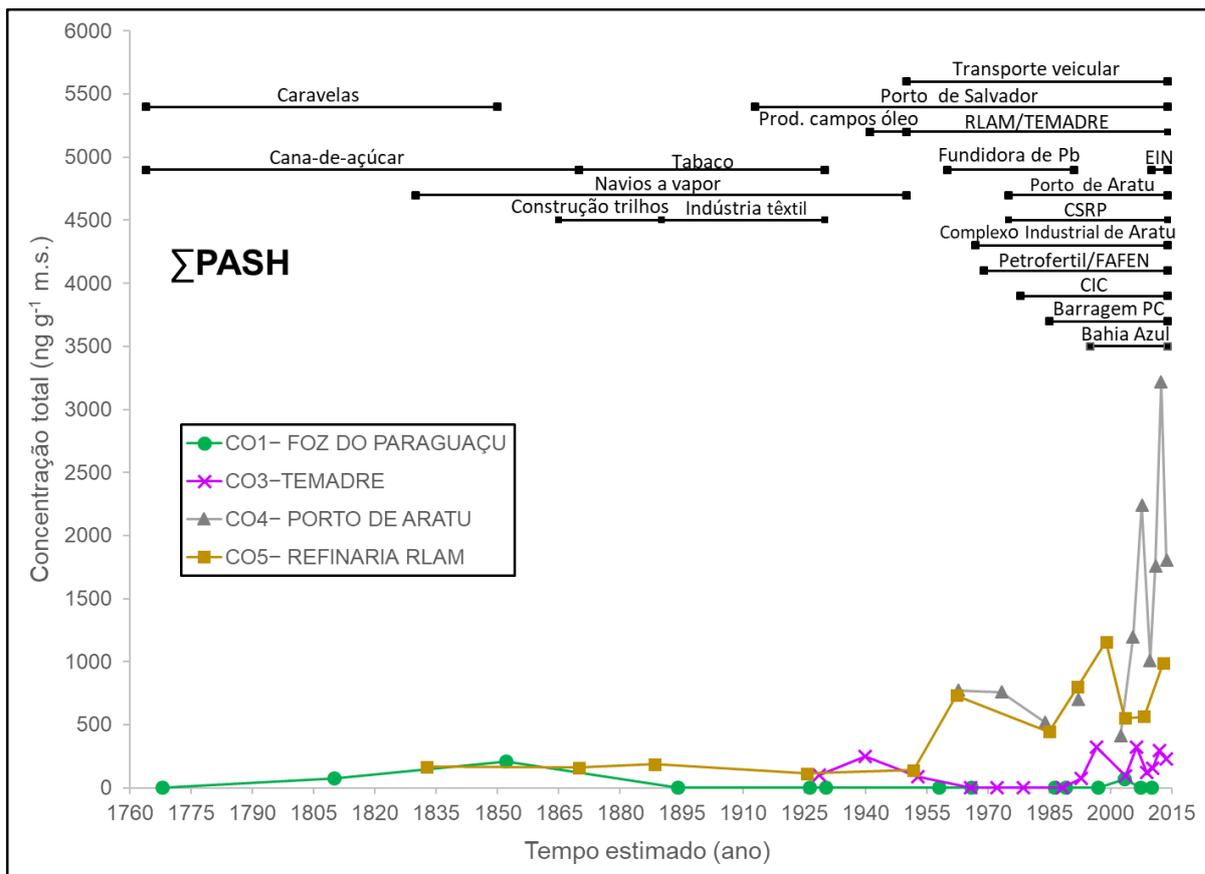


Figura 21– Perfis das concentrações totais de PASH. Incluindo a linha do tempo das principais fontes antrópicas de contaminação para a Baía de Todos os Santos, Bahia. CSRP: Estaleiro São Roque; FAFEN: Fábrica de fertilizante nitrogenados; CIC: Complexo industrial de Camaçari; Barragem PC: Barragem Pedra Caval; RLAM: refinaria Landulfo Alves; TEMADRE: Porto Madre de Deus; EIN: Estaleiro Indústria Naval

No perfil das concentrações totais de HPA para o testemunho CO1 (Foz do rio Paraguaçu) foi possível observar um aumento em torno dos anos de 1760 até a década de 1850 (Figura 18). Nos perfis individuais dos HPA foram registrados aumentos nas concentrações do Pyr, Ace e 5-NAce correspondentes a 24, 5 e 4 vezes maior na década de 1850 (sedimento a 61,5 cm de profundidade) em contraste com a amostra correspondente à década de 1760s (93,5 cm de profundidade) (Figuras 8A, Figura 8B e Figura 12). Vale a pena destacar a presença do Nap, Phe e Flt (HPA leves) desde o 1760s até finais de 1800s (93,5–45,5 cm de profundidade) (Figura 8A). Na literatura, o Pyr é traçador de queima de biomassa e junto o Flt foram reportados marcadores da queima de cana-de-açúcar (MAGALHÃES *et al.*, 2007). Sendo o Pyr menos reativo do que Flt nas reações fotoquímicas (SANTOS *et al.*, 2019). Também, o Pyr tem sido usado indicador de incêndios florestais (PÉREZ-FERNANDEZ *et al.*, 2016). O Ace tem sido reportado com altas concentrações na queima de madeira (SZRAMOWIAT-SALA *et al.*, 2019). Outros autores, reportaram o Nap, Flu, Phe e Ace

como os principais HPA da combustão de madeira (MUNYEZA *et al.*, 2020). Neste estudo, o aumento do Pyr e Ace poderia refletir o desenvolvimento da indústria açucareira na região, onde a queima de biomassa como matéria prima das fornalhas, queima pré-colheita (safra) e à expansão dos canaviais, poderiam ter sido a principal fonte de HPA da época.

Entretanto, o 5-NAce mostrou concentrações mais altas do que os HPA totais (Figura 12), possivelmente devido a fontes similares do que o Ace (queima de madeira) pois a correlação de *Spearman* entre eles foi forte positiva significativa ($r_s=0,71$, $p<0,05$, Tabela 23). O 5-NAce tem sido reportado em emissões de carvão e madeira (BANDOWE e MEUSEL, 2017). Segundo a literatura, os engenhos de açúcar aumentaram de 150 no início do século XVIII para 893 no ano de 1875, conseqüentemente, também sua a população (DE AZEVEDO, 2009). O uso do carvão como principal recurso energético na BTS aconteceu desde o século XVII nas fazendas de cana-de-açúcar (CAROSO *et al.*, 2011). A navegação a vapor começa com a rota Salvador-Cachoeira, embora a navegação regular a vapor tenha sido iniciada em 1850 (CAROSO *et al.*, 2011). Nesse período, foram registradas concentrações de BT e 3-MBT a princípio de 1800s até a metade do século (77,5 cm e 61,5 cm de profundidade), os quais indicam possíveis fontes petrogênicas naturais (Tabela 18). Posterior à década de 1850 até inícios de 1900 (61,5–33,25 cm de profundidade), concentrações do Pyr e Ace diminuíram 83% e 51% o pode indicar a diminuição da queima de biomassa (Figura 8A e 8B). A literatura indica que entre 1850 e 1880 a produção de cana decresceu, ficando só alguns engenhos no final do século XIX (SAMPAIO, 2018). Segundo Andrade (2016), nesse período houve uma grande mudança no uso da terra da bacia de Paraguaçu, passando do cultivo de cana-de-açúcar para a fumicultura. No entanto, observa-se na Figura 18 que o perfil de NHPA correspondente a 5-NAce não acompanhou a diminuição das concentrações do Ace e Pyr, em contraste continuou aumentando desde a década de 1850 (61,5 cm de profundidade) até a década de 1890 (45,5 cm de profundidade) e logo diminuiu a inícios de 1900s (31,75 cm de profundidade). Possivelmente devido à introdução de 5-NAce por outras fontes diferentes à queima de madeira. Cabe ressaltar que entre as décadas de 1850 (61,5 cm de profundidade) e 1890 (45,5 cm de profundidade) foram detectados HPA de 6 e 7 anéis (IndP, BghiP e Cor), a maioria dos HPA de 5 anéis (BbF, BkF, BeP e BaP), respectivamente (Figura 8C e 8D). Todos os HMW (5–7 anéis) permaneceram em concentrações baixas e constantes até inícios de 1900,

sendo que a presença desses compostos indica fontes pirogênicas. Apesar do decréscimo da indústria açucareira, no período também houve a construção de ferrovias, uso de navios a vapor e a produção de tabaco, os quais demandavam combustão de madeira e/ou carvão, bem como para o uso doméstico. Enquanto, o perileno mostrou um nível de concentração baixo e constante durante a época pré-industrial (1700–1950) de origem diagênica de acordo à razão $Per/\Sigma penta$ ($>10\%$, Tabela 22), possivelmente pela influência do rio Paraguaçu.

No início do século XX até os anos mais recentes, as razões de diagnóstico (Ant/Ant+Phe e BaA/BaA+Chr) indicaram que as fontes dos HPA são de origem pirogênica e possivelmente associadas à combustão de petróleo (IndP/IndP+BghiP) (Figura 16A). A partir da década de 1920 até a metade do século XX (33,25–21,25 cm de profundidade) os perfis de HPA totais, NHPA totais não mostraram mudanças relevantes (Figura 18 e Figura 19), além disso nenhum PASH foi detectado (Tabela 18). Na década de 1980 (10,5 cm de profundidade) o perfil de ΣHPA aumenta até alcançar o valor máximo na década de 2010 (1,5 cm de profundidade), com predominância dos HMW (4-7 anéis) dentre eles destacam-se o Pyr, Cor, Fltr e BghiP (Figura 18 e Figuras 8B–8D). Assim mesmo, o perfil de $\Sigma NHPA$ aumentou nos anos de 1980s alcançado dois valores máximos (picos) a inícios dos anos 1990 (9,5 cm de profundidade) e inícios do século XXI (4,0 cm de profundidade) (Figura 19). Segundo o PCA, as possíveis fontes desses compostos são a mistura de emissões de queima de biomassa, combustíveis fósseis e deposição atmosférica (Figura 17). No caso dos PASH, apenas o 3-MBT foi quantificado a inícios do 2000, indicando fontes petrogênicas para esse período (Tabela 18). Segundo a literatura, a meados do século XX, houve um crescimento econômico impulsionado pela estrada de ferro, além do início da exploração de petróleo na região, o qual promoveu o crescimento demográfico. A análise de dados demográficos baianos reportados por Silva e Rocha (2002), entre os anos de 1940 e 2000, indicou que as maiores taxas de crescimento populacional ocorreram entre 1960 e 1980. Uma possível fonte antropogênica é a construção do Estaleiro do São Roque no rio Paraguaçu em 1976, destinado à construção e reformas de plataformas petrolíferas (CAROSO *et al.*, 2011). Outra possível fonte é a barragem Pedra do Cavalo no rio Paraguaçu, a qual teve sua construção iniciada na década de 1970 e inaugurada em 1985, resultando em uma dramática alteração do regime de entrada de água doce na baía. Portanto, o aumento das concentrações dos compostos analisados nesse período poderia estar

relacionado com os eventos antropogênicos anteriormente mencionados. Além disso, pequenas embarcações motorizadas ou deposição atmosférica poderiam contribuir com o incremento dos HPA (DE ALMEIDA, 2014). Possivelmente, a maior concentração de HPA totais no sedimento do 2010 esteja relacionado à construção do estaleiro Enseada Indústria Naval (EIN), que repara e mantém plataformas de petróleo. Assim mesmo, Liz (2020) reportou que um aumento nos parâmetros da análise *Rock Eval* no sedimento mais recente deste testemunho poderia estar relacionado ao EIN. Resultados semelhantes foram reportados por Andrade *et al.*, (2017) na análise do fluxo de metais na mesma data (~2011) no testemunho coletado para análises inorgânicas (CI1).

Quanto o Per também aumentou sua concentração significativamente a partir da década de 1980s até atingir um valor de concentração máximo a finais de 1990s (6,5 cm de profundidade), após reduziu levemente seus níveis até a amostra mais superficial (Figura 8C). Cabe ressaltar que, a razão $\text{Per}/\Sigma\text{penta}$ (>10%) indicou origem diagênica do Per para todos os sedimentos do testemunho CO1 possivelmente associado à contribuição de sedimentos do rio Paraguaçu como foi discutido anteriormente (Tabela 22).

O testemunho CO3 registrou as mudanças na distribuição dos HPA e derivados desde o início do século XX até o início do século XXI na área influenciada pelo rio Subaé e porto Madre de Deus (TEMADRE). Na Figura 18 observa-se que o perfil da concentração total dos HPA permanece similar entre as décadas de 1920 e 1970. Nesse período, foram detectados o Nap e o Flu (LMW) nos sedimentos, dentre eles o Nap foi a espécie mais abundante, em contraste com Flu apenas detectado numa amostra (Figura 9A). O Nap tem sido reportado no petróleo cru e no carvão (LIU *et al.*, 2017). Entretanto dos HPA pesados (HMW) analisados, apenas o Pyr foi quantificado numa amostra (Figura 9B). Segundo a razão $\text{LMW}/\text{HMW} > 1,0$, indica origem petrogênica em algumas amostras do período (Figura 16B). Embora as espécies predominantes fossem os derivados 5-NAce, 3MBT e BT nesse período (Tabela 19). O 5-NAce não apresentou mudanças notáveis nas concentrações dos sedimentos para o testemunho, conseqüentemente não será usado como um indicador de fonte. Já o BT e 3-MBT poderiam estar relacionados com fontes petrogênicas. Segundo a literatura, a primeira jazida de petróleo com potencial comercial foi descoberta em 1941 na localidade de Candeias. Em 1955 começou a produzir o Campo de Dom João, o primeiro localizado no mar na foz do rio Subaé e Dom João, perto da linha da

praia. Em 1957 foi implantado o Terminal Marítimo de Madre de Deus (TEMADRE) (HATJE e BARROS, 2012). O estudo anterior realizado por ANDRADE, (2016) sobre o testemunho coletado próximo a CO3, indicou que partículas em suspensão provenientes do rio Subaé foram depositadas no testemunho. Portanto, é possível que partículas poluídas com HPA e derivados tenham sido depositadas no testemunho CO3. Além disso, foram evidenciados anteriormente os impactos antropogênicos na área, através de registros de aumentos significativos nas concentrações de metais (Pb, Cu e Zn) devido à contaminação de efluentes industriais por parte do rio Subaé e deposição atmosférica das empresas instaladas na região a partir da década de 1960 (ANDRADE *et al.* 2017; SILVA, 2017).

Entre finais da década de 1970 e início do século XXI (44–0,5 cm de profundidade), os Σ HPA apresentaram valores altos quando comparados com os sedimentos de 50 anos atrás (Figura 18). Nesse período a maioria dos HPA foram detectados. Em contraste com as décadas anteriores os HMW exibiram maior abundância do que LMW, sugerindo predominância das fontes pirogênicas (Figura 9). Observam-se entre as décadas de 1990–2000 (26,25–6,5 cm de profundidade) um aumento nas concentrações dos HPA totais (Figura 18), com maiores valores de BbF, IndP, Pyr e BghiP. Sendo que o BbF, BghiP, e IndP têm sido reportados em veículos diesel (GUO *et al.* 2011; LIU *et al.* 2017). Contudo o Pyr e o Flt foram mais abundantes para o início dos anos 2000 em contraste com a década de 1990, indicando possivelmente maior contribuição de HPA pela queima de biomassa (MAGALHÃES *et al.*, 2007). Para finais da década de 1970 até o início do século XXI, as razões de diagnóstico de Ant/Ant+Phe e BaA/BaA+Chr indicaram fontes pirogênicas para os HPA, já a razão IndP/IndP+BghiP sugeriu combustão de carvão, madeira e vegetação. Quanto aos derivados de HPA, é importante destacar que desde as décadas de 1980–1990 até a década de 2010 foram detectados a 9,10-AQ e a maioria dos PASH, indicando maior poluição nos anos mais recentes. A 9,10-AQ detectada a partir dos anos 1980s aumentou sua concentração até os anos mais recentes (Figura 20). Segundo a razão 9,10-AQ/Ant (>1), os HPA e 9,10-AQ foram introduzidos ao ambiente aquático por deposição atmosférica. O BT e o 3-MBT apresentaram valores máximos de concentração a finais de 1990 e inícios do século XXI. Além disso, 4,6-DMDBT foi detectado em quatro amostras durante esse período (Tabela 19). O BT, DBT e DBTs alquilados são compostos principais do petróleo e no diesel representam acima do 70% do enxofre (HEGAZI e ANDERSSON, 2016). O 4,6-DMDBT tem sido encontrado

em derivados de petróleo, principalmente diesel, assim mesmo é considerado mais recalcitrante aos métodos de dessulfurização de combustível (MINGFANG *et al.*, 2003). Devido à presença dos PASH nas amostras recentes, esses compostos seriam introduzidos diretamente por derrame/vazamento de diesel/petróleo. Segundo a literatura nos 1990s ocorreu o encerramento de atividades de extração de petróleo no estuário do rio Dom João pelo esgotamento das reservas (WAGENER *et al.*, 2010). Portanto, desde inícios do século XXI as possíveis fontes seriam a contaminação atmosférica, efluentes do rio Subaé, Porto de TEMADRE e vazamento de combustíveis ou petróleo. A entrada de esgoto na área de coleta do CO3 devido ao fluente do rio Subaé tem sido reportado em outros trabalhos (ANDRADE *et al.*, 2017; SILVA, 2017; DE SOUZA *et al.*, 2017). O Porto de TEMADRE considerado o local com maior movimentação de carga do Estado da Bahia, poderia introduzir ao meio aquático HPA e derivados através do tráfego de navios e vazamentos de combustível. Além disso, acidentes na área poderiam ter aumentado a presença desses compostos. Nesse sentido, vale ressaltar, o derramamento de 48.000 L de petróleo bruto em 1992 e o episódio ocorrido em abril de 2009, quando aproximadamente 2.500 L de óleo vazaram para a BTS (HATJE e ANDRADE, 2009).

O testemunho CO4 (Porto Aratu) abrange o período da metade do século XX até inícios do século XXI. Entre a década de 1950 e 1960 houve um decréscimo nas concentrações dos HPA totais, porém após esse período foi registrado um aumento gradual no perfil dos HPA totais até os 1980s (Figura 18). Entre os 1950s e 1980s, os sedimentos mostraram altas concentrações de LMW (fontes petrogênicas), as quais diminuíram ao longo do tempo. Alguns HMW (Flt, Pyr, Chr, BbF, BkF e IndP) apresentaram concentrações baixa e estáveis no período de 1950–1970 (93–61 cm de profundidade), nos anos de 1980s (45 cm de profundidade) os compostos BaA, BeP, BaP, DBahA, BghiP e Cor foram quantificados, já o Chr, BbF, BkF e IndP dobraram suas concentrações comparadas com a década anterior (Figura 10C e 10D), indicando maior contribuição pirogênica. A razão LMW/HMW evidenciou a diminuição dos valores de 6,2 até 1,8, indicando a mudança das fontes predominantemente petrogênicas na década de 1950 tornando-se menos importantes nos anos de 1980s devido ao aumento de HMW (fontes pirogênicas) (Figura 16 C). Já para o perfil dos Σ NHPA mostraram um pico a finais da década de 1980s (Figura 19), com maior concentração na ordem 5-NAce > 1-NNap. O 5-NAce têm sido reportados na queima de carvão e biomassa (KONG *et al.*, 2022). Já o 1-NNap não apresentou

uma correlação forte com Nap, apesar disso apresentou correlações fortes positivas com a maioria dos HWM (exceto Flt, Pyr e Per), indicando fontes de emissão similares (HOANG *et al.*, 2021) (Tabela 25). Entretanto, o perfil dos Σ PASH apresentaram concentrações altas nos anos 1980s (Figura 21), com espécies predominantes na ordem 4,6-DMDBT > DBT (Tabela 20), indicando fontes petrogênicas (HEGAZI e ANDERSSON, 2016). Após, as concentrações de PASH diminuem levemente até a década dos 1990s (Figura 21). Contudo nos anos 1980s (45 cm de profundidade), o 4,6-DMDBT e o DBT apresentaram concentrações similares dos anos de 1960s (77 cm de profundidade) (Tabela 20). Esses resultados coincidem com os eventos antropogênicos ocorridos como descobertas de gás natural em Aratu (1941), a construção da refinaria RLAM (1950), refletida na predominância de fontes petrogênicas no ano de 1952, posteriormente as fontes pirogênicas aumentaram para o período com o desenvolvimento do Centro Industrial de Aratu (1967), a construção do Porto Aratu na década de 1970, o qual começou a operar em 1975 e com a implantação do Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC), que iniciou suas operações em 1978. Além disso, o crescimento de atividades portuárias dos portos de Salvador, Base Naval de Aratu (1970), Usiba (1972) e Dow Química (1977) (CRA, 2004). Segundo Hatje e Barros (2012), o desenvolvimento econômico e a urbanização na BTS atingiram um pico na década de 1970. Outros autores, também registraram o impacto das fontes antrópicas na década de 1970 pelo aumento das concentrações de metais para testemunhos coletados nas proximidades do Porto Aratu (ANDRADE *et al.*, 2017; SILVA, 2017). Vale a pena ressaltar, que nas décadas de 1970 e 1980 as resoluções brasileiras sobre o teor de enxofre no óleo diesel foram flexibilizadas provisoriamente a 1,3% m/m tendo em vista a crise do petróleo de 1973 (Resoluções CNP nº 4 de 09/03/76 e CNP nº 7 22/01/80). Esse evento poderia estar relacionado com a detecção de maior número de PASH nos anos de 1980.

Finais da década de 1980 a concentração de HPA totais aumentou abruptamente até atingir os valores máximos entre os anos de 1990s e 2000 (Figura 18), com espécies predominantes o Flu, BbF, Ace, BkF, Nap e BaP para os 1990s (33 cm de profundidade), enquanto para início de século XXI (21,75 cm de profundidade) foram Flu, Phe, Pyr e Ace (Figura 10A–10D). Quanto aos derivados, o 5-NAce apresentou o valor máximo a final dos 1980s (38 cm de profundidade), assim como, o 1-NNap em 1990s e o 9,10-AQ mostrou a concentração máxima no início do século XXI (Tabela 20; Figura 14A–14B). A razão 9,10-AQ/Ant sugere descargas diretas de

HPA e 9,10-AQ no ambiente aquático (< 1,0) para os anos 1990s (33 cm de profundidade) e deposição atmosférica de HPA (> 1,0) em torno ao ano 2000 (21,75 cm de profundidade) (Figura 16C). Já o DBT mostrou a maior concentração dentre todos os compostos analisados no sedimento da década de 1990. Nap, Flu e Ace junto com DBT são marcadores de fontes petrogênicas (STOGIANNIDIS e LAANE, 2015). O Ace também é traçador de queima de madeira (SZRAMOWIAT-SALA *et al.*, 2019). O BbF, BkF e BaP têm sido reportados na queima de madeira, carvão, combustíveis fósseis e biomassa (TUNCEL e TOPAL, 2015). A predominância de Phe e Flu indica origem dos HPA pela queima de carvão e biomassa (GUO *et al.* 2011). No estudo de Andrade *et al.* (2017) foi reportado que o alto enriquecimento de cobre desde o início dos anos 1990 coincidiu com a ampliação da participação brasileira no mercado internacional e também com a ampliação do Complexo Industrial de Camaçari, que consequentemente aumentou o tráfego de embarcações no Porto de Aratu. Esses eventos poderiam ter influenciado no aumento das concentrações dos HPA e derivados. Após dos anos 2000, houve um decréscimo brusco na concentração total dos HPA e 9,10-AQ se estendendo até a década de 2010 (Figura 18A e 18C). Nos primeiros anos do século XXI (17,25–12,75 cm de profundidade) os HPA mais abundantes foram o Flu, Phe e BbF. O Phe e o Flu são considerados marcadores da queima de carvão e biomassa (GUO *et al.* 2011). Um estudo realizado no material particulado atmosférico em 2004, reportou o BbF como o HPA com as concentrações mais elevadas no Porto Aratu e Bananeira (Vila da Ilha Maré perto da área de amostragem do CO4) (DA ROCHA *et al.*, 2009). Vale a pena ressaltar, que os LMW (Nap, Acy, Ace, Flu, Phe e Ant) são subestimados nas análises de material particulado atmosférico, pois essas espécies estão presentes preferencialmente na fase gasosa (DA ROCHA *et al.*, 2009). Os autores reportaram como fontes de HPA a combustão de diesel por barcos, queima de carvão e madeira como fontes de energia em Bananeira. Entretanto o Porto Aratu foi impactado pelo tráfego automóvel (veículos leves a gasolina e veículos pesados a diesel) e descargas no porto (coque e outros). Portanto, é possível a introdução HPA nos sedimentos por deposição atmosférica dessas fontes. Entretanto, os derivados dos HPA como DBT, 2-NNap e 4,6-DMDBT foram abundantes na década de 2000 (12,75 cm de profundidade). Já o 5-NAce foi menos abundante que o Flu para o mesmo período. Portanto, nesses anos são sugeridas fortes contribuições petrogênicas pelo DBT e 4,6-DMDBT e queima de carvão e biomassa por 5-NAce (KONG *et al.*, 2022; STOGIANNIDIS e LAANE, 2015).

Vale a pena destacar, apesar da significativa redução das concentrações de todos os HPA na primeira década dos anos 2000 (Figura 18A), concentração total dos PASH mostrou uma tendência crescente (Figura 18D), sendo DBT (marcador petrogênico) o composto predominante nos sedimentos, possivelmente produto do tráfego de barcos na área do Porto de Aratu. Rios (2016) reportou um crescimento na movimentação de carga no Porto de Aratu no período de 1995–2007.

Para os sedimentos mais recentes (9,5–0,5 cm de profundidade) os HPA com maior concentração foram Flu, Phe, BbF, BkF e BeP. Da Silva (2014) analisou o material particulado na Base Naval de Aratu em 2010. O autor reportou que a área foi caracterizada pelas altas concentrações de BbF, BkF, BaP e IndP e indicou como principais responsáveis emissões de queima de biomassa, emissão por motores a gasolina e emissões domiciliares. De forma similar do que nos anos anteriores, pode ser que a deposição atmosférica tenha enriquecido os sedimentos com HPA.

Por outro lado, os PASH mostraram dois picos no perfil para a década de 2010 (Figura 21), com espécies predominantes DBT e 4,6-DMDBT no primeiro pico (9,5 cm de profundidade) e DBT, BT, 4,6-DMDBT e 4-MDBT no segundo pico (2,5 cm de profundidade) (Tabela 20 e Figura 14C). Além disso, altas concentrações de 2,1-BNT foram reportadas nesse período (12,75 cm e 6,5 cm de profundidade) (Tabela 19). Finalmente, na amostra mais recente (0,5 cm de profundidade) os HPA totais, 1-NNap, 9,10-AQ, DBT, 4,6-DMDBT e 4-MDBT foram quantificados. O 2,1-BNT têm sido reportados como marcadores de emissões diesel (STOGIANNIDIS e LAANE, 2015; MANDIĆ *et al.*, 2018). Segundo as razões de diagnóstico Ant/Ant+Phe, BaA/BaA+Chr, IndP/IndP+BghiP e LMW/HMW as fontes de HPA são pirogênicas a partir dos anos de 1980s até 2010s (45–0,5 cm de profundidade) (Figura 16C). A razão 9,10-AQ/Ant, indicou que os HPA e 9,10-AQ presentes nos sedimentos foram introduzidos por descargas diretas no ambiente aquático (< 1,0) nos primeiros anos do século XXI (12,75–6,5 cm de profundidade), já na década de 2010 (12,75–6,5 cm de profundidade) foram depositados da atmosfera para o ambiente aquático (> 1,0) (Figura 16C). Outra fonte de poluentes poderia ser as descargas fluviais do rio São Paulo. De Souza *et al.* (2017) encontraram influência de efluentes domésticos do rio São Paulo ao analisar estatisticamente as concentrações de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e a razão COT/NT provenientes de sedimento superficial coletado em 2011 na área do CO4. Vale a pena destacar, apesar da redução do limite máximo do teor de enxofre nos combustíveis fósseis nas décadas de 1990 até o 2010, para o óleo diesel regular (de

1% a 0,18%), óleo diesel metropolitano (de 0,5% a 0,05%) (DNC, n° 28 de 20/12/93 e ANP n° 42 de 16/12/09), bem como na gasolina tipo C (de 0,15 % a 0,005%, ANP n° 71 de 20/05/98 e ANP n° 38 de 14/09/09), além dos combustíveis marítimos no 2011 para navios de grande porte (3,5%), embarcações de médio e pequeno porte (0,5%, ANP n° 52 de 29/12/2010), as concentrações de PASH continuam altas desde a década de 1960 e apresentaram uma tendência de crescimento possivelmente pelo aumento do consumo de combustíveis fósseis (Figura 18D). Embora, um estudo recente reportou que o escoamento de superfícies é uma importante via de transporte para derivados de HPA incluído quinonas e PASH (DBT) em sedimentos urbanos, assim mesmo as atividades que ocorrem em estradas (especialmente estradas locais) e em terrenos residenciais e comerciais/industriais servem como fonte de derivados de HPAs para córregos urbanos (WITTER e NGUYEN, 2016). Portanto, valores altos de DBT nas amostras mais superficiais podem provenir de efluentes municipais e industriais, derramamentos de óleo e escoamento de águas pluviais urbanas devido à proximidade do local de amostragem do testemunho CO4 com o Centro Industrial de Aratu, Complexo Petroquímico de Camaçari e Porto de Aratu, entre outros.

O testemunho CO5 (Refinaria) compreende o período da década de 1770 até inícios do século XXI, no qual os HPA leves predominaram em toda a distribuição vertical indicando principalmente fontes petrogênicas, em contraste com o testemunho CO1, dominado pelos HMW, evidenciando a forte influência pirogênica (Figura 7). Nos tempos pré-industriais (décadas entre 1770–1880), quando os engenhos de açúcar eram a principal fonte antropogênica, em contraste com o testemunho CO1, o Pyr não foi quantificado em CO5 (Figuras 8B e 11B). No perfil dos HPA totais do testemunho CO5 predominam os LMW na década de 1770 até 1880 (Figura 18), devido que os HMW não foram quantificados. Consequentemente, a razão LMW/HMW indicou fontes petrogênicas nesse período (104–54 cm de profundidade) (Figura 16D). Segundo a literatura, o Nap é um marcador de petróleo sensível pois é degradado rapidamente nos sedimentos (LIU *et al.*, 2017). Portanto, a presença do Nap nos sedimentos mais antigos indicaria origem petrogênica dos HPA. Dentre os NHPA, apenas o 1-NNap foi detectado no período com concentração média de 34,3 ng g⁻¹ (Figura 15A). Sendo o 1-NNap correlacionado positiva e fortemente com os LMW, podendo também ser de fontes petrogênicas (Tabela 26). No caso dos PASH, o DBT mostrou concentrações altas desde inícios da década 1830 (78 cm de profundidade), também foi detectado o BT a finais da década de 1880 (54 cm de profundidade). A

presença de DBT e BT são marcadores de óleos brutos ou alcatrão (SOFOWOTE *et al.*, 2008). Esses resultados indicam possível vazamento de reservas naturais de petróleo como principal fonte de HPA e derivados nos sedimentos nesse período.

No início do século XX os HPA totais dobraram as concentrações quando comparados com os séculos anteriores e alcançaram valores altos na década de 1950 (Figura 18). Na primeira metade do século XX (38–26,75 cm de profundidade) continua predominando os LMW destacando-se o Flu ($> 300 \text{ ng g}^{-1} \text{ m.s.}$), Phe, Nap e Ace ($> 100 \text{ ng g}^{-1} \text{ m.s.}$) (Figura 11A). No entanto, a maioria dos HMW foram detectados a inícios do século XX (38 cm de profundidade), indicando aporte de fontes pirogênicas na coluna sedimentar. A redução da razão LMW/HMW refletiu esse aporte pirogênico a partir da década de 1950 (período industrial) com valores de 2,92 a 3,74 em contraste com os valores de 6,16 até $>57,0$ para o período pré-industrial (décadas anteriores a 1950) (Figura 16D). O perfil dos NHPA totais mostrou um aumento gradual desde o século anterior até meados do século XX (Figura 19). Vale a pena ressaltar que o 5-NAce foi detectado a partir da década de 1880 (54 cm de profundidade) e aumentou sua concentração até os anos 1950s (26,75 cm de profundidade) (Tabela 21). O 1-NNap menos abundante do que o 5-NAce, mostrou a mesma tendência de aumento da concentração (Tabela 21). No entanto, esses NHPA não apresentaram correlações fortes entre eles, indicando que o 5-NAce possivelmente vem de emissões de carvão ou biomassa (KONG *et al.*, 2022), e o 1-NNap com Ant mostraram correlações positivas muito fortes indicando fontes similares (Tabela 26). A 9,10-AQ foi detectada a partir do século XX (38 cm de profundidade) com valores de concentração similares e aumentou sua concentração nos anos 1960s (22,25 cm de profundidade) (Figura 20). A razão 9,10-AQ/Ant $> 1,0$, com valores de 1,7 para a década de 1920s (38 cm de profundidade) a 2,3 nos anos de 1960 (22,25 cm de profundidade), indicou deposição atmosférica para os HPA e 9,10-AQ (Figura 16D). Quanto os PASH mostraram um leve aumento no perfil da metade do século XX, posteriormente alcançaram um valor máximo na década de 1960 (Figura 21). As espécies predominantes nesse período (22,25 cm de profundidade) foram DBT $>$ BT $>$ 4-MDBT. De 1952 até 1962, o DBT aumentou quatro vezes sua concentração, por sua vez o 4-MDBT e o BT aumentaram 1,6 vezes, indicando fontes petrogênicas. Segundo KUMAR *et al.* (2020b) o Flu, BT, DBT e homólogos metilados, entre outros HPA heterocíclicos sugere introdução de HPA por fontes petrogênicas. Esses resultados coincidem com a perfuração dos primeiros poços de petróleo (1939–1950),

a construção da refinaria RLAM iniciada em 1949, e a entrada em operação no ano de 1950 (DE MORAIS, 2013). A implantação do TEMADRE (1957). Além disso, a RLAM promoveu um aumento significativo da população regional na década de 1960 e impulsionou a industrialização na BTS (SILVA, 2017). Estudos anteriores em testemunhos coletados na área de CO5, mostraram o aumento da introdução de poluentes no início do período industrial. ANDRADE *et al.*, (2017) reportaram mudanças antropogênicas a partir da década de 1940, através do sinal de gasolina e fuligem de gasolina na assinatura isotópica do chumbo e correlação de metais. COSTA *et al.* (2016) reportaram o aumento de HPA totais e a presença de resíduos de petróleo degradado indicado pelo aumento dos compostos alifáticos entre 1942–1951. Cabe ressaltar, que a BTS foi pioneira na exploração de petróleo no Brasil e contou com exclusividade na produção até 1960 (FIEB, 2018). Segundo a Federação das Indústrias do Estado da Bahia (FIEB), o auge da produção de petróleo nos campos da BTS aconteceu em 1969, quando a média anual foi de 142.844 barris/dia (FIEB, 2018). Vale a pena destacar que as questões ambientais não foram levadas em conta no início da indústria do petróleo. As primeiras refinarias não possuíam nenhum tipo de tratamento de efluentes líquidos ou gasosos. Desde o início da produção de petróleo até 1993 nas refinarias do Brasil eram inexistentes as unidades para remover o enxofre do petróleo, conseqüentemente existia maior teor de enxofre nos derivados. O óleo diesel poderia apresentar um teor de enxofre de máximo 1% até 1,3% (massa/massa) de acordo com as resoluções de Conselho Nacional de Petróleo (resoluções n°5 do 29/11/55 até n°7 do 22/01/80) (PERISSE, 2007).

No final do século XX foi registrado o valor máximo da concentração de HPA totais (Figura 18), o que está relacionado a contribuições antropogênicas evidenciadas pelas concentrações máximas dos LMW e HMW nos anos de 1980s (12,5 cm de profundidade) (Figura 11A–11D). Também, a 9,10-AQ mostrou um valor máximo e a razão 9,10-AQ/Ant com valores de 4,2 (>1,0) indicou que os HPA e 9,10-AQ foram introduzidos ao ambiente aquático por deposição atmosférica nesses anos (Figuras 20 e 11D). Para os anos de 1980s os NHPA aumentaram sua concentração e os PASH a diminuíram a respeito à década de 1960 (Figuras 19 e 21). A intensificação antropogênica coincide com vários eventos estabelecidos como o Centro Industrial de Aratu (1967), o Complexo Industrial de Camaçari (1978), o crescimento de atividades portuárias dos portos de Salvador e Aratu (1975) (HATJE e BARROS, 2012).

Entre o início dos 1990s e os anos mais recentes, as concentrações totais dos HPA diminuíram (Figura 18). As correlações de *Spearman* indicaram fontes ou comportamento ambiental similares para LWM (fontes petrogênicas) e entre os HMW (fontes pirogênicas), o Ant foi o único HPA leve que mostrou correlação positiva fortes com os HMW. As razões de diagnóstico dos HPA indicaram tanto fontes pirogênicas quanto petrogênicas (Figura 16 D). A partir da resolução ANP n° 390 de 27/12/01 da Agência Nacional de Petróleo foi estabelecido por primeira vez o teor de hidrocarbonetos aromáticos a 57% e a 45% (v/v) na gasolina A (gasolina sem adição de álcool) e gasolina C (gasolina com 22% álcool etílico anidro), respectivamente. Essa medida possivelmente contribuiu para a diminuição dos HPA em torno dos anos 2000. Os NHPA apresentaram um máximo na década de 1990 (9,5 cm de profundidade, após as concentrações se reduzem nos anos 2000 (2,5 cm de profundidade) e finalmente o perfil mostrou uma tendência de crescimento para os anos mais recentes (Figura 19). Quanto à 9,10 AQ mostrou um aumento leve das concentrações desde a década de 1990 até alcançar um valor máximo em torno nos anos de 2010 (Figura 20). A razão 9,10-AQ/Ant com valores >1,0, aumentou de 5,7 a inícios dos 1990 até 10,3 nos anos mais recentes (9,5–0,5 cm de profundidade), indicando que os HPA e 9,10-AQ foram introduzidos ao ambiente aquático por deposição atmosférica nesse período (Figura 16D). Quanto os PASH aumentaram sua concentração no início dos anos 1990s atingindo um valor máximo no final desses anos, após diminuiu até inícios dos anos 2000 e aumenta de novo seu nível na década de 2010 (Figura 21). Segundo as correlações de *Spearman* a 9,10-AQ mostrou correlações muito fortes com DBT ($r_s=0,81$), indicando que esse PASH possivelmente tem fontes similares a 9,10-AQ. Apesar das resoluções para a redução dos teores de enxofre nos combustíveis fósseis, descritas anteriormente no testemunho CO4, a concentração total PASH mostrou a tendência crescente para 2013. Além disso, desde a criação da RLAM, derrames e/ou vazamentos de óleo e incêndios têm sido reportados ao longo dos anos comprometendo a qualidade ambiental da BTS (CELINO *et al.*, 2008).

6 DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

6.1 Avaliação da qualidade do sedimento usando limites de qualidade ambiental

Diversas agências do mundo têm desenvolvido diretrizes de qualidade de sedimentos, dentre elas as utilizadas neste trabalho são a NOAA (ERL e ERM), a *Canadian Environmental Quality Guidelines* (TEL e PEL), e o CONAMA (N1 e N2). Com o intuito avaliar o impacto dos HPA em cada testemunho da BTS, foram comparadas as concentrações medidas dos HPA com as diretrizes das agências ambientais (Tabela 6) e calculado o percentual relativo de amostras nesses intervalos de concentração (Tabela 28).

Os resultados usando as diretrizes da NOAA (Tabela 28), mostraram que as concentrações totais de HPA ($\sum_{16}\text{HPA}$) nos quatro testemunhos (100% das amostras) estavam abaixo do ERL de 4022 ng g⁻¹, indicando que os invertebrados bentônicos não vão apresentar efeitos adversos. Com relação ao somatório das concentrações dos HPA leves ($\sum\text{LMW}$), 100% das amostras dos testemunhos CO1 (Foz do rio Paraguaçu) e CO3 (TEMADRE) apresentaram valores <ERL, no entanto 21,4% das amostras do testemunho CO4 (Porto de Aratu) e 46,2% dos sedimentos de CO5 (RLAM) tiveram valores entre ERL e ERM (552–3160 ng g⁻¹), o qual sugere que essas amostras dos testemunhos CO4 e CO5 poderiam causar efeitos negativos ocasionais à biota. No caso do somatório das concentrações dos HPA pesados ($\sum\text{HMW}$), os valores foram menores que o limite ERL (< 1700 ng g⁻¹) para o 100% das amostras nos quatro testemunhos. Entre os HPA, o Ace teve sua concentração entre ERL e ERM (16–500 ng g⁻¹) em 100% dos sedimentos em CO1 e CO5 e em 92,9 % das amostras do testemunho CO4, em contraste o Ace não foi detectado para CO3. Também, o Flu ultrapassou o valor de ERL (19 ng g⁻¹) em 21,4% das amostras de CO1 e em 100% dos sedimentos de CO4 e CO5. Portanto, a concentração do Ace e Flu é de grande preocupação pois pode ter efeitos adversos ocasionais à biota. Contudo, a maioria dos HPA individuais nos testemunhos avaliados apresentaram concentrações de HPA menores do que os valores de ERL, garantindo que os invertebrados bentônicos não vão apresentar efeitos adversos.

Os resultados sugerem que não existe um grande risco de causar efeitos biológicos por HPA aos organismos aquáticos pois nenhum composto teve suas concentrações acima dos valores de ERM (Tabela 28).

Outros critérios para avaliar a contaminação por HPA nos sedimentos da BTS foram as diretrizes Canadenses de TEL e PEL. A soma das concentrações dos 16 HPA ($\sum_{16} \text{HPA}$) em 100% dos sedimentos nos quatro testemunhos foram menores do que o limite TEL (1684 ng g^{-1}), o que significa que não são esperados efeitos biológicos adversos para os organismos aquáticos. No entanto, 64,3% das amostras em CO4 (Porto de Aratu) e 100% dos sedimentos em CO5 (RLAM) tiveram concentrações de $\sum \text{LMW}$ entre TEL–PEL ($312\text{--}1442 \text{ ng g}^{-1}$). Também o 42,9% das amostras de CO4 excederam o valor de TEL (655 ng g^{-1}) para $\sum \text{HMW}$ (Tabela 28). Portanto, ocasionalmente se espera a ocorrência de efeitos adversos para os organismos aquáticos nessas amostras. Dentre os 16 HPA individuais, vários compostos ultrapassaram os valores de TEL em CO1, CO4 e CO5. O Nap, Acy, Ace excederam os valores do TEL nas amostras de CO1 (28,6%, 14,3% e 92,9%), de CO4 (85,7%, 100% e 64,3%) e de CO5 (100%, 66,7% e 69,2%), respectivamente. Também, o Flu mostrou valores acima do TEL em CO1 (7,1%) e CO4 (50,0%). Já o Phe teve valores maiores de TEL nas amostras de CO4 (50%) e de CO5 (46,2%). Poucas amostras excederam o valor de TEL para o BaA (7,1%) e o BaP (14,3%) em CO4. Apenas o DBahA apresentou concentrações acima do TEL nas amostras dos quatro testemunhos. Os resultados indicam que ocasionalmente esses compostos poderiam trazer efeitos biológicos adversos. Deve-se considerar que o Ace ultrapassou o valor de PEL em CO1 (7,1%), CO4 (35,7%) e CO5 (30,8%), assim como o Flu em 50% das amostras de CO4 e 100% dos sedimentos de CO5. Logo, podem ocorrer efeitos adversos à biota ocasionados pelo Ace e Flu principalmente na área de Porto de Aratu (CO4) e RLAM (CO5).

Vale a pena ressaltar que os sedimentos de CO3 (TEMADRE) mostraram boa qualidade pois a maioria dos HPA têm concentrações abaixo do TEL, indicando que raramente são esperados efeitos biológicos adversos para os organismos aquáticos. Apenas o DBahA ocasionalmente poderia representar um risco devido a sua presença em 100% das amostras detectadas em CO3.

A Resolução 454 de 2012 do CONAMA estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. As concentrações dos HPA são discriminadas por níveis para

água doce e água salina/salobra. O Nível 1 é o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, e o Nível 2 é o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. De acordo com a referida Resolução, apenas o Ace e o Flu ultrapassaram o Nível 1 em CO1, CO4 e CO5, o qual indicaria probabilidade de efeitos negativos à biota (Tabela 28). Concentrações totais dos HPA e a maioria de compostos individuais como Nap, Acy, Flu (em CO3), Phe, Flt, Pyr, BaA, Chr, BaP e DBahA, tiveram concentrações abaixo do Nível 1 sugerindo menor probabilidade de efeitos adversos à biota nos sedimentos dos quatro testemunhos.

6.2 Avaliação do Risco Carcinogênico

Os quocientes de risco (RQi) foram calculados para os HPA nos sedimentos dos quatro testemunhos avaliados (Tabela A5). Valores máximos de RQi foram observados para Flu em CO5 (585,5) e em CO4 (465,0), também para o Ace em CO1 (226,4). Esses RQi demonstram um potencial efeito adverso sobre os organismos bentônicos que vivem no sedimento. Similarmente, um estudo anterior nos sedimentos de zonas intertidais na BTS reportou um risco moderado para a biota pois os LMW (Nap, Acy, Ace, Flu e Phe) mostraram os maiores valores de RQi (SOLA *et al.*, 2022). Valores máximos de RQi para DBahA (845,4), BaP (654,0) e Phe (199,9) reportados por Azaroff *et al.* (2020), foram 5,8, 9,1 e 1,6 vezes superiores aos calculados no presente estudo.

A fim de avaliar o impacto global dos HPA, o somatório de RQi ($\sum RQ_{mistura}$) foi calculado para cada profundidade nos testemunhos avaliados (Figura 21). Valores da $\sum RQ_{mistura}$ variaram de 21,3 em CO3 até 1115,8 para CO4, indicando efeitos adversos moderados para organismos bentônicos ($\sum RQ_{mistura} > 0$). Além disso, HPA acumulados nos sedimentos entre 33–12,75 cm de profundidade em CO4 e de 38–6,5 cm de profundidade em CO5 ultrapassaram o valor de 800 (limite dos HPA prioritários), sugerindo risco alto de toxicidade para organismos bentônicos e, conseqüentemente, poderiam ser bioacumulados em níveis tróficos superiores, como crustáceos e peixes. Sola *et al.* (2022) reportaram valores $\sum RQ_{mistura} < 800$ para todas as amostras das zonas intertidais em praia arenosa na BTS. Esses resultados sugerem que nos sedimentos dos testemunhos estudados (~ 91% silte) exibem maior risco de efeitos adversos à biota comparados com os sedimentos superficiais com altas frações de areia.

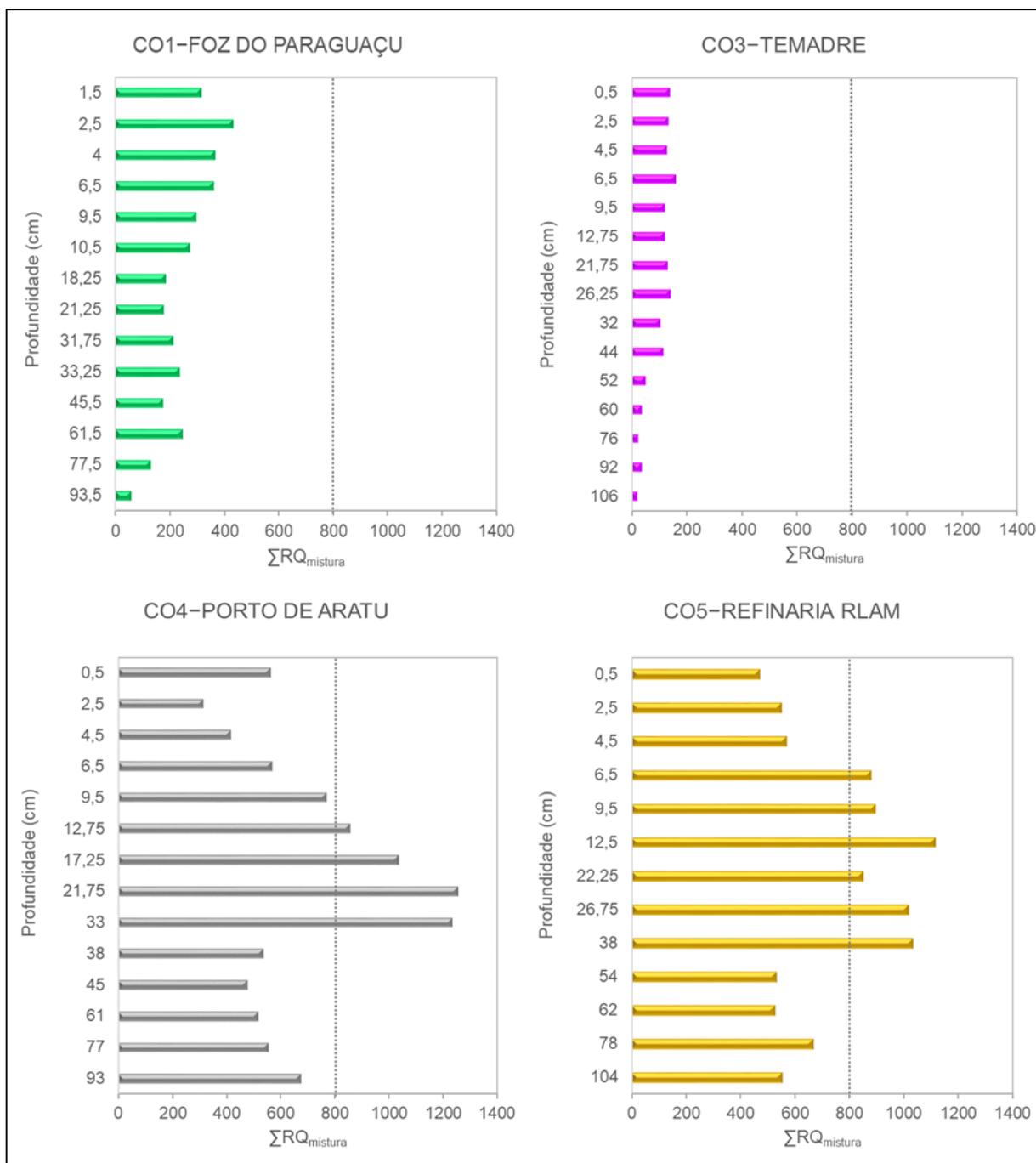


Figura 22– Avaliação da toxicidade da mistura de HPA ($\Sigma RQ_{mistura}$) em sedimentos dos testemunhos CO1, CO3, CO4 e CO5 na BTS. Livre de toxicidade: $\Sigma RQ_{mistura} = 0$; toxicidade moderada: $1 \leq \Sigma RQ_{mistura} < 800$; alto risco de toxicidade: $\Sigma RQ_{mistura} \geq 800$. Os limites em 800 são indicados pela linha tracejada.

Os valores toxicidade equivalente do benzo[a]pireno (TEQ^{carc}) foram calculados para sete HPA potencialmente carcinogênicos como BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IndP e DBahA, usando a Equação 3 para cada testemunho (Tabela A6).

Valores de TEQ^{carc} variam de 0 $ng\ g^{-1} TEQ^{carc}$ para CO1 e CO3 até 188 $ng\ g^{-1} TEQ^{carc}$ em CO4, com um valor médio de $38,7 \pm 40,2\ ng\ g^{-1}$ em massa seca de TEQ^{carc}

e uma mediana de $30,0 \text{ ng g}^{-1} \text{ m.s.}$ de TEQ^{carc} . Os valores máximos de TEQ^{carc} foram registrados entre 38–9,5 cm ($89,1\text{--}188 \text{ ng g}^{-1}$) e 0,5 cm de profundidade (117 ng g^{-1}) para CO4. A maioria dos sedimentos (83,9%) indicaram um valor de TEQ^{carc} variando entre 0 e $64,0 \text{ ng g}^{-1}$, apenas 16,1% estavam acima de $64,0 \text{ ng g}^{-1}$ (Figura 23). De Almeida *et al.*, (2018) reportaram valores menores de TEQ^{carc} , variando entre 0 a $17,5 \text{ ng g}^{-1}$ nos sedimentos superficiais da BTS. Embora, os riscos à biota marinha da BTS pelos 7 HPA avaliados são menores quando comparados com sedimentos da Baía da Babitonga ($<\text{LD}\text{--}757,7 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQ}\sum_8\text{HPA}$, DAUNER *et al.*, 2018) no Brasil, bem como os reportados no rio Yamuna em Índia ($236\text{--}6230 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQ}^{\text{carc}}$; KUMAR *et al.*, 2020) e nos sedimentos marinhos de cinco testemunhos da Espanha ($1,30\text{--}249 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQ}^{\text{carc}}$; PÉREZ-FERNANDEZ *et al.*, 2016).

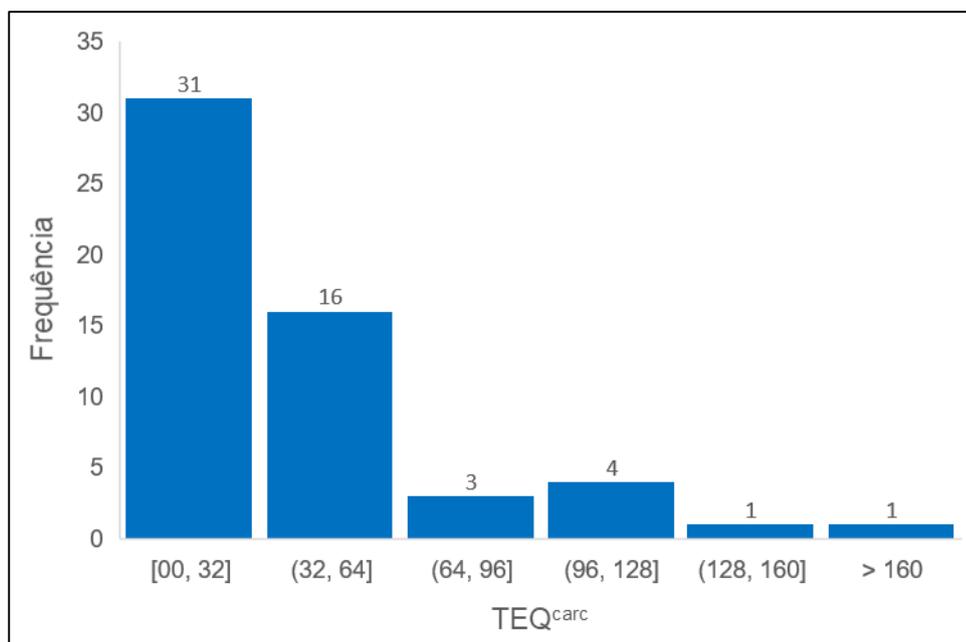


Figura 23– Histograma de frequência para toxicidade equivalente do benzo[a]pireno (TEQ^{carc}) calculados para BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IndP e DBaA.

7 CONCLUSÕES

Os métodos usados para determinação simultânea de HPA, NHPA e OHPA e a determinação de PASH foram validados com sucesso. Os métodos empregados provaram ser adequados para análise dos PAC em sedimentos, trazendo vantagens significativas pois a sensibilidade deles permitiu reduzir o tamanho da amostra, o consumo de solventes e o tempo empregado na análise tornando-se numa opção eficiente e ecologicamente correta. Um total de 51 PAC foram analisados usando um sistema de extração a microescala, seguido da determinação de GC-MS/SIM em amostras de sedimentos marinhos de quatro testemunhos coletados das regiões Norte, Nordeste e Oeste da BTS.

As concentrações totais dos grupos de compostos analisados indicaram maior poluição por HPA e PASH para testemunho coletado próximo ao Porto de Aratu (CO4), por NHPA para o testemunho coletado na Foz do rio Paraguaçu (CO1), por 9,10-AQ para o testemunho coletado na área da RLAM (CO5) e o menos poluído pelos PAC foi o testemunho CO3 possivelmente influenciado pelo TEMADRE (CO3).

Análises dos HPA leves (LMW) e os HPA pesados (HMW) indicaram que os testemunhos CO1 e CO3 (afastados da refinaria RLAM) tem a forte contribuição pirogênica e o testemunho CO5 (RLAM) foram predominância fontes petrogênicas. No testemunho CO4 foi evidente uma mudança das fontes de HPA, com uma inicial predominância de HPA petrogênicos (LMW) nos sedimentos mais profundos para uma maior abundância de HPA pirogênicos (HMW) nas amostras mais recentes.

As concentrações de HPA nos quatro testemunhos, mostraram a prevalência de HMW em comparação LMW, indicada pelas relações lineares entre os HPA típicos de combustão e os HPA totais, as razões de diagnóstico e as correlações de Spearman, uma vez que HMW têm maior capacidade de partição nos sedimentos em comparação LMW, os quais são menos estáveis.

A presença do perileno para todos os sedimentos do testemunho CO1 indicou uma fonte diagênica possivelmente associada à contribuição de sedimentos do rio Paraguaçu. Enquanto os testemunhos CO3 (TEMADRE) e CO4 (Porto de Aratu) indicam origem pirogênica do perileno, já no testemunho CO5 (RLAM) sugerem que o Per poderia ser originado de precursores pirogênicos ou diagênicos.

A partir da razão 9,10-AQ/Ant a principal entrada de HPA e 9,10-AQ nos sedimentos dos testemunhos CO3 e CO5 foi a deposição atmosférica, entretanto no

testemunho CO4 a introdução desses poluentes ocorreu tanto por deposição atmosférica quanto pela entrada direta de contaminantes no ambiente aquático através da descarga pontuais de efluentes municipais e industriais, derramamentos de óleo e escoamento de águas pluviais urbanas.

O histórico dos impactos antropogênicos foi realizado a partir da análise composicional, resultados das razões de diagnóstico e resultados das correlações de *Spearman* e análises de componentes principais (PCA). Em geral, foi possível observar um aumento nas concentrações dos HPA e seus derivados ao longo dos anos nos quatro testemunhos, sendo significativo a meados do século XX. Esse período coincide com o crescimento das atividades industriais, urbanas, portuárias e aumento da população promovidas pela descoberta e a exploração de petróleo. No início do século XXI as concentrações dos HPA e derivados variaram nos testemunhos, no entanto continuam sendo maiores quando comparadas com o período pré-industrial.

Quanto à qualidade dos sedimentos usando as diretrizes da NOAA, mostraram que as concentrações totais de HPA prioritários nos quatro testemunhos estavam abaixo do intervalo de efeito baixo (ERL) de 4022 ng g⁻¹. Contudo, a concentração do Ace e Flu é de grande preocupação porque eles podem ter efeitos adversos ocasionais à biota. Usando as diretrizes Canadenses foi evidenciado a soma das concentrações dos HPA prioritários nos quatro testemunhos foram menores do valor TEL de 1684 ng g⁻¹, indicando que raramente são esperados efeitos biológicos adversos para os organismos aquáticos. Embora nos testemunhos CO1, CO4 e CO5 principalmente os HPA leves ultrapassaram os valores de TEL, indicando que ocasionalmente esses compostos poderiam trazer efeitos biológicos adversos. Segundo a Resolução 454 de 2012 do CONAMA apenas o Ace e o Flu nos testemunhos CO1, CO4 e CO5 provavelmente poderiam trazer efeitos negativos à biota. Através dos quocientes de risco, os HPA leves e a mistura de HPA mostraram um risco moderado para a biota. Além disso, HPA acumulados nos sedimentos nas décadas de 1990–2000 em CO4 e CO5 evidenciaram risco alto de toxicidade para organismos bentônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, I.; BADRAN, G.; VERDIN, A.; LEDOUX, F.; ROUMIÉ, M.; COURCOT, D.; GARÇON, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-37, 2018.

ACHTEN, Christine; ANDERSSON, Jan T. Overview of polycyclic aromatic compounds (PAC). **Polycyclic aromatic compounds**, v. 35, n. 2-4, p. 177-186, 2015.

ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and their global trend of distribution in water and sediment: a review. **Recent insights in petroleum science and engineering**, v. 10, 2018.

ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and sediment of Buffalo River Estuary, South Africa and their health risk assessment. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 76, n. 4, p. 657-669, 2019.

AKYÜZ, M.; ÇABUK, H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. **Science of the total environment**, v. 408, n. 22, p. 5550-5558, 2010.

ALVES, C. A.; VICENTE, A. M.; CUSTÓDIO, D.; CERQUEIRA, M.; NUNES, T.; PIO, C.; LUCARELLI, F.; CALZOLAI, G.; NAVA, S.; DIAPOULI, E.; ELEFThERiADIS, K.; QUEROL, X.; BANDOWE B. A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. **Science of the total environment**, v. 595, p. 494-504, 2017.

ANDRADE, M. F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo City, Brazil. **Atmospheric environmental**, v. 28, 2307 – 2315, 1994.

ANDRADE, Raíza Lopes Borges. **Cronologia dos impactos antropogênicos reconstituída a partir de registros sedimentares datados de metais traço e isótopos de Pb em uma baía tropical**. 2016. 47 p. TCC (Bacharel em Oceanografia.) - Graduação em Oceanografia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

ANDRADE, R. L. B.; HATJE, V.; MASQUÉ, P.; ZURBRICK, C. M.; BOYLE, E. A.; SANTOS, W. P. C. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). **Marine pollution bulletin**, v. 125, n. 1-2, p. 459-471, 2017.

ANDERSSON, Jan T.; ACHTEN, Christine. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, n. 2-4, p. 330-354, 2015.

AZAROFF, A.; MIOSSEC, C.; LANCELEUR, L.; GUYONEAUD, R.; MONPERRUS, M. Priority and emerging micropollutants distribution from coastal to continental slope sediments: A case study of Capbreton Submarine Canyon (North Atlantic Ocean). **Science of The Total Environment**, v. 703, p. 135057, 2020.

BACOLOD, E. T.; UNO, S.; VILLAMOR, S. S.; KOYAMA, J. Oxidative stress and genotoxicity biomarker responses in tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to environmental concentration of 1-nitropyrene. **Marine pollution bulletin**, v. 124, n. 2, p. 786-791, 2017.

BAHIA, P. V. B.; Nascimento, M. M.; Hatje, V.; de Andrade, J. B.; Machado, M. E. Microscale extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles in marine sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1653, p. 462414, 2021.

BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, H.; HUANG, R. J.; HO, K.; CAO, J.; HOFFMANN, T.; WILCKE, W. PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment. **Science of the total environment**, v. 473, p. 77-87, 2014.

BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment—A review. **Science of the total environment**, v. 581, p. 237-257, 2017.

BARCELLOS, Roberto L.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V.; BERBEL, G. B. Sedimentary and geochemical aspects of a refinery impacted coastal area: a case study of the Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **International Journal of Geosciences**, v. 5, n. 12, p. 1451, 2014.

BARST, B. D.; AHAD, J. M.; ROSE, N. L.; JAUTZY, J. J.; DREVNICK, P. E.; GAMMON, P. R.; SANEI, H.; SAVARD, M. M. Lake-sediment record of PAH, mercury, and fly-ash particle deposition near coal-fired power plants in Central Alberta, Canada. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 644-653, 2017.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 765-776, 1998.

BENÍŠEK, M.; KUBINCOVÁ, P.; BLÁHA, L.; HILSCHEROVÁ, K. The effects of PAHs and N-PAHs on retinoid signaling and Oct-4 expression in vitro. **Toxicology letters**, v. 200, n. 3, p. 169-175, 2011.

BUCHAMN, M. F. NOAA **Screening quick reference tables**, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p., 2008.

CAI, Y.; WANG, X.; WU, Y.; LI, Y.; YA, M. Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the

continental shelf of the East China Sea. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 774-784, 2016.

CAROSO, Carlos; TAVARES, Fátima; PEREIRA, Cláudio (Ed). **Baía de Todos os Santos: aspectos humanos**. Salvador, Bahia: EDUFBA, v. 2, 2011.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 67, n. 1, p. 1-27, 2008.

CAO X., HAO, X.; SHEN, X.; JIANG, X.; WU, B.; YAO, Z. Emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel trucks based on on-road measurements. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 190-196, 2017.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary Tables. Can. Coun. Minist. Environ. Disponível em: <<http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

CCRIS, Chemical Carcinogenesis Research Information System. **Base de dados**. Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos (NCI). Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/ccris.htm>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

CELINO, J. J. et al. Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 31-38, 2008.

CETESB, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Apêndice E- Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-2016.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

CHÂTEL, A.; FAUCET-MARQUIS, V.; PFOHL-LESZKOWICZ, A.; GOURLAY-FRANCÉ, C. e VINCENT-HUBERT, F. DNA adduct formation and induction of detoxification mechanisms in *Dreissena polymorpha* exposed to nitro-PAHs. **Mutagenesis**, v. 29, n. 6, p. 457-465, 2014.

CHEMSPIDER. **Base de dados**. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Search.aspx>>. Acesso em: 05 de novembro de 2021.

CHEN, C. F.; JU, Y. R.; SU, Y. C.; LIM, Y. C.; KAO, C. M.; CHEN, C. W.; DONG, C. D. Distribution, sources, and behavior of PAHs in estuarine water systems exemplified by Salt River, Taiwan. **Marine pollution bulletin**, v. 154, p. 111029, 2020.

CHENG, Y.; KONG, S.; YAN, Q.; LIU, H.; WANG, W.; CHEN, K.; YIN, Y.; ZHENG, H.; WU, J.; YAO, L.; ZENG, X.; ZHENG, S.; WU, F.; NIU, Z.; ZHANG, Y.; YAN, Y.; ZHENG, M.; QI, S. Size-segregated emission factors and health risks of PAHs from residential

coal flaming/smoldering combustion. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 31793-31803, 2019.

CHIBWE, L.; MANZANO, C. A.; MUIR, D.; ATKINSON, B.; KIRK, J. L.; MARVIN, C. H.; WANG, X.; TEIXEIRA, C.; SHANG, D.; HARNER, T.; DE SILVA, A. O. Deposition and source identification of nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds in snow, sediment, and air samples from the Athabasca oil sands region. **Environmental science & technology**, v. 53, n. 6, p. 2981-2989, 2019.

CHIBWE, L.; ROBERTS, S.; SHANG, D.; YANG, F.; MANZANO, C. A.; WANG, X.; KIRK, J. L.; MUIR, D. C. A one-century sedimentary record of N-and S-polycyclic aromatic compounds in the Athabasca oil sands region in Canada. **Chemosphere**, v. 260, p. 127641, 2020.

CIRANO, M. e LESSA, G. C. **Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos**, Brazil. 2007. In: HATGE, V.; ANDRADE, J.B. **Baía de Todos os Santos: Aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, 2009. p. 46.

CLERGÉ, A.; LE GOFF, J.; LOPEZ, C.; LEDAUPHIN, J.; DELÉPÉE, R. Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health. **Critical reviews in toxicology**, v. 49, n. 4, p. 302-328, 2019.

CompTox Chemistry Dashboard: **762 Thousand Chemicals** - US EPA. Disponível em: < <https://comptox.epa.gov/dashboard>>. Acesso em: 05 nov. 2021.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução de Nº 454, 2012**. Disponível em: < http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=667>. Acesso em: nov 2021.

CORMINBOEUF, A.; MONTERO-SERRANO, J. C.; ST-LOUIS, R.; DALPÉ, A.; GÉLINAS, Y. Pre-and post-industrial levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Estuary and Gulf of St. Lawrence (eastern Canada). **Marine pollution bulletin**, v. 174, p. 113219, 2022.

COSTA, A. B.; DE SOUZA, J. R. B.; DO ROSÁRIO ZUCCHI, M.; DE AZEVEDO, A. E. G.; DE ARGOLLO, R. M. Characterization of organic matter in a sediment core near the Mataripe refinery, Bahia–Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 105, n. 1, p. 411-415, 2016.

CRA, 2004. **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos**. In: Consorcio BTS Hydros CH2MHILL. Governo do Estado da Bahia.

DA ROCHA, G. O.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; VASCONCELLOS, P. D. C.; OLIVEIRA, F. S.; CARVALHO, L. S.; CONCEIÇÃO, L. D. S.; ANDRADE, J. B. D. 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. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 680-692, 2009.

DA ROCHA, G. O.; GUARIEIRO, A. L. N.; DE 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. 4, n. 5, p. 583-610, 2012.

DA SILVA, J. D. S. **Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no material particulado atmosférico da Baía de Todos os Santos e Salvador-Bahia**. 2014. 175 p. Tese (Doutorado em Química) - Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

DAUNER, A. L.; DIAS, T. H.; ISHII, F. K.; LIBARDONI, B. G.; PARIZZI, R. A.; MARTINS, C. C. Ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management. **Journal of environmental management**, v. 223, p. 417-425, 2018.

DAVIS, E.; WALKER, T. R.; ADAMS, M.; WILLIS, R.; NORRIS, G. A.; HENRY, R. C. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small craft harbor (SCH) surficial sediments in Nova Scotia, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 528-537, 2019.

DE AZEVEDO, Esterzilda Berenstein. **Engenhos do Recôncavo Baiano**. Monumenta, IPHAN, Ministério da Cultura, Brasil, Governo Federal, 2009.

DE ALMEIDA, Marcos. **Distribuição e origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu, Bahia**. 2014. 78 p. Monografia (Curso de Graduação em Oceanografia), Universidade Federal da Bahia, 2014.

DE ALMEIDA, M.; DO NASCIMENTO, D. V.; DE OLIVEIRA MAFALDA JR, P.; PATIRE, V. F.; DE ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine pollution bulletin**, v. 137, p. 399-407, 2018.

DE LA TORRE-ROCHE, R.J.; LEE, W.-Y.; CAMPOS-DÍAZ, S.I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 946-958, 2009.

DE MORAIS, José Mauro. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. Ipea, 2013.

DE SOUZA, J. R. B.; DO ROSÁRIO ZUCCHI, M.; COSTA, A. B.; DE AZEVEDO, A. E. G.; SPANO, S. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia–Brazil. Indicators of sources and preservation. **Marine pollution bulletin**, v. 119, n. 2, p. 239-246, 2017.

DE OLIVEIRA ALVES, N.; FERREIRA, P. A.; CAUMO, S.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; ARTAXO, P.; DE MEDEIROS, S. R. B. Biomass burning

particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 960-970, 2018.

DOMÍNGUEZ, C.; SARKAR, S. K.; BHATTACHARYA, A.; CHATTERJEE, M.; BHATTACHARYA, B. D.; JOVER, E.; ALBAIGÉS, J.; BAYONA, J. M.; ALAM, Md. A. SATPATHY, K. K. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Sundarban Mangrove Wetland, India. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 59, n. 1, p. 49-61, 2010.

DUDHAGARA, D. R.; RAJPARA, R. K.; BHATT, J. K.; GOSAI, H. B.; SACHANIYA, B. K.; DAVE, B. P. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. **Environmental pollution**, v. 213, p. 338-346, 2016.

DURANT, J. L., BUSBY JR, W. F., LAFLEUR, A. L., PENMAN, B. W.; CRESPI, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 371, n. 3-4, p. 123-157, 1996.

DUTTA, Tapan K.; HARAYAMA, Shigeaki. Fate of crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 8, p. 1500-1505, 2000.

DWIVEDI, N.; KUMAR, S.; ANSARI, K. M.; KHANNA, S. K.; DAS, M. Skin tumorigenic potential of benzanthrone: prevention by ascorbic acid. **Food and chemical toxicology**, v. 59, p. 687-695, 2013.

EÇA, G. F.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C.; DE SOUZA, M. M.; COSTA, P. G.; LEITE, A. S.; FILLMANN, G.; HATJE, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, p. 112944, 2021.

EL-ALAWI, Y. S.; MCCONKEY, B. J.; DIXON, D. G.; GREENBERG, B. M. Measurement of short-and long-term toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons using luminescent bacteria. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 51, n. 1, p. 12-21, 2002.

ELIE, M. R.; CHOI, J.; NKRUHAH-ELIE, Y. M.; GONNERMAN, G. D.; STEVENS, J. F.; TANGUAY, R. L. Metabolomic analysis to define and compare the effects of PAHs and oxygenated PAHs in developing zebrafish. **Environmental research**, v. 140, p. 502-510, 2015.

EPA, Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, **United States Environ. Prot. Agency**, pp. 1-13, 1986.

FIEB-Federação das Indústrias do Estado da Bahia. **Indústria de Petróleo e Gás da Bahia: Características, Perspectivas e Desafios**. Relatórios Técnicos.2018. Disponível em: <http://www.fieb.org.br>. Acesso em: Março, 2022.

FU, P. P.; XIA, Q.; SUN, X.; YU, H. Phototoxicity and environmental transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—light-induced reactive oxygen species, lipid peroxidation, and DNA damage. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 30, n. 1, p. 1-41, 2012.

GAO, Y.; YANG, L.; CHEN, J.; LI, Y.; JIANG, P.; ZHANG, J.; YU, H.; WANG, W. Nitro and oxy-PAHs bounded in PM 2.5 and PM 1.0 under different weather conditions at Mount Tai in Eastern China: Sources, long-distance transport, and cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 622, p. 1400-1407, 2018.

GARCIA, K. O.; TEIXEIRA, E. C.; AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; BRAGA, M.; ALABARSE, P. G.; WIEGAND, F.; SILVA, L. Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1 near an area of heavy-duty traffic. **Science of the Total Environment**, v. 479, p. 57-65, 2014.

GENZ, F.; LESSA, G. C.; CIRANO, M. The impact of an extreme flood upon the mixing zone of the Todos os Santos Bay, Northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, p. 707-712, 2006.

GUO, J. Y.; WU, F. C.; ZHANG, L.; LIAO, H. Q.; ZHANG, R. Y.; LI, W.; ZHAO, X. L.; CHEN, S. J. MAI, B. X. Screening level of PAHs in sediment core from Lake Hongfeng, Southwest China. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 60, n. 4, p. 590-596, 2011.

HAMMER, Ø., HARPER, D. A. e RYAN, P. D. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, v. 4, n. 1, p. 9, 2001.

HAN, Y. M.; WEI, C.; BANDOWE, B. A. M.; WILCKE, W.; CAO, J. J.; XU, B. Q.; GAO, S. P.; TI, X. X.; LI, G. H.; JIN, Z. D.; AN, Z. S. Elemental carbon and polycyclic aromatic compounds in a 150-year sediment core from Lake Qinghai, Tibetan Plateau, China: influence of regional and local sources and transport pathways. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 7, p. 4176-4183, 2015.

HAN, M.; KONG, J.; YUAN, J.; HE, H.; HU, J.; YANG, S.; LI, S.; ZHANG, L., SUN, C. Method development for simultaneous analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro-, oxy-, hydroxy-derivatives in sediments. **Talanta**, v. 205, p. 120128, 2019.

HANKE, U. M.; LIMA-BRAUN, A. L.; EGLINTON, T. I.; DONNELLY, J. P.; GALY, V.; POUSSART, P.; HUGHEN, K.; MCNICHOL, A. P.; XU, L.; REDDY, C. M. Significance of perylene for source allocation of terrigenous organic matter in aquatic sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 14, p. 8244-8251, 2019.

HAIŠLOVÁ, Jana; ČAJKA, Tomáš. Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). In: **Food toxicants analysis**. Elsevier, 2007. p. 419-473.

HATJE, VANESSA e ANDRADE, JAILSON BITTENCOURT DE. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Ed. Edufba, 306p. 2009.

HATJE, Vanessa; BARROS, Francisco. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: past, present and future scenarios. **Marine pollution bulletin**, v. 64, n. 11, p. 2603-2614, 2012.

HATJE, V.; ANDRADE, R. L. B.; JESUS, R. M.; MASQUÉ, P.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R., DE ANDRADE, J. B.; SANTOS, A. C. S. S. Historical records of mercury deposition in dated sediment cores reveal the impacts of the legacy and present-day human activities in Todos os Santos Bay, Northeast Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 145, p. 396-406, 2019.

HAYAKAWA, Kazuichi (Ed.). **Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental behavior and toxicity in East Asia**. Springer, 267 p., 2018.

HEGAZI, A. H.; FATHALLA, E. M.; PANDA, S. K.; SCHRADER, W.; ANDERSSON, J. T. High-molecular weight sulfur-containing aromatics refractory to weathering as determined by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 89, n. 3, p. 205-212, 2012.

HEGAZI, Abdelrahman H.; ANDERSSON, Jan T. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as source diagnostics of petroleum pollutants in the marine environment. In: **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics**. Academic Pressp. 313-342, 2016.

HOANG, A. Q.; TAKAHASHI, S.; DA LE, N.; HOANG, T. T. H.; DUONG, T. T.; PHAM, T. M. H.; NGUYEN, T. D.; PHUNG, T. X. B.; NGUYEN, T. A. H.; LE, T. P. Q.; NGUYEN, M. T. Unsubstituted and methylated PAHs in surface sediment of urban rivers in the Red River Delta (Hanoi, Vietnam): concentrations, profiles, sources, and ecological risk assessment. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 107, n. 3, p. 475-486, 2021.

HUANG, Lei; CHERNYAK, Sergei M.; BATTERMAN, Stuart A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. **Science of the total environment**, v. 487, p. 173-186, 2014.

HWANG, H. M.; WADE, T. L.; SERICANO, J. L. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 16, p. 2259-2267, 2003.

IARC, International Agency for Research on Cancer et al. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. **IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, v. 92, p. 1, 2010. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Some-Non-heterocyclic-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbons-And-Some-Related-Exposures-2010>. Acesso: 16 nov. 2021.

IARC, International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans**. Outdoor Air Pollution volume 109. 2015.

Disponível em: <<http://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Evaluation-Of-Carcinogenic-Risks-To-Humans/Outdoor-Air-Pollution-2015>>
Acesso: 16 nov. 2021.

IARC, International Agency for Research on Cancer. **List of classifications, volumes 1-130**. Disponível em: < <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/>>.
Acesso: 16 nov. 2021.

IDOWU, O.; SEMPLE, K. T.; RAMADASS, K.; O'CONNOR, W.; HANSBRO, P.; THAVAMANI, P. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment international**, v. 123, p. 543-557, 2019.

IDOWU, O.; CARBERY, M.; O'CONNOR, W.; THAVAMANI, P. Speciation and source apportionment of polycyclic aromatic compounds (PACs) in sediments of the largest salt water lake of Australia. **Chemosphere**, v. 246, p. 125779, 2020a.

IDOWU, O.; TRAN, T. K. A.; BAKER, P.; FARREL, H.; ZAMMIT, A.; SEMPLE, K. T.; O'CONNOR, W.; THAVAMANI, P. Bioavailability of polycyclic aromatic compounds (PACs) to the Sydney rock oyster (*Saccostrea glomerata*) from sediment matrices of an economically important Australian estuary. **Science of The Total Environment**, v. 736, p. 139574, 2020b.

KAWANISHI, M.; FUJIKAWA, Y.; ISHII, H.; NISHIDA, H.; HIGASHIGAKI, Y.; KANNO, T.; YAGI, T. Adduct formation and repair, and translesion DNA synthesis across the adducts in human cells exposed to 3-nitrobenzanthrone. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 753, n. 2, p. 93-100, 2013.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 24, p. 9333-9391, 2013.

KNECHT, A. L.; GOODALE, B. C.; TRUONG, L.; SIMONICH, M. T.; SWANSON, A. J.; MATZKE, M. M.; TANGUAY, R. L. Comparative developmental toxicity of environmentally relevant oxygenated PAHs. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 271, n. 2, p. 266-275, 2013.

KRUYE, A.; REBANE, R.; KIPPER, K.; OLDEKOP, M. L.; EVARD, H., HERODES, K.; RAVIO, P.; LEITO, I. Tutorial review on validation of liquid chromatography–mass spectrometry methods: Part I. **Analytica chimica acta**, v. 870, p. 29-44, 2015.

KRZYSZCZAK, Agnieszka; CZECH, Bożena. Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices. **Science of The Total Environment**, p. 147738, 2021.

KONG, J.; MA, T.; CAO, X.; LI, W.; ZHU, F.; HE, H.; SUN, C.; YANG, S.; LI, S.; XIAN, Q. Occurrence, partition behavior, source and ecological risk assessment of nitro-PAHs in the sediment and water of Taige Canal, China. **Journal of Environmental Sciences**, 2022.

KUMAR, B.; VERMA, V. K.; KUMAR, S., SHARMA, C. S; AKOLKAR, A. B. Benzo (a) Pyrene Equivalency and Source Identification of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Yamuna River. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 40, n. 2, p. 396-411, 2020a.

KUMAR, M.; BOSKI, T.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; DE LA ROSA, J. M; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A. Discerning natural and anthropogenic organic matter inputs to salt marsh sediments of Ria Formosa lagoon (South Portugal). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 23, p. 28962-28985, 2020b.

LEE, H. H.; CHOI, N. R.; LIM, H. B.; YI, S. M.; KIM, Y. P.; LEE, J. Y. Characteristics of oxygenated PAHs in PM10 at Seoul, Korea. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 1, p. 112-118, 2018.

LESSA G. C., BITTENCOURT A. C. S. P., BRICHTA A., DOMINGUEZ J. M. L. A Reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências** 72(4):573-590. 2000.

LI, M.; WANG, T. G.; SIMONEIT, B. R.; SHI, S.; ZHANG, L.; YANG, F. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. **Journal of Chromatography A**. v. 1233, p. 126-136, 2012.

LI, W.; SHEN, G.; YUAN, C.; WANG, C.; SHEN, H.; JIANG, H.; TAO, S. DNA damage and repair, oxidative stress and metabolism biomarker responses in lungs of rats exposed to ambient atmospheric 1-nitropyrene. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 54, p. 14-20, 2017.

LI, Hong-Ying; GAO, Pan-Pan; NI, Hong-Gang. Emission characteristics of parent and halogenated PAHs in simulated municipal solid waste incineration. **Science of the Total Environment**, v. 665, p. 11-17, 2019.

LIANG, F.; LU, M.; BIRCH, M.E.; KEENER, T.C.; LIU, Z. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. **Journal of Chromatography A**. 1114(1), 145-153, 2006.

LIU, G. Q.; ZHANG, G.; LI, X. D.; LI, J.; PENG, X. Z.; QI, S. H. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, n. 8-12, p. 912-921, 2005.

LIU, Y. P.; WANG, Y. H.; YE, C.; XIE, B.; YANG, H. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Shuanglong Catchment, southwest China. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

LIMA, A. L. C.; EGLINTON, T. I.; REDDY, C. M. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 1, p. 53-61, 2003.

LEI, P.; ZHANG, H.; SHAN, B. Vertical records of sedimentary PAHs and their freely dissolved fractions in porewater profiles from the northern bays of Taihu Lake, Eastern China. **RSC advances**, v. 6, n. 101, p. 98835-98844, 2016.

LIZ, Lisiane Eble Heinzen. **Matéria orgânica sedimentar na Baía de Todos os Santos. Bahia: fontes, distribuição e caracterização por pirólise de Rock-Eval**. 2020. 46 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Pós-Graduação em Oceanografia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental management**, v. 19, n. 1, p. 81-97, 1995.

MACHADO, Maria Elisabete. **Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente**. 2011. 196 p. Tese (Doutorado em Química) - Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MACHADO, M. E.; NASCIMENTO, M. M.; BAHIA, P. V. B.; MARTINEZ, S. T.; DE ANDRADE, J. B. Analytical advances and challenges for the determination of heterocyclic aromatic compounds (NSO-HET) in sediment: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, p. 116586, 2022.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. D. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.

MANDIĆ, J.; TRONCZYŃSKI, J.; KUŠPILIĆ, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the mid-Adriatic and along the Croatian coast: Levels, distributions and sources. **Environmental pollution**, v. 242, p. 519-527, 2018.

MALETIĆ, S. P.; BELJIN, J. M.; RONČEVIĆ, S. D.; GRGIĆ, M. G.; DALMACIJA, B. D. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. **Journal of hazardous materials**. v. 365, p. 467-482, 2019.

MANZANO, C. A.; MARVIN, C.; MUIR, D.; HARNER, T.; MARTIN, J.; ZHANG, Y. Heterocyclic aromatics in petroleum coke, snow, lake sediments, and air samples from the Athabasca oil sands region. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 10, p. 5445-5453, 2017.

MARTIN, N.; LOMBARD, M.; JENSEN, K. R.; KELLEY, P.; PRATT, T.; TRAVISS, N. Effect of biodiesel fuel on “real-world”, nonroad heavy duty diesel engine particulate matter emissions, composition and cytotoxicity. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 409-418, 2017.

MAUAD, Cristiane Ribeiro. **Variações Geocronológicas de Carbono Negro e HPA na Baía de Guanabara como Indicadores de Fontes de Combustão**. 2010. p. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-Graduação em Química. PUC-Rio, 2010.

MCKINNEY, Richard A.; PRUELL, Richard J.; BURGESS, Robert M. Ratio of the concentration of anthraquinone to anthracene in coastal marine sediments. **Chemosphere**, v. 38, n. 10, p. 2415-2430, 1999.

MENG, Y.; LIU, X.; LU, S.; ZHANG, T.; JIN, B.; WANG, Q.; TANG Z.; YING L.; GUO X.; ZHOU J.; XI, B. A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 2497-2506, 2019.

MINGFANG, L.; JIANMIN, X.; ZHONGXUAN, G.; HUIZHOU, L.; JIAYONG, C. Microbial desulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene in dodecane and straight-run diesel oil. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 4, p. 702-704, 2003.

MILLER, SHAWN W. A Madeira Combustível na Bahia Colonial. **Estudos Econômicos (São Paulo)**, v. 25, n. 1, p. 115-145, 1995.

MILLER-SCHULZE, J. P.; PAULSEN, M.; KAMEDA, T.; TORIBA, A.; HAYAKAWA, K.; CASSIDY, B.; SIMPSON, C. D Nitro-PAH exposures of occupationally-exposed traffic workers and associated urinary 1-nitropyrene metabolite concentrations. **Journal of Environmental Sciences**, v. 49, p. 213-221, 2016.

MITRA, Somenath (Ed.). **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. John Wiley & Sons, 2004.

MOHAMMED R.; ZHANG, Z. F.; JIANG, C.; HU, Y. H.; LIU, L. Y.; MA, W. L.; ... & LI, Y. F. Fate and Occurrence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Water and Sediment from Songhua River, Northeast China. **Water**, v. 13, n. 9, p. 1196, 2021.

MOSTERT, M. M. R; AYOKO, G. A.; KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 430-445, 2010.

MUNYEZA, C. F.; OSANO, A. M.; MAGHANGA, J. K.; FORBES, P. B. Polycyclic aromatic hydrocarbon gaseous emissions from household cooking devices: A Kenyan case study. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 538-547, 2020.

NASCIMENTO, R. A.; DE ALMEIDA, M.; ESCOBAR, N. C.; FERREIRA, S. L.; MORTATTI, J.; QUEIROZ, A. F. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 119, n. 2, p. 223-230, 2017.

NTP, National Toxicology Program, 2005. Relatório técnico do NTP sobre os estudos de toxicologia e carcinogênese da antraquinona (CAS no. 84-65-1) em ratos F344 / N e roedores B6C3F1 (estudos de alimentação). NTP TR 494; Publicação NIH No. 05-3953. Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA, Serviço de Saúde

Pública, Research Triangle Park, NC. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16362060>>. Acesso em: 20 agosto de 2018.

OEHHA, OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD ASSESSMENT, 2009. **Air Toxics Hot Spots Program Technical Support Document for Cancer Potencies**. Appendix B. Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values. Updated 2011. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/air/cnr/technical-support-document-cancer-potency-factors-2009>>. Acesso em: 27 maio 2018.

OEHHA, CALIFORNIA OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD ASSESSMENT. **5-Nitroacenaphthene**. Disponível em: <<https://oehha.ca.gov/air/chemicals/5-nitroacenaphthene>>. Acesso em: 26 março 2022.

ONDUKA, T.; OJIMA, D.; ITO, K.; MOCHIDA, K.; KOYAMA, J.; FUJII, K. Reproductive toxicity of 1-nitronaphthalene and 1-nitropyrene exposure in the mummichog, *Fundulus heteroclitus*. **Ecotoxicology**, v. 24, n. 3, p. 648-656, 2015.

OZAKI, Noriatsu; TAKEMOTO, Nobuya; KINDAICHI, Tomonori. Nitro-PAHs and PAHs in atmospheric particulate matters and sea sediments in Hiroshima Bay Area, Japan. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 207, n. 1, p. 263-271, 2010.

PARNIS, J. M.; MACKAY, D.; HARNER, T. Temperature dependence of Henry's law constants and KOA for simple and heteroatom-substituted PAHs by COSMO-RS. **Atmospheric Environment**, v. 110, p. 27-35, 2015.

PARRA, Y. J.; OLOYEDE, O. O.; PEREIRA, G. M.; DE ALMEIDA LIMA, P. H. A.; DA SILVA CAUMO, S. E.; MORENIKEJI, O. A.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments in Southwest Nigeria. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113732, 2020.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, B.; VIÑAS, L.; BARGIELA, J. Historical profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediment cores from Northwest Spain. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 71, n. 4, p. 439-453, 2016.

PERISSE, JUAREZ BARBOSA. **Evolução do refino de petróleo no Brasil**. 2007. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade do Estado de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PIES, C.; HOFFMANN, B.; PETROWSKY, J.; YANG, Y.; TERNES, T. A.; HOFMANN, T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. **Chemosphere**, v. 72, n. 10, p. 1594-1601, 2008.

PREMNATH, N.; MOHANRASU, K.; RAO, R. G. R.; DINESH, G. H.; PRAKASH, G. S.; ANANTHI, V.; PONNUCHAMY, K.; MUTHUSAMY G.; ARUN, A. A crucial review on polycyclic aromatic Hydrocarbons-Environmental occurrence and strategies for microbial degradation. **Chemosphere**, p. 130608, 2021.

PUBCHEM. **Base de dados**. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/>>. Acesso em: 05 de novembro de 2021.

RADOVIĆ, J.R.; AEPPLI, C.; NELSON, R.K.; JIMENEZ, N.; REDDY, C.M.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1-2, p. 268-277, 2014.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895-2921, 2008.

READMAN, J.W.; FILLMAN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; MEE, L. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

REN, Y.; ZHOU, B.; TAO, J.; CAO, J.; ZHANG, Z.; WU, C.; LIU, L. Composition and size distribution of airborne particulate PAHs and oxygenated PAHs in two Chinese megacities. **Atmospheric Research**, v. 183, p. 322-330, 2017.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBANI, M.; COLLINS, C H.; BOTTOLI, C.B.G. Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1-2, p. 201-205, 2007.

RINGUET, J.; ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; Villenave, E. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 297-305, 2012.

RIOS, RICARDO BAHIA. Análise Comparativa dos Portos de Aratu e Salvador: Problemas e Perspectivas. n. 14. **Revista E.T.C. Educação, tecnologia e cultura**, 2016.

SALLES, Rafael Pinchemel. **A sedimentação no canal do Paraguaçu**. 2010. 51 p. Monografia (Graduação em Geologia)–Graduação em Oceanografia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SYAFIUDDIN, Achmad; BOOPATHY, Raj. A review of polycyclic aromatic hydrocarbons and their substitutions in full-scale wastewater treatment plants. **Environmental Quality Management**, v. 31, n. 1, p. 21-37, 2021.

SANCO/12571/2013. **Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed**, (2014), pp.1–48. Disponível em: < https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2021.

SANTOS, A. G.; REGIS, A. C. D.; DA ROCHA, G. O.; BEZERRA, M. D. A.; DE JESUS, R. M.; DE ANDRADE, J. B. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of Chromatography A**, v. 1435, p. 6-17, 2016.

SANTOS, Leila Oliveira; SANTOS, Aldenor Gomes; DE ANDRADE, Jailson B. Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil). **Marine pollution bulletin**, v. 136, p. 248-256, 2018.

SANTOS, Aldenor G.; DA ROCHA, Gisele O.; DE ANDRADE, Jailson B. Occurrence of the potent mutagens 2-nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone in fine airborne particles. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2019.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt> >. Acesso em: 22 de março de 2022.

SILVA, Bárbara-Christine Nentwig; ROCHA, Aline P. Análise da dinâmica da urbanização no Estado da Bahia–1940/2000. **SILVA, SB de M. e; SILVA, BCN Estudos sobre Globalização, Território e Bahia**, v. 2, p. 117-138, 2002.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178-188, 2013.

SILVA, Amanda Santos. **Avaliação da distribuição temporal por contaminantes inorgânicos nas regiões Norte e Nordeste da Baía de Todos os Santos (Bahia–Brasil)**. 2017. 89 p. Tese (Doutorado em Geologia) - Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

SOFOWOTE, Uwayemi M.; MCCARRY, Brian E.; MARVIN, Christopher H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 16, p. 6007-6014, 2008.

SOLA, M. C. R.; SANTOS, A. G.; NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Occurrence, sources, and risk assessment of unconventional polycyclic aromatic compounds in marine sediments from sandy beach intertidal zones. **Science of The Total Environment**, v. 810, p. 152019, 2022.

SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. D. Sources, Formation, Reactivity and Determination of Quinones in the Atmosphere. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 486-495, 2016.

SRIVASTAVA, D.; FAVEZ, O.; BONNAIRE, N.; LUCARELLI, F.; HAEFFELIN, M.; PERRAUDIN, E.; ALBINET, A. Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 2: Intensive short-term campaign in the Paris area (France). **Science of The Total Environment**, v. 634, p. 267-278, 2018.

STOGIANNIDIS, Efsthios; LAANE, Remi. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, p. 49-133, 2015.

SZRAMOWIAT-SALA, K.; KORZENIEWSKA, A.; SORNEK, K.; MARCZAK, M., WIEROŃSKA, F.; BERENT, K.; GOLAŚ, J.; FILIPOWICZ, M. The properties of particulate matter generated during wood combustion in in-use stoves. **Fuel**, v. 253, p. 792-801, 2019.

TANEJA, I.; KARSAULIYA, K.; RASHID, M.; SONKAR, A. K.; RAJU, K. S. R.; SINGH, S. K.; DAS, M.; WAHAJUDDIN, M.; SINGH, S. P. Species differences between rat and human in vitro metabolite profile, in vivo predicted clearance, CYP450 inhibition and CYP450 isoforms that metabolize benzanthrone: Implications in risk assessment. **Food and Chemical Toxicology**, v. 111, p. 94-101, 2018.

TANG, N.; HATTORI, T.; TAGA, R.; IGARASHI, K.; YANG, X.; TAMURA, K.; KAKIMOTO, H.; MISHUKOV, V. F.; TORIBA, A.; KIZU, R.; HAYAKAWA, K. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 32, p. 5817-5826, 2005.

TEWARI, P., ROY, R., MISHRA, S., MANDAL, P., YADAV, A., CHAUDHARI, B. P., CHATURVEDI, R. K.; DWIVEDI, P. D.; TRIPATHI, A.; DAS, M. Benzanthrone induced immunotoxicity via oxidative stress and inflammatory mediators in Balb/c mice. **Immunobiology**, v. 220, n. 3, p. 369-381, 2015.

THIENPONT, J. R.; DESJARDINS, C. M.; KIMPE, L. E.; KOROSI, J. B.; KOKELJ, S. V.; PALMER, M. J.; MUIR, D. C.G.; KIRK, J. L.; SMOL, J. P.; BLAIS, J. M. Comparative histories of polycyclic aromatic compound accumulation in lake sediments near petroleum operations in western Canada. **Environmental pollution**, v. 231, p. 13-21, 2017.

THOMAS, P. J.; EICKMEYER, D. C.; ECCLES, K. M.; KIMPE, L. E.; FELZEL, E.; BROUWER, A.; LETCHER, R. J.; MACLEAN, B. D.; CHAN, L. H. M.; BLAIS, J. M. Paleotoxicity of petrogenic and pyrogenic hydrocarbon mixtures in sediment cores from the Athabasca oil sands region, Alberta (Canada). **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118271, 2022.

THOMPSON, M.; ELLISON, L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **Pure Applied and Chemistry**, v. 74, p. 835-855, 2002.

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 8, p. 2495-2503, 1996.

TUNCEL, Semra G.; TOPAL, Tansel. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and

sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 6, p. 4213-4221, 2015.

SAMPAIO, Marcos Guedes Vaz. A crise de 1873 na Província da Bahia: efeitos internacionais sobre a recessão doméstica. **Cadernos de História**, v. 19, n. 31, p. 54-54, 2018.

US EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 610: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons**, pp. 1–13, 1986.

UNO, S.; TANAKA, H.; KOKUSHI, E.; BACOLOD, E. T.; KOYAMA, J. Distributions of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of Osaka Bay, Japan. **Marine pollution bulletin**, v. 124, n. 2, p. 1014-1019, 2017.

US EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Data quality assessment: statistical methods for practitioners**, EPA QA/G-9S. Washington, U.S.A., 190 p., 2006.

US EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Appendix A to 40 CFR. Parte 423-126 **Priority Pollutants**, 2003.

US EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Database Integrated Risk Information Systems (IRIS)**, Disponível em:<https://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/simple_list.cfm?list_type=alpha>. Acesso em: 19 de agosto de 2018.

VENTURA, L. M. B. **Avaliação quimiométrica do comportamento do material particulado fino na atmosfera no estado do Rio de Janeiro**. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química p.149 – 223, 2015.

VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1-2, p. 97-107, 2004.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, n. 1-4, p. 67-79, 2010.

WALGRAEVE, C., DEMEESTERE, K., DEWULF, J., ZIMMERMANN, R., & VAN LANGENHOVE, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric environment**, v. 44, n. 15, p. 1831-1846, 2010.

WANG, X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 2, p. 129-138, 2006.

WANG, Y.; YANG, B.; SHU, J.; LI, N.; ZHANG, P.; SUN, W. Theoretical study on atmospheric reactions of fluoranthene and pyrene with N₂O₅/NO₃/NO₂. **Chemical Physics Letters**, v. 635, p. 146-151, 2015a.

WANG, X.; YUAN, K.; YANG, L.; LIN, L.; TAM, N. F.; CHEN, B.; LUAN, T. Characterizing the parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments of Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 98, n. 1-2, p. 335-340, 2015b.

WANG, C.; YANG, J.; ZHU, L.; YAN, L.; LU, D.; ZHANG, Q.; LI, Z. Never deem lightly the “less harmful” low-molecular-weight PAH, NPAH, and OPAH—Disturbance of the immune response at real environmental levels. **Chemosphere**, v. 168, p. 568-577, 2017a.

WANG, Min; WANG, Chuanyuan; LI, Yuanwei. Petroleum hydrocarbons in a water-sediment system from Yellow River estuary and adjacent coastal area, China: distribution pattern, risk assessment and sources. **Marine pollution bulletin**, v. 122, n. 1-2, p. 139-148, 2017b.

WANG, P.; MI, W.; XIE, Z.; TANG, J.; APEL, C.; JOERSS, H.; EBINGHAUS, R.; ZHANG, Q. Overall comparison and source identification of PAHs in the sediments of European Baltic and North Seas, Chinese Bohai and Yellow Seas. **Science of The Total Environment**. v. 737, p. 139535, 2020.

WILSON, W. B.; SANDER, L. C.; OÑA-RUALES, J. O.; MÖSSNER, S. G.; SIDISKY, L. M.; LEE, M. L.; WISE, S. A. Retention behavior of isomeric polycyclic aromatic sulfur heterocycles in gas chromatography on stationary phases of different selectivity. **Journal of Chromatography A**, v. 1485, p. 120-130, 2017.

WITTER, Amy E.; NGUYEN, Minh H. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments. **Environmental Pollution**, v. 209, p. 186-196, 2016.

WU, Y.; LIU, J.; ZHAI, J.; CONG, L.; WANG, Y.; MA, W.; LI, C. Comparison of dry and wet deposition of particulate matter in near-surface waters during summer. **PloS one**, v. 13, n. 6, p. e0199241, 2018.

YAN, J.; WANG, X.; GONG, P.; WANG, C. Nitrated polycyclic aromatic compounds in the atmospheric environment: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, p. 1-27, 2020.

YUAN, H.; LIU, E.; ZHANG, E.; LUO, W.; CHEN, L.; WANG, C.; LIN, Q. Historical records and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediment from a representative plateau lake, China, **Chemosphere**, v. 173, p. 78–88, 2017.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.

ZAMBRANO, E. R. N.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; RIBEIRO, H. J. P. S. Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. **Geologia USP. Série Científica**, v. 17, n. 3, p. 67-78, 2017.

ZHANG, D.; YAN, D.; JIANG, X.; LIN, X.; LIU, N.; LIU, K.; YIN, P. Influence of anthropogenic activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from mangrove wetland at Dongzhai Harbor, China: distribution, sources, probability risk, and temporal trend. **Wetlands Ecology and Management**, v. 26, n. 4, p. 613-625, 2018.

ZHANG, Y.; CHEN, Y. J.; SONG, Y.; DONG, C.; CAI, Z. Atmospheric pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis of fourteen emerging polycyclic aromatic sulfur heterocycles in PM_{2.5}. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 2, p. 801-804, 2021a.

ZHANG, Y.; SONG, Y.; CHEN, Y. J.; CHEN, Y.; LU, Y.; LI, R.; DONG, R.; HU D.; CAI, Z. Discovery of emerging sulfur-containing PAHs in PM_{2.5}: Contamination profiles and potential health risks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125795, 2021b.

ZHAO, J.; ZHANG, J.; SUN, L.; LIU, Y.; LIN, Y.; LI, Y.; MAO, H. Characterization of PM 2.5-bound nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of Langfang during periods with and without traffic restriction. **Atmospheric Research**, 2018.

ZHENG, X.; ZHANG, S.; WU, Y.; XU, G.; HU, J.; HE, L.; HAO, J. Measurement of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from gasoline light-duty passenger vehicles. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 797-804, 2018.

ZHOU, S.; FORBES, M. W.; ABBATT, J. P. D. Application of Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry (DART-MS) to the Study of Gas-Surface Heterogeneous Reactions: Focus on Ozone and PAHs. **Analytical chemistry**, v. 87, n. 9, p. 4733-4740, 2015.

ANEXOS

Tabela A1– Concentrações do testemunho CO1 coletado na Foz do rio Paraguauçu

Grupo	Comp.	# de anéis	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Concentrações do CO1–Foz do rio Paraguauçu (ng g ⁻¹ massa seca)				Frequência de detecção (%) (N=14)
					Média	Min.	Máx.	Total	
HPA	Nap	2	3,00	9,80	29,4	16,5	40,1	412	100
	Acy	3	2,00	7,00	8,88	<LQ	8,88	8,88	7
	Ace	3	2,60	8,40	51,0	17,2	113	713	100
	Flu	3	1,60	5,60	18,4	<LQ	24,5	129	50
	Phe	3	2,20	7,20	36,8	8,83	57,9	515	100
	Ant	3	1,80	5,60	7,62	<LQ	11,3	68,6	64
	Flt	4	2,20	7,00	27,1	10,6	57,8	380	100
	Pyr	4	2,60	7,20	79,5	<LQ	149	1034	93
	BaA	4	2,80	7,40	12,3	<LQ	21,1	123	71
	Chr	4	2,20	7,00	14,4	<LQ	22,1	144	71
	BbF	5	3,00	9,80	23,1	<LQ	38,3	255	79
	BkF	5	2,60	8,60	20,1	<LQ	33,9	221	79
	BeP	5	2,80	9,00	17,0	<LQ	24,5	187	79
	BaP	5	2,40	8,60	13,6	<LQ	19,8	150	79
	Per	5	2,20	7,00	50,0	14,6	112	701	100
	IndP	6	1,40	4,70	10,3	<LQ	40,0	103	71
	DBahA	5	1,40	4,00	21,9	<LQ	19,1	263	86
	BghiP	6	2,80	9,60	25,1	<LQ	55,3	301	86
	Cor	7	4,20	5,40	40,1	<LQ	76,6	401	71
	Σ₁₉HPA				440	83,8	732	6109	–
	Σ₁₆HPA				348	62,1	548	4820	–
NHPA	1-NNap	2	10,0	32,0	ND	ND	ND	ND	0
	2-NNap	2	32,0	100	130	69,4	222	451	21
	5-NAce	3	20,4	67,4	463	97,6	1155	6479	100
	ΣNHPA				495	97,6	126,4	6930	–
OHPA	9,10-AQ	3	3,20	7,60	ND	ND	ND	ND	0
	BT	2	22,0	74,0	74,4	<LQ	74,4	74,4	7
PASH	3-MBT	2	20,4	68,2	93,8	<LQ	137	282	21
	DBT	3	23,1	76,0	ND	ND	ND	ND	ND
	4MDBT	3	18,0	52,0	ND	ND	ND	ND	ND
	4,6 DMDBT	3	10,0	33,0	ND	ND	ND	ND	ND
	2,1-BNT	4	23,6	78,2	ND	ND	ND	ND	ND
	ΣPASH				119	68,8	212	356	–

Comp.: composto; Min: concentração mínima; Máx.: concentração máxima; <LQ: abaixo do limite de quantificação; ND: não detectado; -: não calculado. Σ₁₉HPA: somatório dos 19 HPA analisado; Σ₁₆HPA: somatório dos 16 HPA prioritários segundo US EPA; ΣNHPA: somatório dos 3 NHPA detectados; ΣPASH: somatório dos 6 PASH detectados.

Tabela A2 – Concentrações do testemunho CO3-TEMADRE

Grupo	Comp.	# de anéis	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Concentrações de CO3-TEMADRE (ng g ⁻¹ sedimento seco)				Frequência de detecção (%) (N=15)
					Média	Min.	Máx.	Total	
HPA	Nap	2	3,00	9,80	14,7	10,0	18,5	220	100
	Acy	3	2,00	7,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0
	Ace	3	2,60	8,40	N.D	N.D	N.D	N.D	0
	Flu	3	1,60	5,60	7,03	<LQ	10,7	91,4	87
	Phe	3	2,20	7,20	9,69	<LQ	13,2	107	73
	Ant	3	1,80	5,60	7,19	<LQ	7,64	71,2	67
	Flt	4	2,20	7,00	26,0	<LQ	37,2	260	67
	Pyr	4	2,60	7,20	33,5	<LQ	66,4	435	87
	BaA	4	2,80	7,40	14,6	<LQ	17,5	146	67
	Chr	4	2,20	7,00	19,8	<LQ	25,6	198	67
	BbF	5	3,00	9,80	38,6	<LQ	51,3	386	67
	BkF	5	2,60	8,60	26,9	<LQ	33,3	269	67
	BeP	5	2,80	9,00	25,8	<LQ	33,7	258	67
	BaP	5	2,40	8,60	23,2	<LQ	28,8	232	67
	Per	5	2,20	7,00	7,38	<LQ	7,38	7,38	67
	IndP	6	1,40	4,70	9,80	<LQ	12,1	98,0	7
	DBahA	5	1,40	4,00	34,7	<LQ	44,2	347	67
	BghiP	6	2,80	9,60	30,1	<LQ	38,8	301	67
	Cor	7	4,20	5,40	21,0	<LQ	28,8	210	67
	Σ₁₉HPA				242	10,6	458	3637	-
	Σ₁₆HPA				211	10,6	392	3162	-
NHPA	1-NNap	2	10,0	32,0	ND	ND	ND	ND	0
	2-NNap	2	32,0	100	ND	ND	ND	ND	0
	5-NAce	3	20,4	67,4	242	122	422	3626	100
	ΣNHPA				242	122	422	3626	-
OHPA	9,10-AQ	3	3,20	7,60	17,9	<LQ	25,6	161	60
PASH	BT	2	22,0	74,0	129	89,7	194	645	33
	3MBT	2	20,4	68,2	115	74,2	163	1265	73
	DBT	3	23,1	76,0	-	<LQ	<LQ	-	0
	4MDBT	3	18,0	52,0	ND	ND	ND	ND	0
	4,6 DMDBT	3	10,0	33,0	-	<LQ	<LQ	-	27
	2,1-BNT	4	23,6	78,2	-	<LQ	<LQ	-	0
	ΣPASH				188	<LQ	325	2064	-

Comp.: composto; Min: concentração mínima; Máx.: concentração máxima; <LQ: abaixo do limite de quantificação; ND: não detectado; -: não calculado. Σ₁₉HPA: somatório dos 19 HPA analisado; Σ₁₆HPA: somatório dos 16 HPA prioritários segundo US EPA; Σ₃NHPA: somatório dos 3 NHPA detectados; Σ₆PASH: somatório dos 6 PASH detectados.

Tabela A3 – Concentrações do testemunho CO4– Porto de Aratu

Grupo	Comp.	# de anéis	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Concentrações de CO4– Porto de Aratu (ng g ⁻¹ sedimento seco)				Frequência de detecção (%) (N=14)
					Média	Min.	Máx.	Total	
HPA	Nap	2	3,00	9,80	70,9	15,4	122	993	100
	Acy	3	2,00	7,00	15,4	7,09	29,6	215	100
	Ace	3	2,60	8,40	70,5	8,45	132	987	100
	Flu	3	1,60	5,60	150,6	39,8	251	2109	100
	Phe	3	2,20	7,20	93,6	31,2	193	1310	100
	Ant	3	1,80	5,60	16,1	7,69	28,8	225	100
	Flt	4	2,20	7,00	40,8	7,70	83,6	571	100
	Pyr	4	2,60	7,20	55,8	<LQ	134	726	93
	BaA	4	2,80	7,40	45,2	<LQ	84,9	498	79
	Chr	4	2,20	7,00	51,2	<LQ	106	665	93
	BbF	5	3,00	9,80	75,6	16,9	149	1059	100
	BkF	5	2,60	8,60	58,4	12,8	123	818	100
	BeP	5	2,80	9,00	63,3	<LQ	108	697	79
	BaP	5	2,40	8,60	59,5	<LQ	115	654	79
	Per	5	2,20	7,00	28,1	<LQ	52,0	309	79
	DBahA	6	1,40	4,70	15,4	<LQ	25,8	170	79
	IndP	5	1,40	4,00	50,0	7,52	105	700	100
	BghiP	6	2,80	9,60	58,6	<LQ	102	644	79
	Cor	7	4,20	5,40	15,4	<LQ	22,8	154	71
	∑₁₉HPA				965	445	1825	13503	-
	∑₁₆HPA				882	445	1664	12344	-
NHPA	1-NNap	2	10,0	32,0	75,9	46,4	122	1062	100
	2-NNap	2	32,0	100	208	<LQ	376	832	29
	5-NAce	3	20,4	67,4	140	<LQ	216	1540	79
	∑NHPA				245	<LQ	6001	3435	-
OHPA	9,10-AQ	3	3,20	7,60	18,0	7,64	44,4	144	57
PASH	BT	2	22,0	74,0	152	<LQ	230	305	14
	3MBT	2	20,4	68,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0
	DBT	3	23,1	76,0	982	<LQ	2824	11783	86
	4MDBT	3	18,0	52,0	96	<LQ	144	478	36
	4,6 DMDBT	3	10,0	33,0	238	<LQ	314	1666	50
	2,1-BNT	4	23,6	78,2	188	<LQ	220	376	14
	∑PASH				1095	910	35,0	3205	-

Comp.: composto; Min: concentração mínima; Máx.: concentração máxima; <LQ: abaixo do limite de quantificação; ND: não detectado; -: não calculado. \sum_{19} HPA: somatório dos 19 HPA analisado; \sum_{16} HPA: somatório dos 16 HPA prioritários segundo US EPA; \sum NHPA: somatório dos 3 NHPA detectados; \sum PASH: somatório dos 6 PASH detectados.

Tabela A4 – Concentrações do testemunho CO5–Refinaria RLAM

Grupo	Comp.	# de anéis	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	Concentrações de CO5–Refinaria (ng g ⁻¹ sedimento seco)				Frequência de detecção (%) (N=13)
					Média	Min.	Máx.	Total	
HPA	Nap	2	3,00	9,80	93,4	56,0	140	1214	100
	Acy	3	2,00	7,00	7,13	<LQ	7,13	7,13	8
	Ace	3	2,60	8,40	73,9	25,8	124	961	100
	Flu	3	1,60	5,60	237,1	174,7	316	3083	100
	Phe	3	2,20	7,20	100,5	48,1	184	1306	100
	Ant	3	1,80	5,60	13,7	<LQ	23,0	178	100
	Flt	4	2,20	7,00	18,1	<LQ	28,4	181	77
	Pyr	4	2,60	7,20	17,2	<LQ	30,8	155	69
	BaA	4	2,80	7,40	10,2	<LQ	12,4	91,4	69
	Chr	4	2,20	7,00	15,5	<LQ	19,4	140	69
	BbF	5	3,00	9,80	28,3	<LQ	42,7	311	85
	BkF	5	2,60	8,60	19,5	<LQ	27,0	195	77
	BeP	5	2,80	9,00	17,3	<LQ	24,0	155	69
	BaP	5	2,40	8,60	12,6	<LQ	15,1	113	69
	Per	5	2,20	7,00	8,76	<LQ	10,1	78,9	69
	DBahA	6	1,40	4,70	6,32	<LQ	6,92	25,3	31
	IndP	5	1,40	4,00	16,1	<LQ	21,7	161	77
	BghiP	6	2,80	9,60	14,7	<LQ	18,5	132	69
	Cor	7	4,20	5,40	5,73	<LQ	6,08	28,6	38
	Σ₁₉HPA				655	382	1040	8516	–
	Σ₁₆HPA				635	382	1001	8253	–
NHPA	1-NNap	2	10,0	32,0	44,2	32,8	59,4	575	100
	2-NNap	2	32,0	100	ND	ND	ND	ND	–
	5-NAce	3	20,4	67,4	124	<LQ	247	865	54
	ΣNHPA				111	32,8	300	1440	–
OHPA	9,10-AQ	3	3,20	7,60	74,6	<LQ	104,4	672	69
PASH	BT	2	22,0	74,0	90,1	<LQ	92,5	180	15
	3MBT	2	20,4	68,2	–	<LQ	<LQ	–	0
	DBT	3	23,1	76,0	435	<LQ	1087	5217	92
	4MDBT	3	18,0	52,0	94,5	<LQ	102,5	378	31
	4,6 DMDBT	3	10,0	33,0	61,8	<LQ	81,1	247	31
	2,1-BNT	4	23,6	78,2	–	<LQ	<LQ	–	0
	ΣPASH				502	114	1160	6022	–

Comp.: composto; Min: concentração mínima; Máx.: concentração máxima; <LQ: abaixo do limite de quantificação; ND: não detectado; –: não calculado. Σ₁₉HPA: somatório dos 19 HPA analisado; Σ₁₆HPA: somatório dos 16 HPA prioritários segundo US EPA; ΣNHPA: somatório dos 3 NHPA detectados; ΣPASH: somatório dos 6 PASH detectados.

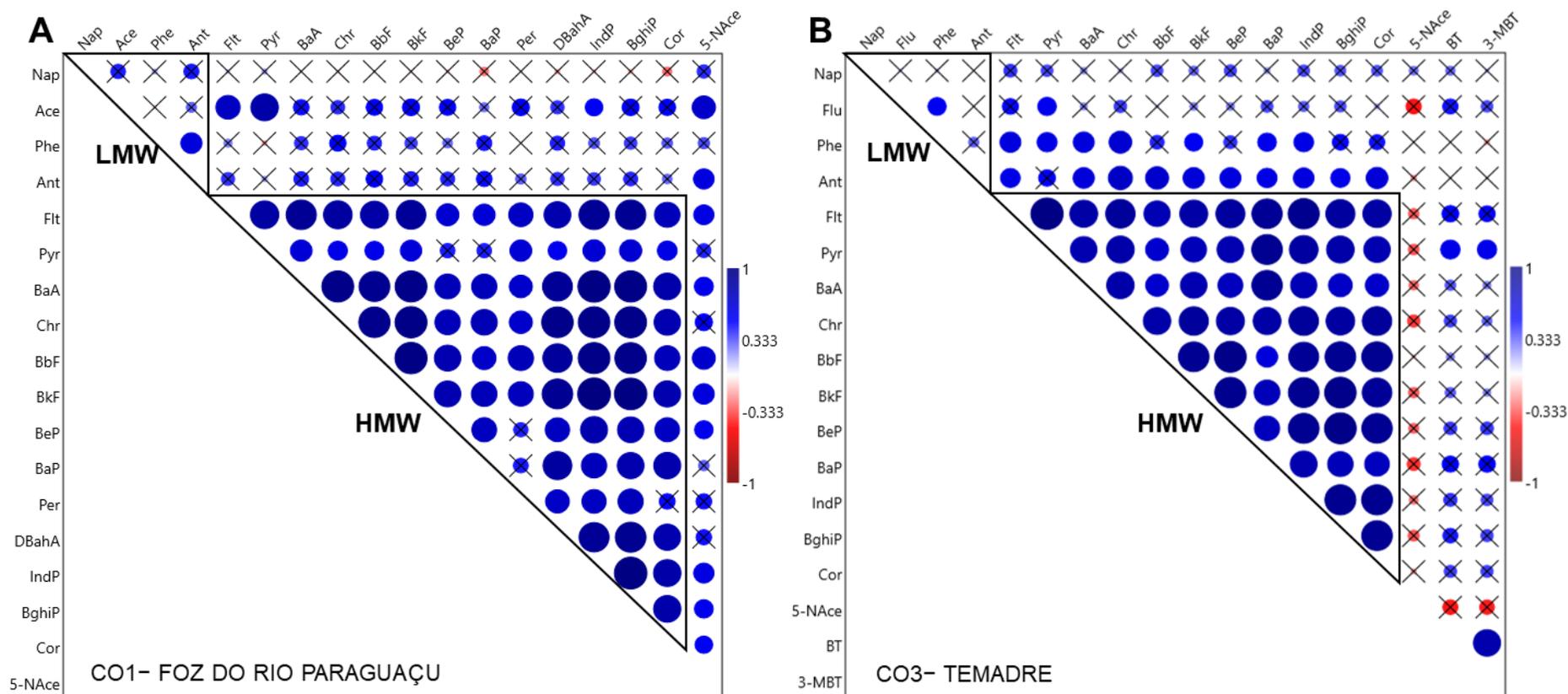


Figura A1– Representação gráfica do coeficiente de correlação de *Spearman* (r_s) das matrizes de concentrações de CO1 (A), CO3 (B). O tamanho e a cor dos pontos indicam o grau e a direção da relação entre duas variáveis quantitativas. Os pontos com X indicam coeficientes de correlação não significativos ($p > 0,05$).

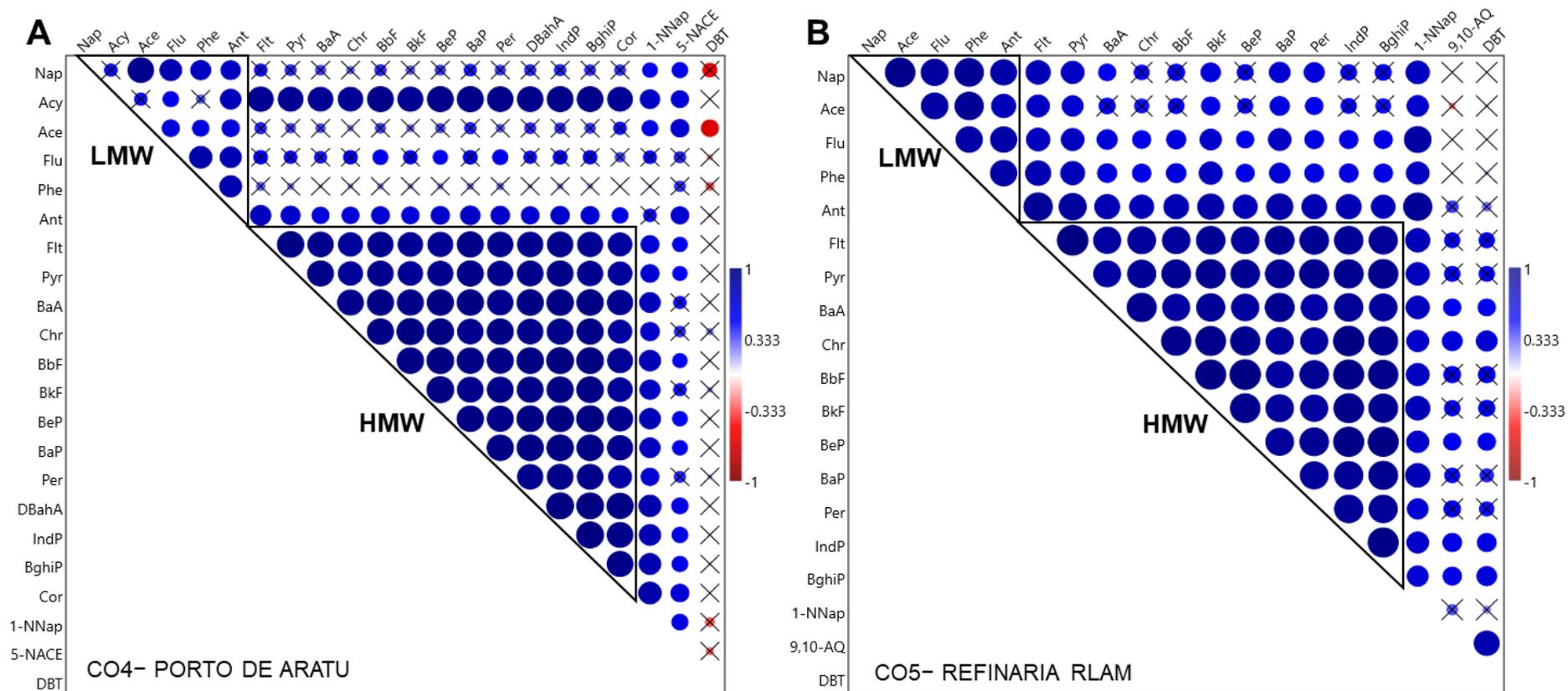


Figura B1– Representação gráfica do coeficiente de correlação de Spearman (r_s) das matrizes de concentrações de CO4 (A), CO5 (B). O tamanho e a cor dos pontos indicam o grau e a direção da relação entre duas variáveis quantitativas. Os pontos com X indicam coeficientes de correlação não significativos ($p > 0,05$).

Tabela A5 – Quocientes de risco (RQi) dos HPA e a soma do RQi ($\sum RQ_{mistura}$) nos sedimentos dos quatro testemunhos avaliados. Os valores em negrito ultrapassaram os valores limites, sugerindo risco alto de toxicidade para organismos bentônicos

Amostra	Profundidade (cm)	RQi												$\sum RQ_{mistura}$
		Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BaP	DBahA	
CO1-02	1,5	7,9	0,0	98,7	9,6	21,8	0,0	11,3	57,1	13,2	7,9	12,4	73,4	313,3
CO1-03	2,5	17,0	0,0	226,4	0,0	30,2	8,2	9,6	56,0	7,3	4,7	9,1	60,3	428,9
CO1-04	4	15,1	9,3	123,4	36,1	30,0	10,2	9,4	40,1	10,3	7,6	10,8	62,9	365,2
CO1-06	6,5	11,5	13,9	114,0	45,4	30,4	8,5	7,9	39,2	10,0	5,9	11,2	60,5	358,2
CO1-09	9,5	13,9	0,0	144,1	0,0	22,1	4,5	6,0	34,1	7,2	5,0	7,0	50,6	294,5
CO1-10	10,5	19,1	7,7	88,3	28,6	38,6	6,6	7,3	29,6	8,0	5,3	6,9	24,4	270,3
CO1-16	18,25	13,0	6,1	48,1	31,8	32,9	5,8	3,3	10,3	5,4	4,2	7,4	16,2	184,4
CO1-18	21,25	11,5	8,1	34,3	35,3	33,8	5,3	2,7	8,6	5,5	3,9	8,7	17,5	175,2
CO1-25	31,75	16,7	6,9	80,3	28,6	28,9	6,2	2,4	9,3	4,8	3,3	7,6	15,6	210,7
CO1-26	33,25	14,4	8,1	95,1	33,0	33,9	5,9	3,2	8,5	5,2	3,5	7,2	15,6	233,6
CO1-33	45,5	13,3	0,0	98,0	0,0	14,6	5,7	3,8	32,2	0,0	0,0	5,4	0,0	173,0
CO1-41	61,5	17,4	0,0	162,7	0,0	11,2	4,8	3,3	46,8	0,0	0,0	0,0	0,0	246,1
CO1-49	77,5	13,3	0,0	79,1	0,0	9,3	0,0	2,2	26,0	0,0	0,0	0,0	0,0	129,7
CO1-57	93,5	12,1	0,0	34,3	0,0	5,9	0,0	2,1	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	56,7
CO3-01	0,5	7,5	9,0	0,0	13,6	7,8	6,3	6,2	20,7	9,8	7,1	16,0	33,3	137,4
CO3-03	2,5	6,9	7,3	0,0	13,3	4,8	6,3	5,0	18,3	9,2	6,0	17,7	37,6	132,5
CO3-05	4,5	6,5	7,1	0,0	13,8	6,5	6,7	4,9	17,5	7,8	6,8	13,7	35,7	127,1
CO3-07	6,5	8,4	7,9	0,0	13,8	8,8	6,3	7,3	25,5	10,9	9,2	18,0	44,1	160,3
CO3-10	9,5	8,8	7,4	0,0	11,9	6,1	6,5	4,6	13,0	8,1	6,2	12,3	35,6	120,5
CO3-13	12,75	7,4	7,7	0,0	11,7	5,0	6,3	4,5	13,3	8,5	6,6	13,0	36,8	120,7
CO3-19	21,75	6,8	8,4	0,0	12,7	4,8	6,9	5,0	13,5	8,6	7,7	13,7	42,0	130,2
CO3-22	26,25	8,1	7,7	0,0	12,1	6,8	6,8	5,6	15,6	9,2	8,4	13,7	46,6	140,5
CO3-25	32	5,8	6,6	0,0	10,5	4,9	6,5	3,3	6,1	8,4	5,9	11,6	33,7	103,4
CO3-31	44	4,7	9,1	0,0	10,9	6,6	6,8	4,5	7,7	10,9	6,8	15,2	31,6	114,8
CO3-35	52	5,7	4,2	0,0	19,7	8,8	4,1	1,1	5,6	1,8	1,3	0,0	0,0	52,4
CO3-39	60	8,8	4,0	0,0	10,9	3,6	4,4	0,9	3,1	2,5	0,0	0,0	0,0	38,3
CO3-47	76	6,9	0,0	0,0	8,9	0,0	4,4	0,6	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	23,3
CO3-55	92	7,4	0,0	0,0	14,2	0,0	4,2	1,2	7,5	0,0	0,0	3,5	0,0	38,0
CO3-62	106	5,0	0,0	0,0	9,8	0,0	4,2	0,5	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	21,3

CO4-01	0,5	27,5	20,6	68,5	203,4	26,6	12,9	11,6	24,7	36,4	26,2	43,0	62,2	563,4
CO4-03	2,5	7,3	18,1	16,9	130,6	20,8	8,9	5,8	13,2	18,8	14,6	23,8	36,3	315,1
CO4-05	4,5	15,9	20,2	47,5	183,7	29,3	9,9	6,0	12,6	17,3	14,8	19,8	40,3	417,3
CO4-07	6,5	25,1	25,5	79,9	246,0	51,2	13,0	6,7	15,2	19,1	15,5	24,2	48,8	570,3
CO4-10	9,5	31,8	31,1	119,6	305,1	61,9	16,8	9,7	23,1	33,3	26,9	43,7	67,0	770,1
CO4-13	12,75	38,5	30,0	147,9	355,1	90,2	18,2	9,7	23,8	27,7	20,6	37,6	60,0	859,3
CO4-16	17,25	43,0	34,7	184,1	422,2	89,9	20,9	15,2	51,7	34,5	25,8	46,5	68,7	1037,3
CO4-19	21,75	56,9	35,9	258,4	465,0	128,7	26,2	16,4	50,5	43,1	30,4	58,4	85,2	1255,2
CO4-25	33	58,0	46,3	263,1	461,2	72,8	20,8	13,8	36,3	53,1	37,8	72,0	99,4	1234,6
CO4-28	38	33,9	23,3	220,8	73,7	24,2	11,0	6,8	16,4	21,0	12,4	32,3	62,1	537,9
CO4-31	45	28,3	15,5	111,6	227,5	35,0	9,7	3,0	4,4	6,8	6,7	7,6	23,2	479,3
CO4-39	61	31,2	11,7	117,9	241,2	86,9	13,8	2,7	3,7	3,3	3,2	3,3	0,0	518,9
CO4-47	77	34,9	11,1	147,3	299,1	44,7	7,0	1,5	1,8	3,2	2,6	3,4	0,0	556,6
CO4-55	93	40,4	12,3	190,1	290,8	111,5	15,8	3,1	3,5	3,1	2,4	3,6	0,0	676,7
CO5-01	0,5	30,4	0,0	51,5	328,3	32,1	9,2	2,0	3,5	5,4	4,7	6,0	0,0	473,1
CO5-03	2,5	34,3	0,0	73,2	368,0	43,5	10,5	2,7	4,6	5,0	4,5	6,1	0,0	552,5
CO5-05	4,5	34,8	0,0	88,9	353,3	55,1	11,9	3,3	5,6	5,8	5,0	6,7	0,0	570,5
CO5-07	6,5	47,9	10,9	163,3	500,4	82,2	16,3	4,7	7,4	7,8	6,5	9,4	25,4	882,3
CO5-10	9,5	49,6	9,2	163,0	541,5	85,0	15,1	3,7	6,5	7,0	6,5	8,6	0,0	895,9
CO5-13	12,5	64,0	8,3	247,9	585,5	122,4	20,9	5,6	11,8	6,8	6,9	9,0	26,6	1115,8
CO5-22	22,25	53,2	7,8	182,2	451,0	86,1	15,9	4,3	8,1	6,7	6,2	9,0	22,2	852,7
CO5-25	26,75	62,6	10,9	226,4	566,3	80,8	17,0	4,0	6,7	7,0	5,7	9,1	23,0	1019,7
CO5-31	38	66,4	11,1	235,5	574,2	103,5	18,1	3,4	5,2	5,6	3,9	6,9	0,0	1033,8
CO5-39	54	26,7	0,0	87,8	374,1	33,4	5,4	1,0	1,8	2,5	1,9	0,0	0,0	534,6
CO5-43	62	31,3	0,0	108,7	323,4	54,7	7,8	1,1	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	528,7
CO5-51	78	39,2	0,0	154,7	406,6	57,3	8,2	1,6	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	670,3
CO5-64	104	37,7	0,0	139,0	335,8	34,9	5,3	1,2	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	556,1

Nap: naftaleno; Acy: acenaftileno; Ace: acenafteno; Flu: fluoreno; Phe: fenantreno Ant: antraceno; Flt: fluoranteno; Pyr: pireno; BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BaP: benzo[a]pireno.

CO3-55	92,00	0,0	0,0	0,0	0,0	5,6	0,0	0,0	5,6
CO3-62	106,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO4-01	0,50	5,8	0,7	10,0	8,3	68,7	16,2	7,0	116,7
CO4-03	2,50	3,0	0,4	5,7	4,7	38,1	9,4	3,7	65,1
CO4-05	4,50	2,8	0,4	6,6	5,0	31,7	10,5	4,2	61,1
CO4-07	6,50	3,1	0,4	7,2	5,6	38,7	12,7	4,7	72,4
CO4-10	9,50	5,3	0,8	10,8	8,3	69,9	17,4	7,1	119,7
CO4-13	12,75	4,4	0,6	9,3	6,8	60,2	15,6	6,3	103,1
CO4-16	17,25	5,5	0,7	11,3	8,3	74,4	17,9	7,2	125,3
CO4-19	21,75	6,9	0,9	14,4	10,7	93,4	22,2	9,4	157,9
CO4-25	33,00	8,5	1,1	14,9	12,3	115,2	25,8	10,5	188,4
CO4-28	38,00	3,4	0,3	6,8	5,0	51,7	16,1	5,8	89,1
CO4-31	45,00	1,1	0,2	3,7	2,6	12,2	6,0	1,8	27,6
CO4-39	61,00	0,5	0,1	1,7	1,4	5,2	0,0	0,8	9,8
CO4-47	77,00	0,5	0,1	1,8	1,4	5,4	0,0	0,8	9,9
CO4-55	93,00	0,5	0,1	1,7	1,3	5,8	0,0	0,8	10,1
CO5-01	0,50	0,9	0,1	2,4	1,4	9,6	0,0	1,3	15,6
CO5-03	2,50	0,8	0,1	2,4	1,5	9,7	0,0	1,4	15,9
CO5-05	4,50	0,9	0,1	2,7	1,8	10,8	0,0	1,4	17,7
CO5-07	6,50	1,2	0,2	3,7	2,4	15,1	6,6	2,1	31,3
CO5-10	9,50	1,1	0,2	3,7	2,5	13,8	0,0	1,9	23,2
CO5-13	12,50	1,1	0,2	4,3	2,7	14,3	6,9	2,2	31,7
CO5-22	22,25	1,1	0,2	4,0	2,6	14,4	5,8	2,1	30,1
CO5-25	26,75	1,1	0,2	3,9	2,3	14,6	6,0	2,0	30,0
CO5-31	38,00	0,9	0,1	2,2	1,6	11,0	0,0	1,2	17,0
CO5-39	54,00	0,4	0,1	1,0	0,9	0,0	0,0	0,5	2,8
CO5-43	62,00	0,0	0,0	1,0	0,7	0,0	0,0	0,4	2,0
CO5-51	78,00	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
CO5-64	104,00	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6

BaA: benzo[a]antraceno; Chr: criseno; BbF: benzo[b]fluoranteno; BkF: benzo[k]fluoranteno; BaP: benzo[a]pireno; DBahA: dibenzo[a,h]antraceno; IndP: indeno[1,2,3-cd]pireno.