



DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) EM ÁGUA, MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E SEDIMENTOS DAS LAGOAS DA REGIÃO DO LITORAL NORTE DO RIO GRANDE DO SUL

Tais F. Silva¹; Henrique M. Anzolin¹; Laura C. Soares¹; Mariana S. Janke¹; Cacinele M. da Rocha²; Juliana de F. Gonçalves²; Maria Luiza C. C. Rosa¹

¹*Instituto de Geociências, Campus do Vale, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

²*Centro de Estudos Costeiros, Limnológicos e Marinhos, Campus Litoral Norte, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

tais.freitas@ufrgs.br

Palavras-Chave: HPAs, contaminação, Estuário Tramandaí

Introdução

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são o grupo de compostos orgânicos lipofílicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, e são amplamente reconhecidos como poluentes orgânicos persistentes. Devido à sua toxicidade, e aos efeitos carcinogênicos e mutagênicos, 16 HPAs são considerados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). A contaminação de ambientes aquáticos por HPAs ocorre por meio de diversas fontes, como processos industriais, escoamento urbano, emissões veiculares e combustão de combustíveis (Lima, 2005; Simoneit, 2002; Silva *et al.*, 2007). Estudos recentes revelam que o número de habitantes, as atividades industriais e o consumo de energia estão fortemente associados à contaminação por HPAs em sedimentos fluviais (Sun *et al.*, 2012). Yunker e colaboradores (2002) apresentaram uma forma de distinção de fontes de contaminação de HPAs através de relações de diagnósticos de HPAs isômeros que permitem distinguir fontes relacionadas ao petróleo ou à combustão. Recentemente, a utilização dessas razões tem sido amplamente utilizada em estudos de contaminação em sedimentos.

Em sistemas aquáticos os HPAs podem estar livremente dissolvidos, associados ao material particulado em suspensão (MPS), e associados aos sedimentos. Devido à sua elevada hidrofobicidade e solubilidade em lipídios, a maioria dos HPAs é adsorvida na superfície de partículas finas e acaba se depositando no sedimento de fundo dos corpos d'água ou se acumulando nos tecidos adiposos dos organismos (Qiu *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2007). A distribuição de HPAs entre estas fases é controlada pela físico-química de cada um dos compostos, tais como solubilidade, pressão de vapor, o coeficiente de sorção, assim como as características de cada fase (Readman *et al.*, 1984; Zhou *et al.*, 1999). Partículas orgânicas e inorgânicas suspensas são vetores importantes para o transporte e a distribuição de contaminantes nos ecossistemas aquáticos.



Este estudo teve como objetivo principal: (1) avaliar a concentração e distribuição de HPAs no ambiente aquático das lagoas da região do Litoral Norte do Rio Grande do Sul, com pontos localizados no Estuário Tramandaí-Armazém e a montante do sistema; (2) Avaliar a toxicidade potencial e o risco ecológico dos HPAs utilizando as referências sobre quantidade equivalente tóxica; (3) e identificar as possíveis fontes de contaminação. Para atingir esses objetivos os HPAs prioritários foram medidos em amostras de água, material particulado em suspensão (MPS) e sedimento em cinco pontos de amostragem na área estudada. O estudo sobre a separação nas três fases (água, MPS e sedimento) foi realizado para uma melhor compreensão dos processos geoquímicos envolvidos no fracionamento desses compostos no sistema.

Os 16 HPAs considerados pela USEPA, foram analisados: naftaleno (Naf), acenafteno (Acft), acenaftileno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pi), benzo[a]pireno (BaP), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[ghi]perileno (BghiP). Para avaliação do nível de contaminação no sedimento e material particulado foram utilizados os indicadores de avaliação: concentração de efeito limiar (*Threshold Effect Concentration* - TEC), concentração de efeito provável (*Probably Effect Concentration* - PEC) de cada HPA analisado e Fator Toxicidade Equivalente (*Toxic Equivalency Factors* – TEF) (Baldwin *et al.*, 2020; Weinstein *et al.*, 2010).

Material e Métodos

As amostras foram coletadas em 5 pontos nos ecossistemas relativos ao Estuário Tramandaí e suas afluentes em janeiro de 2026 (Fig. 1): 1) canal a montante do Lagoa do Passo; 2) canal do Rio Tramandaí, pouco antes da Laguna de Tramandaí; 3) Canal do Camarão, ligação entre a Lagoa das Custódias e Laguna do Armazém; 4) Canal do Relógio, já na chegada da Lagoa das Custódias; 5) Laguna de Tramandaí, nas proximidades da Ponte Giuseppe Garibaldi, área de divisa entre os municípios de Tramandaí e Imbé.

As amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de draga de Eckmann, acondicionadas em recipientes de alumínio, congeladas e liofilizadas. As amostras de água foram coletadas com auxílio uma garrafa de Van Dorn, reservadas em garrafas de vidro âmbar e refrigeradas. Posteriormente, filtradas em membrana de filtro com tamanho de poro de 0,45 µm para remoção das partículas em suspensão (MPS) e mantida sob refrigeração a 4 °C até extração.

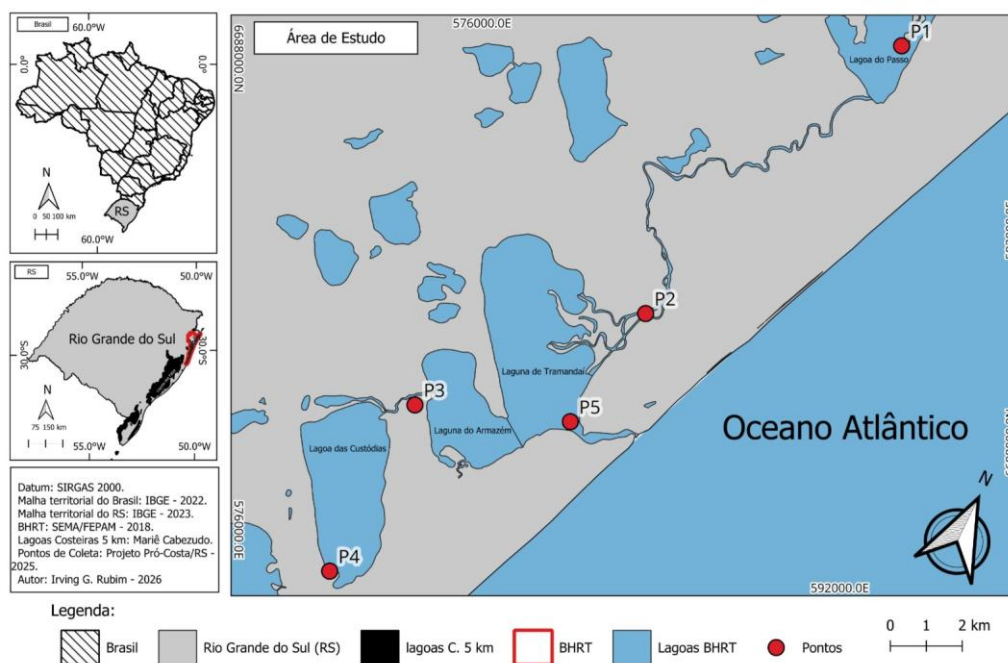


Figura 1. Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem.

Os HPAs foram extraídos do sedimento seco e do MPS em extrator automático Soxtech com diclorometano/metanol (9:1, v/v). Os extratos foram concentrados e fracionados por cromatografia líquida em coluna com sílica-gel ativada. A coluna foi eluída com 20 mL de hexano para remoção dos hidrocarbonetos saturados e 20 mL de hexano/diclorometano (1:1) para remoção dos HPAs. Todos os extratos foram concentrados, adicionado padrão interno (pireno-d10) e avolumados com diclorometano e analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

As amostras de água (500 mL), foram extraídas por extração em fase sólida, utilizando cartucho C18 Bond Elut (Agilent). Pireno-d10 foi adicionado em cada amostra de água antes da extração. Os cartuchos foram primeiramente condicionados com 10 mL de acetato de etila, 10 mL de diclorometano e 10 mL de água Milli-Q. Após extração das amostras, os cartuchos foram secos sob vácuo, e feita a eluição dos compostos com de acetato de etila e diclorometano. O extrato foi seco em coluna de NaSO₄ e concentrado sob fluxo de N₂ até volume final de 1 mL e analisados por CG/EM.

A identificação e quantificação dos HPAs foi realizada usando um cromatógrafo a gás Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), modelo 7890A, acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo 5975 MDS. Hélio (He) foi usado como gás de arraste a uma taxa de fluxo constante de 1,2 mL.min⁻¹. Foi empregada uma coluna capilar Agilent Technologies (EUA) DB-5MS (5% fenil, 95% silicone metílico, 30 m × 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 µm). A temperatura do injetor foi de 290 °C. As análises foram realizadas no



modo monitoramento seletivo de íons com um tempo de aquisição de 50 Ms. O forno foi programado para iniciar em 40 °C até 300 °C (6 °C/min) e permanecer em temperatura final por 15 min. Para quantificação foram feitas curvas de calibração com padrões da mistura dos 16 compostos adicionados com padrão interno (pireno-d10).

Resultados e Discussão

A concentração total de HPAs nos sedimentos estão na faixa de 11,6 – 34,3 ng.g⁻¹ para as amostras de sedimento, 2291,7 – 40876,5 ng.g⁻¹ no material particulado e entre 87 – 888,9 ng.L⁻¹ para as amostras de água (Tabela 1, Fig. 2). Foi observado que as maiores concentrações estão associadas ao material em suspensão em todos os pontos amostrados, com maior concentração no ponto 4 com valor de 40876,5 ng.g⁻¹. Esse dado corrobora com que é encontrado na literatura onde é visto que o material particulado em suspensão (MPS) geralmente contém maior concentração de HPAs do que a fase aquosa, pois os HPAs adsorvem-se fortemente às partículas (Oyo-Ita *et al.*, 2021; Patrolecco *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2016). Devido à sua baixa solubilidade em água e forte natureza hidrofóbica, esses contaminantes tendem a se associar ao material particulado no ambiente aquático, tendo os sedimentos subjacentes como seu destino final. Além disso, o ponto 4 apresenta característica de receber efeitos da cunha salina, sendo que está sobre influência de salinidade permanentemente como demonstram o monitoramento atual e também dados pretéritos. Possivelmente, esta condição dê características de acúmulo de tais contaminantes já que provoca elevação de valores de pH e favorece a floculação e precipitação de componentes dissolvidos (Li *et al.*, 2016).

Nas amostras de água a maior concentração de HPAs foi no ponto 3, numa relação inversa ao observado no MPS. O referido local de coleta possui grande circulação de água, o que pode dificultar a floculação e deposição no sedimento, ainda que esteja sob influência da salinidade. O ponto 3 também se caracteriza por área com intensa ocupação urbana, despejo de efluentes e trânsito de veículo terrestres e náuticos nas imediações, que potencialmente drenam resíduos de combustíveis e óleos.

Nas amostras de sedimento todos os pontos amostrados possuem baixo nível de concentração, com valor mais elevado no ponto 3. De acordo com a literatura, nos corpos d'água o sedimento pode atuar como um compartimento de armazenamento transitório para HPAs e, sob condições hidrodinâmicas específicas ou na presença de bioturbação, esses compostos podem ser ressuspensos ou redissolvidos e voltar a ser biodisponíveis (Katayama *et al.*, 2010).

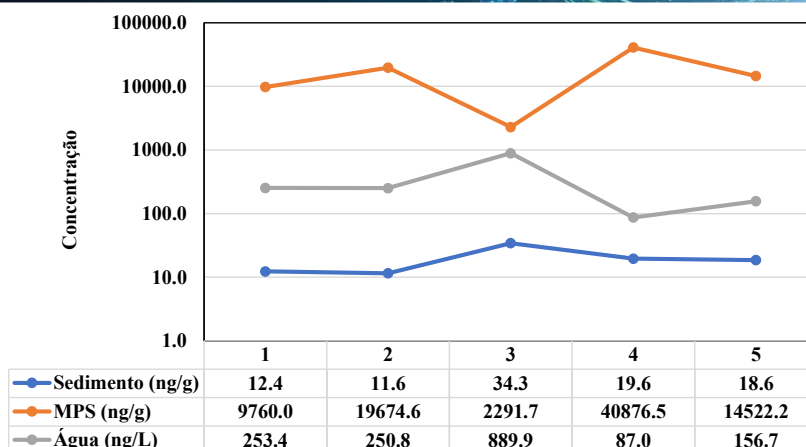


Figura 2. Variação da concentração total de HPAs nos pontos amostrados.

Em relação aos HPAs individuais, nas amostras de água não foram identificados compostos com 5 ou mais anéis, predominando os compostos de baixa massa molecular, de 2 a 4 anéis aromáticos (LMW) (Fig. 3A). Já nas amostras de sedimento e material particulado há predominância de compostos de mais alta massa molecular (HMW) (Figura 3B e 3C). Criseno (Cri) foi o composto predominante nas amostras de sedimento e material em suspensão nos pontos amostrados, com exceção do ponto 3 em que houve predomínio de BbF na amostra de sedimento (Fig. 3B), e o ponto 5 com predominância de BaA no material em suspensão (Fig. 3C).

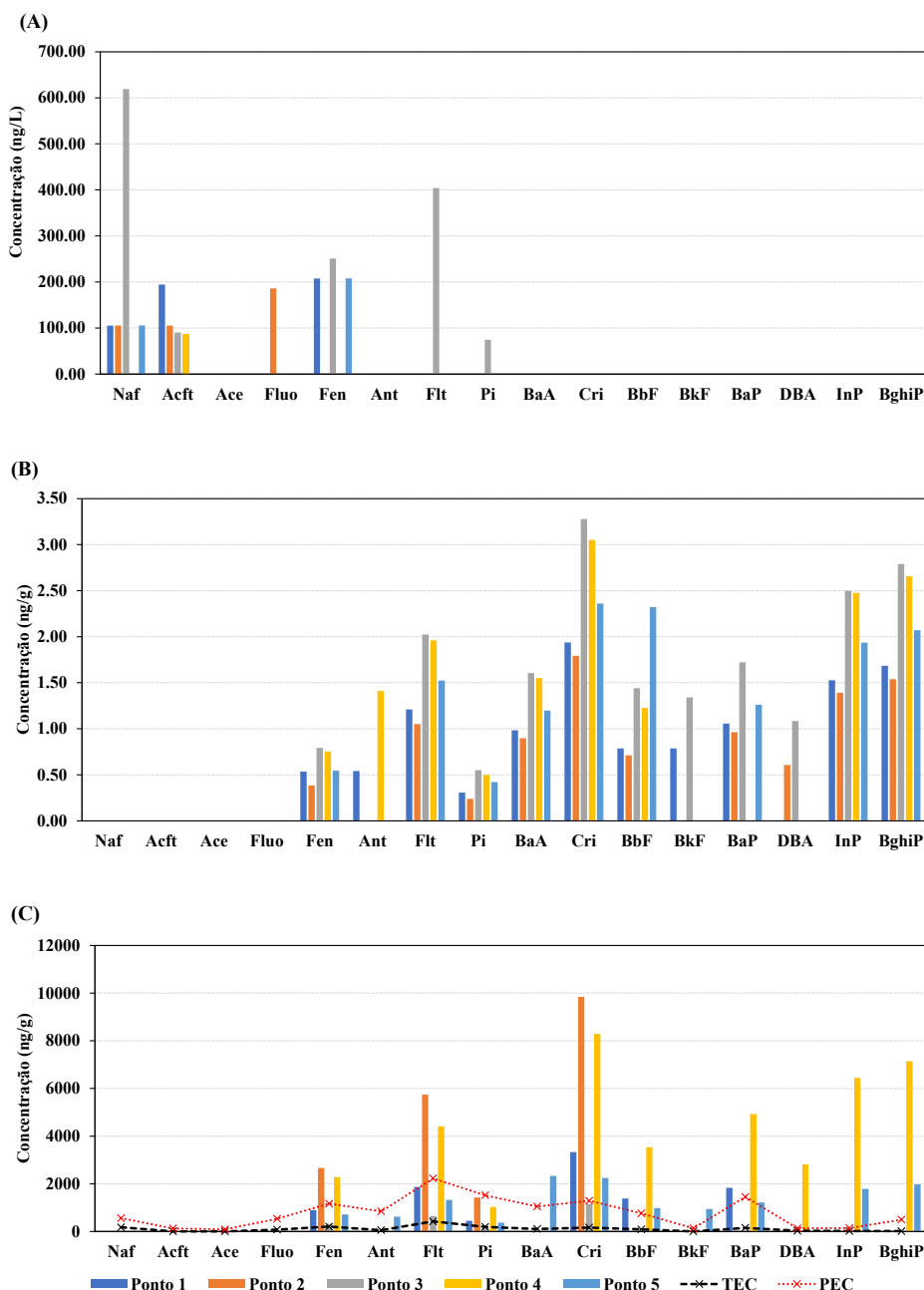


Figura 3. Concentração dos HPAs nos pontos coletados, (A) amostras de água; (B) amostras de sedimento material particulado em suspensão; (C) material particulado em suspensão. TEC: *threshold effect concentration*; PEC: *probable effect concentration*.

Para a identificação das possíveis fontes de HPAs, foram utilizadas as razões LMW/HMW, Flt/(Flt+Pi), BaA/(BaA + Cri), Ant/(Ant + Fen) e InP/(InP + BghiP) (Tabela 1). Essas razões são amplamente utilizadas, pois devido às características termodinâmicas dos compostos ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e estabilidade térmica



(Tobiszewski *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2005; Stogiannidis *et al.*, 2014). Geralmente são utilizadas para separação de fontes petrogênicas e pirolíticas e, em alguns casos, pode ser feita a distinção entre contaminação por queima de combustíveis fósseis proveniente de tráfego, carvão, madeira ou biomassa. Foi observado que tanto as amostras de sedimento quanto de material em suspensão apresentam uma razão < 1 para a relação entre LMW/HMW indicando uma fonte pirolítica de contaminação. Para as amostras de água não foi possível o cálculo dessa razão nos pontos 1, 2, 4 e 5 pois a concentração dos HMW, estão abaixo do limite de detecção, porém no ponto 3, onde foi detectada a presença de Pi e Flt, a relação LMW/HLM apresenta valor de 2,72 característico de contaminação petrogênica. Há de se registrar que a região onde se desenvolve este trabalho sobre influência de longa data de vazamentos advindos das estruturas de carregamento/descarregamento de petróleo e derivados do Terminal Marítimo da Almirante Soares Dutra da TRANSPETRO. São inúmeros os registros de vazamentos e boa parte deles apresentou pluma que alcançou a região costeira e estuarino adjacente.

Em relação às outras razões analisadas, os valores obtidos para as relações descritas na Tabela 1, observou-se predomínio de fontes pirogênicas em relação a fonte petrogênica de HPAs. De acordo com a literatura, a razão benzo(a)antraceno e criseno BaA/(BaA+Cri) com valores inferiores a 0,20 indicam HPAs de fontes petrolífica, enquanto valores superiores a 0,40 indicam fontes de combustão de petróleo e biomassa. Já para valores intermediários, não há distinção bem definida da fonte (Yunker *et al.*, 2002). Para a razão indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (InP/ InP+BghiP), os valores inferiores a 0,40 são indicativos de fontes petrogênicas, enquanto valores superiores a 0,50 correspondem a processos de queima de combustíveis fósseis líquidos e, valores acima de 0,70 envolvem combustão de biomassa (Yunker *et al.*, 2002); já a razão BaA/(BaA+Cri) quando apresenta valores $< 0,2$, $0,2-0,35$, $> 0,35$ é indicativa de fonte petrogênica, misturas e combustão, respectivamente.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes nos sedimentos podem representar um risco para a comunidade bentônica, e neste caso foi avaliado o potencial de risco ecológico da presença desses HPAs nas amostras analisadas. Numerosas diretrizes de qualidade de sedimentos para a proteção da vida bentônica estão disponíveis na literatura para avaliar o risco de HPAs individuais e misturas de HPAs nos sedimentos. Neste trabalho foram utilizados os parâmetros concentração de efeito limiar (TEC), concentração de efeito provável (PEC) e fator de equivalência de toxicidade (TEF). Os fatores TEF dos PAHs individuais e a toxicidade equivalente total do BaP (TEQBaP) (Tabela 1) foram calculados como: $TEQBaP = \sum C_i \times TEF_i$ (C_i é a concentração do HPA ($ng.g^{-1}$) e TEF_i é o fator de toxicidade equivalente (TEF) do HPA, de acordo com Nisbet e LaGoy (1992). Os fatores de TEC e PEC foram utilizados para avaliação do sedimento e material particulado, uma vez que este parâmetro não é aplicado para amostras de água. Foi observado que para todas as amostras de sedimento, as concentrações de HPAs estão abaixo dos valores de referência de TEC e PEC (Fig. 3B). Porém, no material particulado em suspensão alguns compostos estão acima dos valores de referência de provável efeito de toxicidade (PEC, Fig. 3C)): Cri e BaP no ponto 1; Fen, Flt e Cri no ponto 2; Fen, Flt,

Cri, BbF, BaP, DBA, InP, BghiP no ponto 4; e BaA, BbF, BkF, InP e BghiP no ponto 5. Na avaliação de TEQ foi observado que os pontos 1,4 e 5 apresentam os valores mais elevados ($> 1000 \text{ ng.g}^{-1}$).

Tabela 1. Concentração total de HPAs e cálculo das relações entre os compostos para determinação de fonte nos pontos amostrados.

	Sedimento				
	P1	P2	P3	P4	P5
THPAs (ng.g^{-1})	12,36	11,57	34,32	19,58	18,63
LMW/HMW	0,10	0,04	0,03	0,16	0,04
Flt/(Flt+Pi)	0,80	0,81	0,79	0,80	0,78
BaA/(BaA + Cri)	0,48	0,47	0,47	0,48	0,48
Ant/(Ant + Fen)	0,50	-	-	0,65	-
InP/(InP + BghiP)	0,48	0,47	0,47	0,48	0,48
TEQBaP	1,51	1,90	3,56	0,60	1,85
	MPS				
THPAs (ng.g^{-1})	9760,00	19674,57	2291,73	40876,51	14522,16
LMW/HMW	0,10	0,16	0,17	0,06	0,10
Flt/(Flt+Pi)	0,81	0,80	0,81	0,81	0,78
BaA/(BaA + Chr)	-	-	-	-	0,86
InP/(InP + BghiP)	-	-	-	0,47	0,48
TEQBaP	2011,26	108,27	12,69	8903,01	1870,8,
	Água				
THPAs (ng.L^{-1})	253,36	250,83	889,94	87,00	156,69
LMW/HMW	-	-	2,72	-	-
Flt/(Flt+Pi)	-	-	0,84	-	-
TEQBaP	0,51	0,40	1,44	0,09	0,31

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a distribuição dos HPAs entre as diferentes matrizes ambientais pode estar influenciada pelas propriedades físico-químicas desses compostos, com predomínio da sua associação ao material particulado em suspensão (MPS), que apresentou as maiores concentrações em todos os pontos amostrados. As concentrações mais baixas de HPAs foram verificadas nas amostras de sedimentos, com valores inferiores aos limites de TEC e PEC, indicando baixa probabilidade de efeitos adversos a organismos bentônicos. As razões utilizadas para avaliação das fontes de HPAs indicam uma predominância de fontes pirolíticas de contaminação nas amostras de sedimento e MPS, associadas principalmente a processos de combustão, enquanto a fase dissolvida da água



apresentou indícios pontuais de contribuição petrogênica. A avaliação ecotoxicológica revelou que, embora os sedimentos apresentem baixo risco ecológico, o MPS concentra compostos com potencial tóxico, incluindo concentrações acima dos valores de PEC para alguns HPAs e elevados valores de TEQBaP em determinados pontos. Esses resultados destacam a importância da avaliação integrada da água, do material particulado em suspensão e do sedimento, demonstrando que o MPS constitui um compartimento-chave para o transporte, acúmulo e potencial biodisponibilidade de HPAs em ambientes aquáticos, devendo ser considerado em programas de monitoramento e avaliação de risco ambiental nas lagoas da região do Litoral Norte do Rio Grande do Sul.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto Serviço Integrado de Proteção à Linha de Costa do RS (PróCostaRS), financiado pela FAPERGS (TO nº 24/2551-0002126-4), pelo suporte ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- Baldwin, A.; Corsi, S.; Oliver, S.; Lenaker, P. L.; Nott, M.; Mills, M.; Norris, G.; Paatero, P., Primary Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Streambed Sediment in Great Lakes Tributaries Using Multiple Lines of Evidence. **Environmental Toxicology and Chemistry** 39, 1392 – 1408, 2020.
- Katayama, A, *et al.*, (2010), Bioavailability of Xenobiotics in the Soil Environment, In: Whitacre, D, (eds) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, vol 203, Springer, New York, NY.
- Li, R.; Feng, C.; Wang, D.; Li, B.; Hu, L.; Shen, Z, Role of salinity in the multiphase redistribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment suspension. **Environmental Earth Science** 75(116), 2016.
- Lima A, L.; Farrington, J, W.; Reddy, C, M, Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment-a review, **Environmental Forensics** 6, 109–31, 2005.
- Men, B.; He, M.; Tan, L.; Lin, C.; Quan, X, Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China), **Marine Pollution Bulletin** 58(6), 818-26, 2009.
- Oyo-Ita, I.; Nkom, P, Y.; Ugim, S, U.; Bassey, F.; Oyo-Ita, O, Seasonal Changes of PAHs in Water and Suspended Particulate Matter from Cross River Estuary, SE Nigeria in Response to Human-Induced Activity and Hydrological Cycle, **Polycyclic Aromatic Compounds** 42, 5456 - 5473, 2021.
- Patrolecco, L.; Ademollo, N.; Capri, S.; Pagnotta, R.; Polesello, S, Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy), **Chemosphere**, 81(11), 1386-92, 2010.
- Qiu, Y, W.; Zhang, G.; Liu, G, Q.; Guo, L, L.; Li, X, D.; Wai, O, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China, **Estuarine Coastal and Shelf Science** 83, 60 - 66, 2009.
- Silva, T.; Azevedo, D.; Neto, F, A, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, **Journal of the Brazilian Chemical Society** 18, 628-637, 2007.
- Simoneit, B, R, T, Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, **Applied Geochemistry** 17, 129–162, 2002.
- Stogiannidis, E.; Laane, R, Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities, **Reviews of environmental Contamination and Toxicology**, 234, 49-133, 2014.



Sun, J, L.; Ni, H, G.; Zeng, H, Ecological risk assessment of parent and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river in south China, **Environmental Toxicology Chemistry** 31, 1867–1873, 2012.

Tobiszewski, M.; Namieśnik, J, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, **Environmental Pollution** 162, 110-9, 2012.

Wang, C.; Zou, X.; Zhao, Y.; Li, B.; Song, Q.; Li, Y.; Yu, W, Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water and suspended sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River, China, **Environmental Science and Pollution Research** 23, 17158-17170, 2016.

Wang, J, Z.; Guan, Y, F.; Ni, H, G.; Luo, X, L.; Zeng, E, Y, Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta (China): concentrations, fluxes, and fate, **Environmental Science and Technology** 41, 5614–5619, 2007.

Weinstein, J., Crawford, K., Garner, T.R., Flemming, A., J.; Screening-level ecological and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater detention pond sediments of Coastal South Carolina, USA. **Journal of Hazardous Materials** 178(1-3), 906-16, 2010.

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** 33, 489–515, 2002.

Zhang, X, -L.; Tao, S.; Liu, W.; Yang, Y.; Zuo, Q.; Liu, S, Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach, **Environmental Science & Technology**, 39(23), 9109-14, 2005.