

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

ROXANNY HELEN DE ARRUDA SANTOS

**ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO
GOIANA (PE/PB-BRASIL)**

**RECIFE
2017**

ROXANNY HELEN DE ARRUDA SANTOS

ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO
RIO GOIANA (PE/PB-BRASIL)

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Oceanografia pela Universidade Federal de
Pernambuco.

Área de concentração: Oceanografia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliete Zanardi-Lamardo

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

S237o	Santos, Roxanny Helen de Arruda. Origem e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas águas e sedimentos do estuário do Rio Goiana (PE/PB-Brasil). / Roxanny Helen de Arruda - 2017. 83 folhas. Il.; Tabs.; e Abr. e Sigl. Orientadora: Prof^a. Dr^a Eliete Zanardi-Lamardo. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2017. Inclui Referências e Anexos. 1. Oceanografia. 2. Contaminação. 3. Fluorescência. 4. GC-MS. 5. Zona de turbidez máxima. I. Zanardi-Lamardo, Eliete(Orientadora). II. Título. UFPE 551.46 CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 185
-------	---

ROXANNY HELEN DE ARRUDA SANTOS

**ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO
RIO GOIANA (PE/PB-BRASIL)**

Dissertação apresentada ao Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Oceanografia.

Aprovada em: 30 de Março de 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Eliete Zanardi-Lamardo (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof. Dr. Roberto Lima Barcellos (Titular interno)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Profa. Dra. Juliana Leonel (Titular externo)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

*Aos meus pais e irmãos,
por todo amor, apoio e incentivo
dedicados a mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais essa realização, por sempre guiar e iluminar meus caminhos, por me dar forças nos momentos difíceis e por colocar pessoas tão especiais na minha vida.

A minha querida orientadora Eliete Zanardi-Lamardo, pela qual tenho uma admiração e carinho enorme, e que me fez crescer bastante como pessoa e profissional. Agradeço por toda dedicação, amizade, apoio, paciência, conselhos e ensinamentos desde a graduação até o presente trabalho. Obrigada por cruzar a minha vida e por sempre acreditar em mim!

Ao professor Carlos Augusto França Schettini, pela ajuda nas coletas de água, participação e colaboração no artigo que foi desenvolvido neste trabalho.

Ao professor Gilvan Takeshi Yogui, pelo auxílio nas coletas de sedimento, por sempre estar disposto a ajudar e pelos conhecimentos compartilhados na elaboração deste trabalho.

Ao professor Paulo Carvalho, por abrir seu laboratório de forma tão generosa, permitindo a utilização de equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

A minha adorável equipe do OrganoMar! Obrigada Gabi, Gabriel, Nicole e Jéssica por todo auxílio, incentivo e companheirismo. Em especial, ao querido Bruno, mais conhecido como “Doctor”, pela contribuição na parte estatística desse trabalho, pelo apoio e por sempre estar disposto a ajudar todos àqueles que o procuram. A minha eterna Co-orientadora Daniele Maciel, também por ter me ajudado na parte estatística do presente trabalho, por todas as palavras de conforto, pelo carinho, amizade, incentivo e pela força nos momentos que mais precisei. Dani, na nossa caminhada pela vida conhecemos pessoas todos os dias, a maioria simplesmente encontramos por acaso, mas algumas são enviadas por Deus até nós, e se tornam pessoas especiais, cujo vínculo não conseguimos explicar, e você com certeza é uma dessas pessoas na minha vida. Obrigada por tudo! As minhas amigas lindas que conquistei ao longo dessa jornada Amandinha e Carol, agradeço por toda ajuda, apoio, companhia, conselhos, viagens, risadas, pelos momentos de desespero compartilhados, enfim, por todos os momentos que vivemos e que sabemos que não foram fáceis, mas que sem a ajuda de vocês seriam menos ainda. Amizade que com certeza vai além do laboratório.

As minhas egressas lindas Débora Bezerra (Debinha), Dani Miranda, Jéssica Resende (Jequinha) e Josi que, mesmo não estando mais no convívio diário do laboratório,

sempre dão um jeitinho de estarem presentes, obrigada pelo carinho e apoio de sempre. Vocês tem um lugarzinho especial no meu coração!

As minhas amigas de infância Daniele Mayara, Vilmaria, Karina e Renata que me acompanham desde sempre, agradeço pela amizade, carinho, incentivo, conselhos, risadas, pelos momentos de descontração e por sempre estarem presentes nos momentos mais importantes da minha vida. É muito bom ver que os anos se passaram e que muitas coisas mudaram, mas que nossa amizade continua igual, e assim permanecerá. AMO VOCÊS!

As amigas que fiz durante a minha graduação, que mesmo com a distância e os rumos diferentes que tomamos, se fazem sempre presentes de alguma forma. Agradeço a Lays, Ana Paula Carneiro, Renata, Isabel, Evelyn, Vanessa, Anielise, Ana Paula França, Aline, Stherfane e Patrícia Brandão por todo incentivo, amizade, carinho e por vibrar comigo cada uma das minhas conquistas.

Aos meus pais, Edinaldo José dos Santos e Ana Lúcia da Silva Arruda Santos, pois se hoje cheguei até aqui foi graças a eles. Obrigada por toda dedicação, amor incondicional, apoio em todas as minhas escolhas e por sempre estarem do meu lado me mostrando que sou capaz de realizar os meus sonhos.

Aos meus irmãos, Polyanna e Wilker, por toda parceria, carinho e incentivo.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram e torceram por mim, vibrando com cada uma das conquistas alcançadas.

Ao meu noivo Emerson Barbosa, por sempre me incentivar a correr atrás dos meus sonhos, pelas palavras de apoio, por entender os momentos que eu estava ausente, pela amizade e por todo amor dedicado a mim.

A toda equipe do Departamento de Oceanografia da UFPE que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, sempre muito solícitos.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço também a todos que não foram aqui citados, mas que contribuíram de alguma forma para a concretização deste projeto, pois jamais seria possível atingir tal resultado caminhando sozinha.

“Nunca deixe que lhe digam
que não vale a pena acreditar
no sonho que se tem...”

Renato Russo

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos de grande relevância ambiental, pois apresentam características mutagênicas e carcinogênicas, mesmo em concentrações muito baixas. O Estuário do Rio Goiana (PE/PB) é considerado um ambiente ainda preservado, mas está ameaçado pela ocupação urbana, agroindústria canavieira e pelas atividades de carcinicultura. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a concentração, origem e distribuição espacial dos HPAs nas águas e sedimentos desse ambiente estuarino, associando com a hidrodinâmica local. Perfis longitudinais foram realizados na preamar e baixamar investigando a salinidade, turbidez e clorofila. Os resultados foram similares, nos dois regimes de marés. Uma zona de turbidez máxima (ZTM) foi identificada aproximadamente à 21 km da foz. As concentrações de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDDs) na água foram determinadas por espectrofluorescência, e variaram entre $0,20 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,51 \pm 0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes de óleo Carmópolis, e entre $0,10 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,26 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes de Criseno. As concentrações de HPDDs foram associadas ao material particulado em suspensão (MPS), resultando num acúmulo na ZTM. As concentrações de HPAs no sedimento foram determinadas através de um sistema de cromatografia gasosa acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS), e variaram entre $<0,06$ e 156 ng g^{-1} , classificando o Estuário do Rio Goiana como pouco contaminado. Os HPAs nos sedimentos foram correlacionados positivamente com a matéria orgânica e fração de finos e são oriundos predominantemente de fontes pirolíticas. A análise da qualidade do sedimento sugere baixa probabilidade da biota sofrer efeitos adversos. Entretanto, é necessário que seja feito um monitoramento contínuo na área, visando controlar as vias de entrada e garantindo a conservação desse sistema estuarino de grande importância econômica, ecológica e social.

Palavras-chave: Contaminação. Fluorescência. GC-MS. Zona de turbidez máxima.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are compounds of great environmental relevance. They are potentially mutagenic and carcinogenic, even in very low concentration. The Goiana River Estuary (PE / PB) is still considered a well preserved environment, but may be under threaten by urban occupation, sugar cane agro industry and shrimp farming activities. The objective of the present work was to evaluate the concentration, origin and spatial distribution of HPAs in water and sediment of this estuarine environment, correlating to local hydrodynamics. Longitudinal profiles were performed during high and low tides investigating salinity, turbidity and chlorophyll. Results were similar in both tidal regimes. An estuarine turbidity maximum (ETM) was identified approximately 21 km upstream. Dissolved and/or dispersed petroleum hydrocarbons (HPDDs) in water were determined by spectrofluorescence, ranging from $0.20 \pm 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ to $0.51 \pm 0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ oil Carmópolis equivalents, and between $0.10 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.26 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ chrysene equivalents. HPDDs were associated with suspended particulate matter (SPM), resulting in accumulation at ETM. PAHs in the sediment were determined using a gas chromatography system coupled to a mass spectrometry (GC / MS) detector, ranging from <0.06 to 156 ng g^{-1} . This range classify the Goiana River estuary as low contaminated. PAHs in sediments were positively correlated with organic matter and fine fraction, and are predominantly derived from pyrolytic sources. Analysis of sediment quality suggests a low probability of adverse effects on biota. However, it is necessary to have continuous monitoring in the area, to control the input routes and to ensure the preservation of this estuarine system of great economic, ecological and social importance.

Keywords: Contamination. Fluorescence. GC-MS. Estuarine turbidity maxima.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Introdução

- Figura 1.** Processos físicos, químicos e biológicos dos hidrocarbonetos no ambiente marinho. Fonte: MARTINS, 2005. 22
- Figura 2.** Estrutura molecular dos 16 HPAs parentais prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA). Fonte: Autoria própria 23
- Figura 3.** Localização do Estuário do Rio Goiana e os rios que o formam: Capibaribe-Mirim e Tracunhaém. Fonte: adaptado de DANTAS et al., 2010. 29
- Figura 4.** Principais empreendimentos e povoados presentes no sistema estuarino do Rio Goiana. Fonte: MIRANDA, 2016 30

Manuscrito

- Figure 1.** Geographical setting of the Goiana estuary (northeastern Brazil), and location of water (W1-W10) and sediment (S1-S12) sampling sites 36
- Figure 2.** Average salinity (psu), turbidity (NTU), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs, expressed in Carmópolis oil eq.) along the Goiana estuary (northeastern Brazil) in December 14, 2015. Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km). Error bars denote standard deviation (SD). Red line refers to high tide and Black line to low tide. 42
- Figure 3.** Flemming ternary diagram (Flemming, 2000) showing grain size distribution in sediment samples collected at Goiana estuary, northeastern Brazil. 43
- Figure 4.** Concentration of total PAHs (ng g^{-1} dry weight) in sediments from Goiana estuary, northeastern Brazil. The dashed line denotes the limit between low and moderate contamination according to Baumard et al. (1998). 49
- Figure 5.** Cross plots for the ratios of (A) IP/IP+BghiP to Fl/Fl+Py, (B) An/An+Ph to Fl/Fl+Py and (C) BaA/BaA+Chry to Fl/Fl+Py in sediments of Goiana estuary, northeastern Brazil. 52
- Figure 6.** Cross plot of the ratios benz[a]anthracene to benzo[a]perylene (BaA/BaP) and benzo[ghi]perylene to indeno[1,2,3-cd]pyrene (BghiP/IP) in sediments of Goiana estuary, northeastern Brazil. Ratio BaA/BaP (≈ 0.5 = Combustion gasoline; ≈ 1.1 = Combustion diesel). Ratio BghiP/IP (≈ 3.5 = Combustion gasoline; ≈ 1.1 = Combustion diesel). 53

Anexo

Figura 1. Pontos de coleta de água no estuário do Rio Goiana (PE/PB), em 14 de dezembro de 2015. Fonte: Google Earth..... 78

Figura 2. Pontos de coleta de sedimentos no estuário do Rio Goiana (PE/PB), em 16 de dezembro de 2015 e 12 de janeiro de 2016. Fonte: Google Earth..... 79

Figura 3. Rampa de temperatura empregada no forno para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Fonte: Autoria própria..... 83

LISTA DE TABELAS

Introdução

Tabela 1. Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs (IARC, 1986)..... 25

Tabela 2. Valores de referência das razões moleculares com suas respectivas indicações de fontes de HPA e os estudos que lhe estabeleceram ou consolidaram. 27

Manuscrito

Table 1. Average concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) and standard deviation (SD) of surface (1 m) dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs) determined at each sampling station along the Goiana estuary during spring low tide (December 14, 2015). Concentrations are expressed as both chrysene and Carmópolis oil equivalents..... 41

Table 2. Organic matter (%), grain size (sand+granule, silt and clay - expressed as %), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs , expressed as ng g^{-1} dry weight) and diagnostic PAHs ratios in sediments collected from Goiana estuary, northeastern Brazil. 44

Table 3. Comparison of total PAH concentration (ng g^{-1}) in surface sediment samples collected from different locations.....49

Supplementary Material (Manuscrito)

Table 1. Average and standard deviation (SD) of water column salinity (psu), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and turbidity (NTU) recorded at each sampling station along the Goiana estuary during spring high tide (December 14, 2015). Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km)..... 65

Table 2. Average and standard deviation (SD) of water column salinity (psu), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and turbidity (NTU) recorded at each sampling station along the Goiana estuary during spring low tide (December 14, 2015). Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km)..... 66

Anexo

Tabela 1. Pontos de amostragem de água com seus respectivos posicionamentos geográficos.....78

Tabela 2. Pontos de amostragem de sedimentos com seus respectivos posicionamentos geográficos.....80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN	Anthracene/Antraceno
APM	Alto Peso Molecular
AHs	Aliphatic Hydrocarbons
BghiP	Benzo[ghi]perylene/ Benzo[g,h,i]Perileno
BPM	Baixo Peso Molecular
BaP	Benzo[a]pyrene/Benzo[a]pireno
BaA	Benzo[a]Antraceno/ Benzo[a]anthracene
CHRY/CRI	Chrysene/Criseno
CTD	Conductivity, Temperature and Depth
DDPHs	Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons
DL	Detection Limit
ENSO	El Niño Southern Oscillation
ETM	Estuarine Turbidity Maximum
FL	Fluoranthene/Fluoranteno
FEN	Fenantreno
GC	Gas Chromatography
HMW	High Molecular Weight
HCs	Hidrocarbonetos
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
HPDDs	Hidrocarbonetos de Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
I	Insuficiente
IP	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
Indcd	Indeno[1,2,3-cd]Pireno

IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IOC	Intergovernmental Oceanographic Commission
L	Limitado
LQ	Limite de Quantificação
LOQ	Limit of Quantitation
OM	Organic Matter
LDM	Limite de Detecção do Método
MM	Massa Molar
MS	Mass Spectrometry
MPA	Marine Protected Area
N	Não Carcinogênico
NC	No Calculable
ND	Not Detected
NIST	National Institute of Standards and Technology
PEL	Probable Effect Level
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCBs	Bifenilas Policloradas
PB	Paraíba
PE	Pernambuco
PIR	Pireno
PY	Pyrene
RCM	Rio Capibaribe-Mirim
RT	Rio Tracunhaém
S	Suficiente
SIM	Selected Ion Monitoring
SPM	Suspended Particulate Matter

SD	Standard Deviation
TEL	Threshold Effect Level
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	18
1.1	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	20
1.2	ASPECTOS E EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS HPAs	23
1.3	IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DOS HPAs	26
1.4	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	28
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVO GERAL	31
2.1.1	Objetivos Específicos	31
3	MANUSCRITO	32
	Introduction	32
	Materials and methods	34
	Study area	34
	Water sampling	35
	Sediment sampling	36
	Chemical analysis	37
	Dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in water	37
	Organic matter and sediment grain size	38
	Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments	38
	Statistical analyses	39
	Results	40
	Water	40
	Sediment	42
	Discussion	45
	Water	45
	Sediment	48
	Conclusion	54
	References	54
	Supplementary Material	65
4	CONCLUSÃO GERAL	67
	REFERÊNCIAS	68

ANEXO I - METODOLOGIA.....	77
Amostragem água	77
Amostragem sedimento	79
Análises Químicas.....	80
<i>Análise de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDDs) em água</i>	<i>80</i>
<i>Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento</i>	<i>81</i>
Granulometria	83
Matéria Orgânica	84

1. INTRODUÇÃO GERAL

A linha costeira do Brasil apresenta mais de 8.500 km de extensão e abriga alguns dos mais produtivos e valorizados habitats do mundo, em que a diversidade é marcada pela transição de ambientes terrestres e marinhos, com interações que lhe concedem um caráter de fragilidade. Por estas razões necessitam de uma atenção especial por parte do poder público, conforme demonstra sua inclusão na Constituição Brasileira como área de patrimônio nacional (MMA, 2015; GONZÁLEZ et al., 2006; CORDEIRO, 2003). Além disso, a região costeira caracteriza-se por ser um local densamente povoado e de elevada atividade antrópica, onde vivem aproximadamente 26,58% da população total do Brasil (IBGE, 2011).

Dentre os ecossistemas costeiros, destacam-se os estuários, que são comumente descritos como corpos d'água parcialmente fechados localizados na interface continente e oceano, e caracterizados por serem ambientes com dinâmica natural bastante intensa, alta produtividade e diversidade biológica (BIANCHI, 2006). Essas áreas apresentam características biológicas únicas, proporcionando abrigo e alimento para diversas espécies aquáticas, inclusive espécies de grande importância econômica, favorecendo as atividades pesqueiras nesses locais. Também são importantes áreas de recreação, onde se desenvolvem atividades esportivas, turísticas, náuticas e de lazer. Além disso, funcionam como pólos de atração para a instalação de cidades e indústrias e funcionamento de portos (QUEIROZ, 2011). Essas características fazem dos ecossistemas estuarinos ambientes suscetíveis a contaminação.

O aporte de contaminantes químicos nos estuários pode ocorrer de forma pontual ou difusa, através de vazamentos, lançamento de efluentes domésticos e industriais, deposição atmosférica, drenagem urbana, entre outros (GONZÁLEZ et al., 2006; POLAKIEWICZ, 2008). Dentre estes contaminantes, destacam-se os hidrocarbonetos (HCs), que vêm sendo alvo de diversos estudos no ambiente aquático devido, principalmente, às suas propriedades tóxicas (MANSUR, 2009). Além disto, estes compostos apresentam uma alta estabilidade química, e sofrem pouca ou nenhuma alteração em determinada escala de tempo, mantendo assim o registro de sua origem. Desta forma, são considerados bons indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, sendo amplamente utilizados como marcadores orgânicos geoquímicos (COLOMBO et al., 1989).

A determinação destes compostos é frequentemente realizada em quatro compartimentos ambientais: ar, água, sedimentos e organismos. A escolha da matriz a ser avaliada depende tanto do tipo de informação que se deseja obter quanto da natureza química do poluente (MANSUR, 2009). Os contaminantes que estão na coluna d'água (dissolvidos, dispersos e/ou associados ao material particulado) se encontram mais biodisponíveis para a fauna e a flora aquática. A avaliação de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDDs) na água tem sido uma importante ferramenta em estudos ambientais no que se refere à contaminação recente em regiões que estão sujeitas a ações antrópicas (ZANARDI et al., 1999a,b; BÍCEGO et al., 2002, NAYAR et al., 2004; BÍCEGO et al., 2009; LEMOS et al., 2014) . A determinação dos HPDDs é feita comumente através o método de fluorescência. Este método é bastante eficiente (gera resultados expressivos mesmo em baixas concentrações), barato (em comparação à outras técnicas analíticas), além de ser uma ferramenta simples que fornece dados sobre a integridade do sistema, apontando os focos de maiores concentrações, que necessitam de investigações futuras mais detalhadas (ZANARDI et al., 1999a,b; DOVAL et al., 2006; BICEGO et al., 2009). No entanto, esse método também oferece algumas desvantagens, como por exemplo, não distinguir fontes de hidrocarbonetos de origens distintas, uma vez que é insensível às diferenças estruturais dos compostos (EHRHARDT; PETRICK, 1989). A fração que é pouco solúvel e/ou hidrofóbica tende a se depositar nos sedimentos e, por esta razão, este compartimento é muitas vezes escolhido como a matriz a ser analisada em estudos de avaliação crônica da contaminação por HCs (BEETON, et al., 1979; HOSTETTLER et al., 1999; POLAKIEWICZ, 2008). Os HPAs, nos sedimentos, são geralmente identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa acoplada à um detector de espectrometria de massas (GC-MS) (LEMOS, 2013; KANZARI et al., 2012; SILVA et al., 2014; MACIEL et al., 2015, TAHIR et al., 2015). Esta técnica tem como vantagem identificar os compostos individuais e, por sua extrema sensibilidade, consegue quantificar concentrações muito baixas, na ordem de ng g^{-1} , com confiabilidade.

O estuário do Rio Goiana, localizado na divisa entre o estado de Pernambuco e Paraíba, no Nordeste brasileiro, é um exemplo de sistema estuarino influenciado pelas atividades antrópicas. Este estuário sofre pressão da indústria cimenteira, carcinicultura, monocultura da cana-de-açúcar e dos despejos de efluentes urbanos (BARCELLOS et al. 2016). No entanto, mesmo com todas essas atividades nos seus arredores, este

sistema ainda apresentam porções significativas de vegetação de mangue (GARLIPP et al., 2010). No entorno desse estuário se encontram um polo farmacoquímico e um polo automotivo, e ainda estão sendo realizados grandes investimentos para implantação de uma área portuária, de um aeroporto e instalação de novas fábricas que, provavelmente, irão causar sérios impactos para tal ecossistema (BRAZIL, 2014).

O presente estudo busca investigar, pela primeira vez, a distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas águas e sedimentos do estuário do Rio Goiana, associando com a hidrodinâmica local. As concentrações dos hidrocarbonetos nesta região provavelmente ainda são menores do que as reportadas para estuários localizados em áreas altamente urbanizadas. Entretanto, a hidrodinâmica local pode estar influenciando na distribuição e transporte desses contaminantes por todo o estuário. Os resultados permitirão avaliar o grau de degradação deste sistema, bem como servirão para estudos de avaliações temporais e de impactos provenientes da instalação dos novos empreendimentos na região.

1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos (HCs) são compostos químicos formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, presentes na natureza como constituintes da matéria orgânica de origem animal e vegetal e, além disto, são os principais componentes dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) (FIGUEIREDO, 1999; YUNKER; MACDONALD, 2003). Os HCs são comumente divididos, de acordo com a sua estrutura química, em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos (BÍCEGO et al, 2008). Estes perfazem 95% da constituição do petróleo, onde 80% são constituídos de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e os 15% restantes por hidrocarbonetos aromáticos (UNEP, 1992).

Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) podem ser saturados, exibindo apenas ligações simples, e são subdivididos em *n*-alcanos (cadeias normais), isoprenóides (cadeias ramificadas) e cicloalcanos (com pelo menos uma cadeia carbônica fechada); ou insaturados, apresentando uma ligação dupla (alcenos) ou tripla (alcinos) entre os átomos de carbono (UNEP, 1992; GLUYAS; SWARBRICK, 2003; BÍCEGO et al., 2008). Os hidrocarbonetos aromáticos têm como principal característica a presença de

um ou mais anéis benzênicos condensados, sendo estes últimos conhecidos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (UNEP, 1992; NRC, 2003).

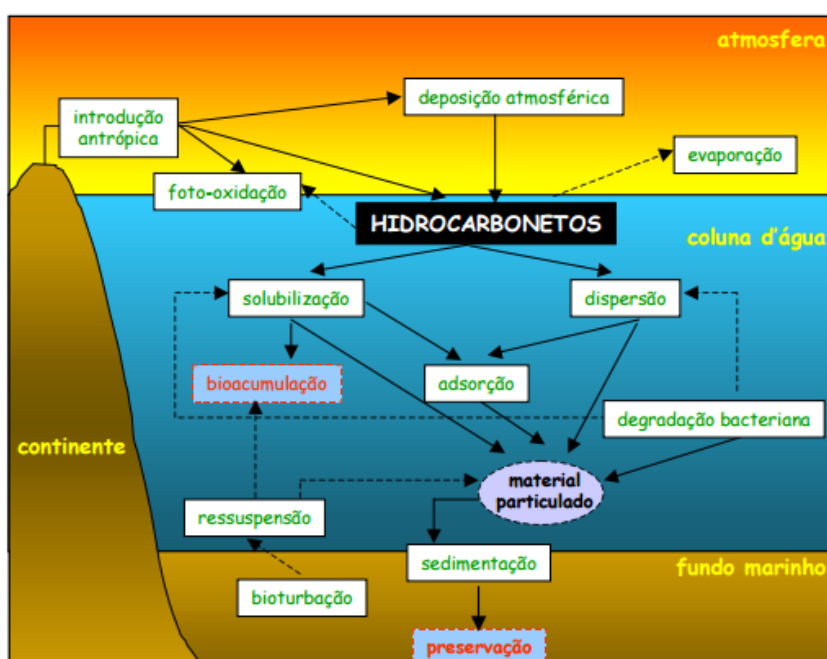
Os HCs são amplamente encontrados no ambiente marinho, e são provenientes de fontes naturais e antrópicas. Dentre as fontes naturais, destacam-se as atividades magmáticas em fundo oceânico, erosão dos sedimentos continentais, diagênese de precursores naturais, síntese por organismos aquáticos e terrestres e a combustão espontânea da biomassa (UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992). No entanto, a introdução natural desses compostos no ambiente é pequena quando comparada com a introdução antrópica, que é a principal responsável pela contaminação dos ecossistemas por HCs (BEYER et al., 2010). Dentre as fontes antrópicas mais expressivas ressaltam-se a queima de combustíveis fósseis e derivados, lançamento de efluentes domésticos e industriais, drenagem fluvial, atividades portuárias, acidentes envolvendo plataformas e petroleiros, além de problemas na produção, beneficiamento e transporte do óleo (ZANARDI et al., 1999a;b; TOKHI et al., 2008).

Uma vez presentes na coluna d'água, os hidrocarbonetos podem ser alterados, resultando na formação de novas espécies com características distintas da sua forma original. Inúmeros processos podem ocasionar tais mudanças: complexação, adsorção, dissolução, foto-oxidação, solubilização, bioacumulação, sedimentação, etc (LIMA, 1996) (Figura 1). Mesmo após deposição no fundo marinho, estes compostos ficam suscetíveis à eventuais processos naturais, como a bioperturbação, diagênese, tempestades, ação das correntes, ondas e marés, que são capazes de ressuspender os sedimentos, contribuindo para a redistribuição de contaminantes para a coluna d'água (REIBLE et al., 1996). Ações antrópicas, como as atividades de dragagem, também podem remobilizar os compostos e torná-los disponíveis para a biota (FRONZA, 2006). Os HCs ingeridos pelos organismos durante a alimentação e respiração podem ser metabolizados por muitos invertebrados (ex: moluscos, crustáceos, equinodermos), peixes, mamíferos e aves, sendo parte destes transformados em compostos mais hidrossolúveis, facilitando a excreção (ALBERS, 1994). Porém, as taxas de biotransformação são intrínsecas ao animal e dependem de diversos fatores, tais como as atividades e regulação das enzimas que geralmente são maiores em vertebrados (IGNÁCIO, 2007). Os invertebrados, geralmente associados ao substrato sedimentar, possuem uma taxa de bioconcentração uma ordem de magnitude maior que

a taxa de biotransformação, o que permite, algumas vezes, observar bioacumulação dos HPAs nestes organismos (LIVINGSTONE, 1992; UNEP, 2001).

Os HPAs são considerados poluentes de grande relevância ambiental, especialmente devido a sua maior persistência no ambiente e elevada toxicidade, representando uma ameaça à saúde e a integridade dos organismos e ecossistemas (USEPA, 2000; YAMADA et al, 2003).

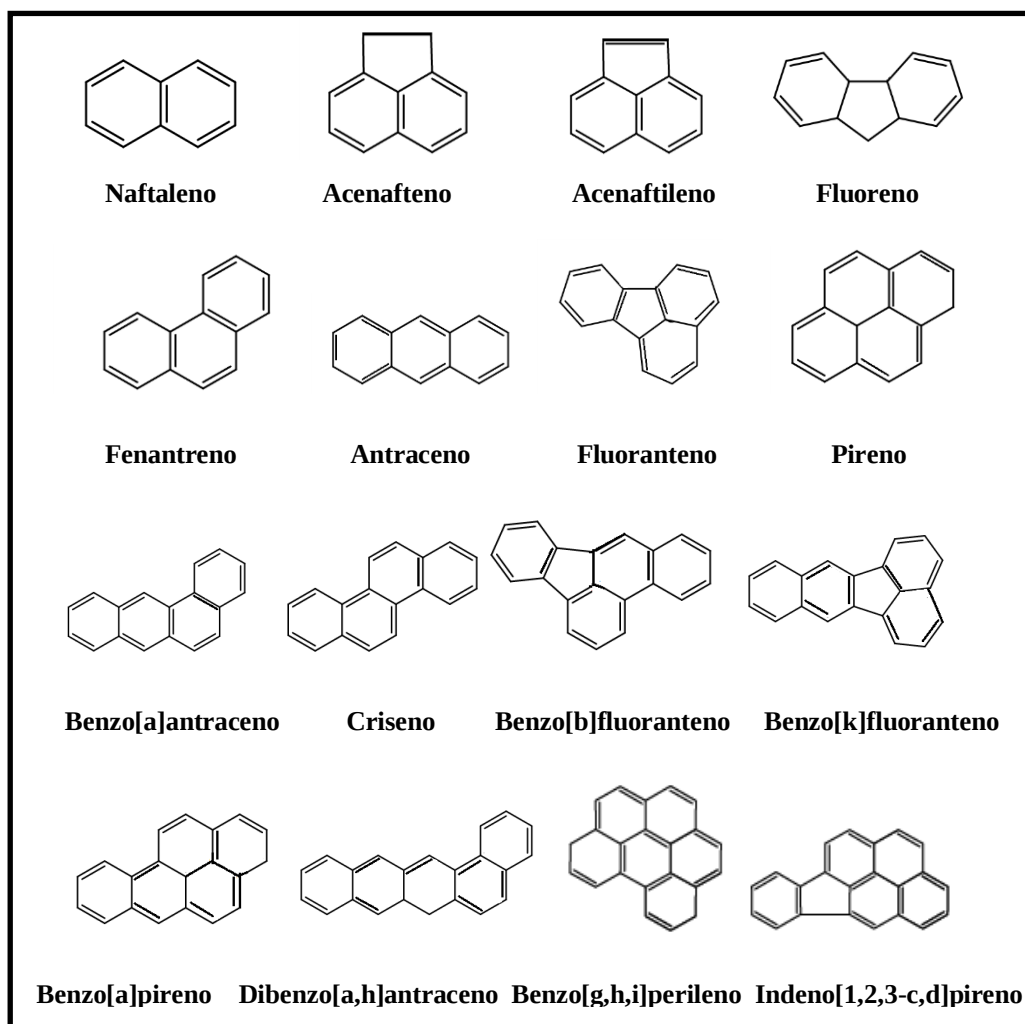
Figura 1. Processos físicos, químicos e biológicos dos hidrocarbonetos no ambiente marinho. Fonte: MARTINS, 2005.



Com base na sua origem antrópica, os HPAs podem ser divididos em dois grupos principais: petrogênicos ou pirolíticos. Os HPAs petrogênicos, geralmente apresentam em sua estrutura molecular de 2 a 3 anéis aromáticos, sendo estes formados a partir de alterações da matéria orgânica em temperaturas relativamente baixas, originando em maior quantidade compostos mais instáveis (Ex: antraceno e fenantreno) (BOEHN, 2005). Enquanto que os HPAs de origem pirolítica, que geralmente possuem mais de 3 anéis aromáticos e baixo grau de alquilação, são formados em temperaturas elevadas, como em processos de combustão, com maior proporção de compostos estáveis (Ex: benzo(a)antraceno e o pireno (BOEHN, 2005).

No ambiente existem centenas de HPAs, mas a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) priorizou 16 para a determinação, quantificação e monitoramento em estudos ambientais, devido as suas propriedades toxicológicas. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno (Figura 2).

Figura 2. Estrutura molecular dos 16 HPAs parentais prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA). Fonte: Autoria própria



1.2. ASPECTOS E EFEITOS TOXICOLÓGICOS DOS HPAs

Os efeitos tóxicos dos HPAs nos organismos marinhos dependem de diversos fatores, como a biodisponibilidade desses compostos e persistência, capacidade do

organismo de acumular ou metabolizar e a tendência destes contaminantes intervirem no metabolismo natural dos organismos (BÍCEGO, 1996). Os compostos de menor massa molecular (2-3 anéis) provocam maiores efeitos em organismos da coluna d'água devido à maior solubilidade e, conseqüentemente, maior disponibilidade. Os compostos de alto peso molecular (4-6 anéis), mais hidrofóbicos, tendem a ser mais resistentes a fotoxidação e a biodegradação, mediante a forte interação com o material particulado consolidado, que atua como uma proteção ao ataque microbiano. Isto faz com que os organismos bentônicos fiquem mais expostos à estes compostos do que os pelágicos (YUNKER et al., 2002).

De maneira geral, os compostos de baixo peso molecular (BPM) não são carcinogênicos para um grande número de organismos, porém podem causar toxicidade aguda à organismos aquáticos. Por outro lado, os HPAs mais pesados são considerados carcinogênicos e mutagênicos para uma ampla variedade de organismos, como invertebrados, peixes, anfíbios, aves e mamíferos (USEPA, 1993; ZITKO, 2000). Diante disso, a Agência Internacional de Estudo do Câncer (IARC, 1986) reuniu uma série de dados provenientes de diversos estudos epidemiológicos com seres humanos e experimentos com animais, estabelecendo a carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPAs (Tabela 1). Por se tratar de uma compilação de dados, a tabela foi proposta mesmo com algumas lacunas, que são representadas da seguinte forma: I, quantidade insuficiente de dados; S, quantidade suficiente de dados; L, dados limitados à algumas espécies; N, não há efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos. A carcinogenicidade foi considerada quando ocorreu alteração celular resultando no aparecimento de tumor. A genotoxicidade foi analisada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade. A mutagenicidade foi realizada através do teste de Amis.

Diversos efeitos causados pela contaminação por HPAs já foram registrados em estudos ambientais e em laboratório, tais como aumento nas taxas de mortalidade de larvas de camarões (BECHMANN et al., 2010), alterações fisiológicas e celulares em caranguejos (DISSANAYAKE; BAMBER, 2010), redução na capacidade de forrageio de larvas de peixes (CARVALHO et al., 2008), decréscimo na fecundidade total da espécie de copépodo *Tisbe biminienses* (MACIEL et al., 2015), além de mudanças comportamentais, como alterações na resistência natatória, na velocidade e trajetória de natação e redução nas taxas de captura de presas (TORREIRO-MELO et al., 2015).

Alguns estudos com mamíferos também revelaram que, além de carcinogênicos, os HPAs podem causar efeitos não neoplásicos, principalmente ligados a alterações da proliferação de tecidos, como da medula óssea, dos órgãos linfáticos, das gônadas e do epitélio intestinal, ocasionados especialmente pela exposição a esses compostos por vias dérmica e respiratória (SANTODONATO et al., 1981; ATSDR, 1990a; ATSDR, 1990b). Também foram verificados vários efeitos dos HPAs associados aos humanos, podendo até provocar alterações no DNA dos fetos. Isso é comprovado em filhos de mães expostas à poluição atmosférica doméstica e industrial contendo esses compostos (WHYATT et al, 2000). Além disso, outro estudo mostrou que os HPAs podem causar uma significativa diminuição do tamanho, peso e do perímetro do crânio em recém-nascidos (PERERA et al., 1998).

Tabela 1. Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs (IARC, 1986).

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzofluorantenos	S	I	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	S	I	+
Benzo(g,h,i)perileno	I	I	+

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: S – suficientes; I – insuficientes; L – Limitados; N – não carcinogênico; (+) – positivo; (-) – negativo.

1.3. IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DOS HPAs

A identificação das origens dos HPAs é um fator bastante importante que auxilia na execução de estratégias de controle desses contaminantes. Porém, a presença de misturas complexas de poluentes no ambiente, resultante do elevado número de processos de produção e transporte, tornam difícil a associação destes compostos com suas fontes específicas. Atualmente, muitos estudos têm sido realizados em busca de ferramentas para discriminar a origem de tais compostos nos diferentes compartimentos ambientais, especialmente nos sedimentos. Mais recentemente vários pesquisadores têm utilizado o método das razões diagnósticas (SOCLO et al., 2000; ROCHER et al., 2004; WANG et al., 2006; YANG, 2000; MAGI et al., 2002; ZHANG et al., 2004; LI et al., 2006; YUNKER et al., 2002, YUNKER et al., 2012), que são fundamentadas na estabilidade relativa dos HPAs. Esta é calculada a partir do calor de formação dos compostos com mesmo peso molecular (isômeros), levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto. A tabela 2 mostra diferentes razões diagnósticas com seus respectivos valores limítrofes que norteiam as fontes de origem desses contaminantes.

Os isômeros mais utilizados na literatura e suas respectivas diferenças com relação ao calor de formação são: Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(ghi)perileno (MM=276, $\Delta H_f = 25,0 \text{ Kcal mol}^{-1}$), Fluoranteno e Pireno (MM=202, $\Delta H_f = 20,6 \text{ Kcal mol}^{-1}$), Antraceno e Fenantreno (MM=178, $\Delta H_f = 5,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$) e Benzo(a)antraceno e Criseno (MM=228, $\Delta H_f = 2,7 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Quanto maior a diferença entre os calores de formação mais confiável a diferenciação quanto às fontes de emissão (YUNKER et al., 2002; MARTINS, 2005).

Tabela 2. Valores de referência das razões moleculares com suas respectivas indicações de fontes de HPA e os estudos que lhe estabeleceram ou consolidaram.

Razões	Valores	Origem	Referências
BPM/APM	>1	Petrogênica	SOCLO et al. (2000)
	<1	Pirogênica	ROCHER et al. (2004)
			WANG et al. (2006)
An/(An+Fen)	>0,1	Pirogênica	YANG (2000)
	<0,1	Petrogênica	MAGI et al. (2002)
			YUNKER et al., (2002)
Fl/(Fl+Pir)	>0,50	Combustão da biomassa	YUNKER et al. (2002)
	<0,40	Petrogênica	ZHANG et al. (2004)
	0,40-0,50	Combustão de petróleo	LI et al. (2006)
BaA(BaA+Cri)	<0,20	Petrogênica	SICRE et al. (1987)
	>0,35	Pirogênica	YUNKER et al. (2002)
Incd(Incd+BghiP)	>0,50	Combustão da biomassa	
	<0,20	Petrogênica	YUNKER et al. (2002)
	0,20-0,50	Combustão de petróleo	

BPM/APM: $\sum$ HPAs com 2-3 anéis aromáticos/ $\sum$ HPAs com 4-6 anéis aromáticos. **An:** Antraceno; **Fen:** Fenantreno; **Fl:** Fluoranteno, **Pir:** Pireno; **BaA:** Benzo[a]Antraceno; **Cri:** Criseno; **Incd:** Indeno [1,2,3-cd]Pireno; **BghiP:** Benzo[ghi]Perileno.

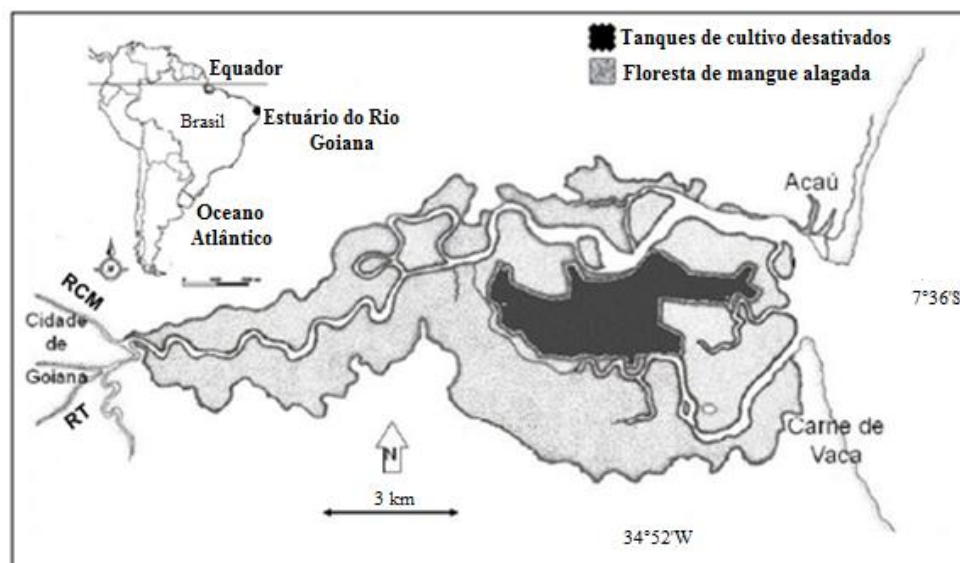
1.4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Estuário do Rio Goiana está situado na região Nordeste do Brasil, na divisa dos estados de Pernambuco e Paraíba ($7^{\circ}32'$ - $7^{\circ}35'$ S e $34^{\circ}50'$ - $34^{\circ}58'$ W), e é constituído pela confluência dos rios Capibaribe Mirim e Tracunhaém, que dá origem ao Rio Goiana (Figura 3). Esse sistema estuarino possui uma extensão de aproximadamente 30 km e uma profundidade que varia de 3 a 10 metros. Os sedimentos que o compõe é bastante heterogêneo com predominância de areias silticas, sendo a grande maioria do tipo terrígena, com teores orgânicos médios e de origem mista, marinha-continental (BARCELLOS et al., 2016).

A bacia hidrográfica do Rio Goiana ocupa uma área de 2.900 km², estendendo-se desde a região Agreste até a Zona da Mata Norte, abrigando cerca de 500.000 habitantes, divididos em 25 municípios, sendo 7 sedes cortadas pelo rio (CPRH, 2008). O uso e ocupação do solo compreendem, além das vilas e cidades, agroindústria canavieira, pecuária, policulturas, carcinicultura, instalações industriais e reservas de Mata Atlântica (BARBOSA, 2010).

O clima dessa área, segundo a classificação de Köppen, é do tipo AS', com duas estações bem definidas, sendo uma seca e outra chuvosa. A temperatura média do ar é 25 °C, e oscila entre 27 °C, nos meses de verão, e 24 °C, nos meses de inverno (DANTAS, 2008; BARLETTA; COSTA, 2009). A precipitação média anual de 1.634,2 mm (CPRM, 2005).

Figura 3. Localização do Estuário do Rio Goiana e os rios que o formam: Capibaribe-Mirim e Tracunhaém. Fonte: adaptado de DANTAS et al., 2010.



RCM: Rio Capibaribe-Mirim; RT: Rio Tracunhaém

A região estuarina do Rio Goiana corresponde a uma das maiores formações de manguezais do litoral de Pernambuco, desempenhando um importante papel na produtividade do ecossistema, além de servir como viveiro natural para diversas espécies de invertebrados aquáticos (CPRH, 1993). Contudo, as áreas adjacentes de vegetação aquática e florestas de mangue estão sendo gradativamente substituídas por plantações de cana-de-açúcar e ocupação urbana (SOUZA, 2013). Ao longo do canal principal é possível observar domínios de áreas urbanas da cidade de Goiana, no estuário superior, a presença de uma pequena comunidade (Caaporã) e duas vilas de pescadores (Barreirinha e Congaçari). Na porção intermediária e próxima à foz encontram-se as comunidades de Acaú e Carne de Vaca (MIRANDA, 2016). Além dessas ocupações populacionais, muitas indústrias estão presentes no seu entorno, como a HEMOBRAS (Empresa Brasileira de Hemoderivados e Biotecnologia), Vita Derm (cosméticos), RIFF Laboratório Farmacêutico, Imbesa-Rishon (cosméticos), Fiat Automóveis, Cimento Poty e Vivix Vidros Planos (Figura 4).

Em setembro de 2007 esse sistema estuarino tornou-se parte de uma unidade de conservação federal, sendo esta classificada como uma reserva extrativista, conhecida como RESEX Acaú-Goiana que possui cerca de 670.000 m². A criação dessa reserva se fez necessária devido à acentuada exploração de *Anomalocardia flexuosa* (Mollusca

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações, origem e distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas águas e sedimentos do Estuário do Rio Goiana (PE/PB-BRASIL), correlacionando com a hidrodinâmica local.

2.1.1. Objetivos Específicos

- Determinar os perfis verticais médios de salinidade, temperatura, turbidez e clorofila durante a preamar e baixamar ao longo do Estuário do Rio Goiana com a finalidade de se entender melhor a hidrodinâmica local;
- Determinar as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDDs) nas águas do Estuário do Rio Goiana na baixamar para avaliar a contribuição dos rios na introdução recente desses contaminantes;
- Investigar a influência da hidrodinâmica na distribuição e no transporte dos HPDDs no sistema estuarino do Rio Goiana;
- Analisar as concentrações e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de sedimento na calha principal do estuário com o intuito de investigar a contaminação crônica por HPAs nesse sistema estuarino;
- Caracterizar os sedimentos quanto à granulometria e teor de matéria orgânica, e correlacionar com as concentrações de HPAs no sedimento;
- Identificar as diferentes origens, se petrogênica ou pirolítica, dos hidrocarbonetos nos sedimentos desse sistema estuarino;
- Avaliar o grau de contaminação da região estuarina do Rio Goiana por HPAs.

Os resultados deste estudo serão apresentados no formato de artigo científico, escrito no modelo do periódico “Marine Pollution Bulletin”, para qual o mesmo será submetido. No final deste trabalho estão apresentadas algumas conclusões gerais sobre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Estuário do Rio Goiana, bem como a metodologia realizada, de forma detalhada (Anexo I).

3. MANUSCRITO

Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediment of mesotidal tropical estuary located in an intensive sugar-cane cropping area

Roxanny Helen de Arruda Santos, Carlos Augusto França Schettini, Gilvan Takeshi Yogui, Daniele Claudino Maciel, Eliete Zanardi-Lamardo

Abstract

Goiana Estuary (northeastern Brazil) is well preserved but is under threaten due to human activities. Dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were investigated in water and sediments of this system, and the concentrations were low. Results pointed out fluvial waters as the main source of DDPHs and they were associated to the suspended particulate matter. During dry season, this feature traps contaminants inside the estuary, avoiding such material from being transported to the ocean. PAHs in sediments are related to organic matter and fine particles (silt and clay). Low PAH concentrations probably will not cause adverse biological effects, but a continuous monitoring is recommended in the area to avoid further contamination and to ensure the conservation of this estuarine system.

Keywords: Contamination, Estuarine turbidity maximum, PAHs, Pyrolytic.

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous organic compounds in environmental compartments such as air, water, soil, sediment and biota (Countway et al., 2003; Chen et al., 2004; Cheollee et al., 2005; Curtosi et al., 2009, Wang et al., 2010, Chizhova et al., 2013). Sources of PAHs to the environment include industrial and urban effluents, fossil fuels, combustion processes and port activities (Zanardi et al.,

1999a;b; NRC, 2003; Lemos et al., 2014; Maciel et al., 2015b). Magmatic activity, biochemical synthesis, natural biomass combustion, organic matter diagenesis and erosion of the Earth's crust constitute natural sources although they are not relevant for the PAH budget when compared to anthropogenic sources (UNEP, 1992; Volkman et al., 1992; Witt, 1995). The fate of PAHs in the environment is of great concern because some of these compounds present a high carcinogenic and mutagenic potential for several organisms (Kamal et al., 2014). In addition, they are able to accumulate in some benthic organisms such as mollusks and crustaceans, and may pose a health threat for humans that consume shellfish (Neff, 1984, Khairy et al., 2014).

PAHs are lipophilic chemicals, have low volatility, low solubility in water and high resistance to biodegradation. Besides, they can be easily adsorbed onto suspended particulate matter (SPM) with subsequent deposition in sediments (Cullen et al., 1994; Tolosa et al., 2004) where slow chemical and biochemical transformations may occur (Paez-Osuna et al., 2002). Therefore, sediments become a suitable study matrix since they record historical local contamination. Sediments are also considered a secondary source of contamination because either natural or anthropogenic processes may release contaminants back to the water column (Lazorachak and Josephs, 2003; Kim et al., 2014).

Coastal areas including estuaries are among the most susceptible environments regarding anthropogenic activities and have been frequently reported as contaminated by PAHs (Chouksey et al., 2004; Bicego et al., 2006; Araghi et al., 2014; Lemos et al., 2014; Maciel et al., 2015b). The watersheds of Goiana River spread over an area of 2,900 km², housing approximately 500,000 inhabitants. Land use includes various crops, sugarcane agribusiness, livestock, urban settlements, few industries and Atlantic forest patches (CPRH, 2003). Activities such as shrimp farming and fishing also take

place in the estuarine portion of Goiana River. In addition, substantial investments have been made for the construction of an airport, a port and manufacturing plants (Brazil, 2014). Studies carried out in the estuary reported microplastics (Lima et al., 2014) and mercury contamination (Barletta et al., 2012). Despite anthropogenic pressure in the watersheds, Goiana River estuary is a marine protected area (MPA) that has one the largest mangrove formations on the coast of Pernambuco, playing a key role in ecosystem productivity and serving as a natural nursery for countless species of aquatic invertebrates. This study assessed levels, sources and distribution of PAHs in waters and sediments from Goiana estuary, associated with local hydrodynamics.

Materials and methods

Study area

Goiana estuary (7° 32' S, 34° 51' W) is located in the northeastern Brazilian coast and its main stem serves as a boundary between the states of Pernambuco and Paraíba. It is formed by the confluence of Capibaribe Mirim and Tracunhaém rivers. The estuary is nearly 30 km long with widths ranging from 30 m at the upper estuary to 450 m at its encounter with the Atlantic Ocean. Channel depths range from 3 to 10 m. Mangrove forests occupy an area of about 4.7 km² (Barletta; Costa, 2009).

Climate is tropical with mean annual temperature of 27 ± 2 °C (Barletta; Costa, 2009). Heavy rains are concentrated during June and July (winter). Historical flow from Tracunhaém River (Brazilian Water Agency, gauge #39080000) and Capibaribe Mirim River (gauge #39084000) are 11.0 and 8.8 m³ s⁻¹, respectively (ANA, 2017). These two gauges account for nearly 90% of the catchment area. River flow has high seasonal and inter-annual variability. For instance, monthly mean flow varies between 3.5 and 60 m³

s^{-1} in the dry (November-February) and wet (May-August) seasons, respectively. Similarly to other streams in the northeastern Brazilian coast, the river flow experiences inter-annual variability associated with large scale phenomena such as El Niño Southern Oscillation (ENSO) and Atlantic Tropical Dipole (Schettini et al, 2016a).

Local tides are semi-diurnal ranging between 0.8 and 2.6 m during the neap and spring tides, respectively (Schettini, personal communication). The upper limit of tidal oscillation in the estuary is unknown but it was observed up to 30 km upstream in this study. It is likely to be even further. According to this survey the estuary presents a well mixed vertical salinity structure (unpublished data).

Goiana estuary was declared an MPA (Resex Acaú-Goiana) in September 2007, covers about 0.67 km^2 , and has been managed for sustainable use of natural resources (Brasil, 2007). The estuary encompasses a few small fisherman villages, and the economy is based mainly on traditional fishing of mollusks, crustaceans and fish. Outside MPA limits, agribusiness (planting, milling, and sugar and alcohol production), sand (from the main channel) and limestone (from watersheds) mining also contribute to the economy of the area (Ferreira et al., 2016; Barletta and Costa, 2009).

Water sampling

A field trip for sampling surface water and recording water column properties was conducted during a spring tide in December, 2015 (dry season). Firstly, a longitudinal survey was conducted at high water in order to record (every 1 km) vertical profiles of salinity, turbidity and chlorophyll with a CTD probe (JFE-Advantech, model Rinko Profiler). This survey was 30 km long, and the upper limit of salinity was found 27 km from the estuary mouth. Based on this knowledge, a second longitudinal survey was conducted at low water with CTD profiles being recorded every 1 km, and water

samples being collected every 3 km (Figure 2). The latter was taken in triplicates at 1 m depth using 4 L pre-cleaned amber glass bottles attached to a stainless steel device. Water samples were collected at the bow right before the boat full stop in order to avoid contamination from engine oil.

Sediment sampling

Sediments samples were collected in December 2015 and January 2016. Samples were taken from 12 stations located 2 km apart at the middle of the stream channel (Figure 1). Surface sediments were collected using a stainless steel van Veen grab sampler, stored in aluminum containers and kept frozen at -22°C until analysis.

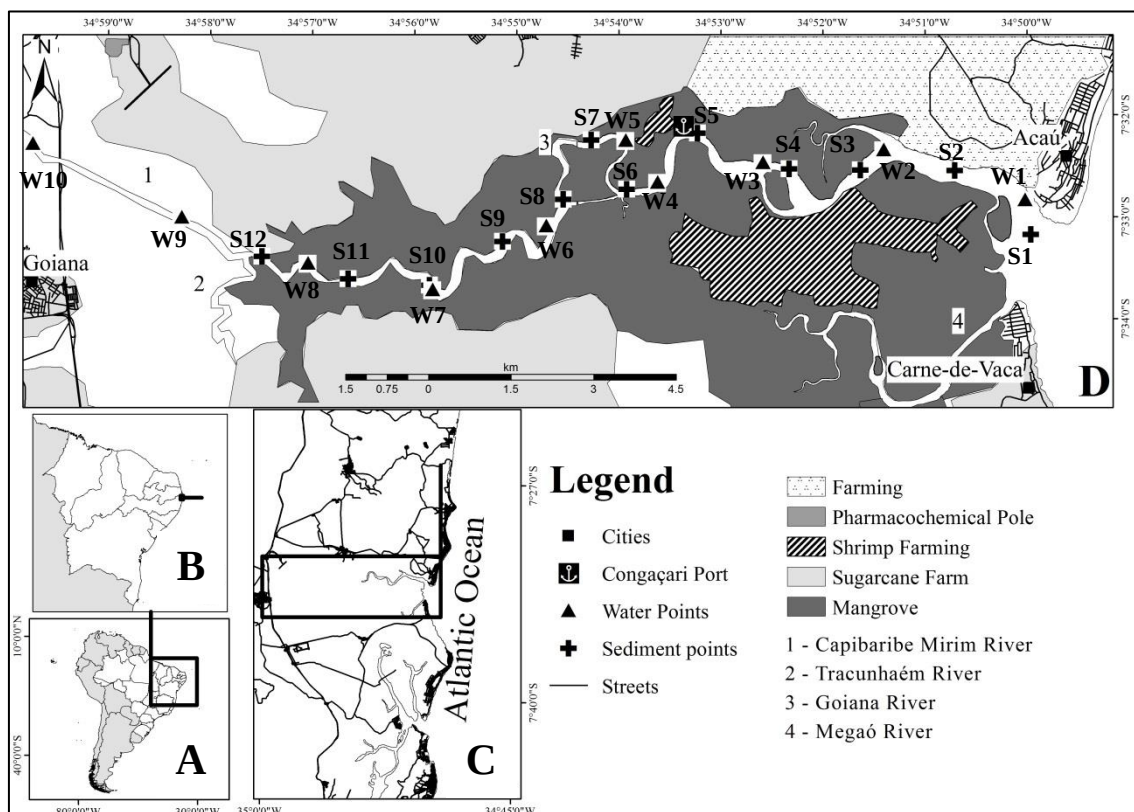


Figure 1. Geographical setting of the Goiana estuary (northeastern Brazil), and location of water (W1-W10) and sediment (S1-S12) sampling sites.

Chemical analysis

Dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in water

Immediately after sampling water, 20 mL of n-hexane (pesticide grade) was added to the 4 L amber glass bottle in order to extract dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs). In the laboratory, the organic extract was separated from water. Anhydrous Na_2SO_4 (previously combusted at 450 °C) was added to the extract for binding traces of water. Subsequently, the extract was concentrated to 10 mL on a rotary evaporator. DDPHs were analyzed by fluorescence spectroscopy (SpectraMax M3 Molecular Devices) according to IOC (1984), with modifications in the extraction step, proposed by Ehrhardt (1983). The organic extract was excited at 310 nm and fluorescence emission was recorded at 360 nm (Zanardi-Lamardo et al., 1999a,b). DDPH concentrations were calculated based on two analytical curves: one prepared with chrysene (99% purity, Sigma-Aldrich) and the other prepared with Carmópolis weathered oil. Concentration in the analytical standards ranged between 0 and 2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Results were expressed as chrysene and Carmópolis oil equivalents, respectively. Considering that oil is a complex mixture, the use of chrysene as a standard (IOC, 1984) has risen some disagreement among researchers although it has been accepted because it provides a worldwide basis for comparison of results. On the other hand, Carmópolis oil comes from one of the oldest active fields along the northeastern Brazilian coast, and it has been widely used as a standard oil for the Brazilian coast, southwestern Atlantic and at Admiralty Bay, western Antarctic Peninsula (Zanardi et al., 1999a,b; Bícigo et al., 2002; 2009; Lemos et al., 2014; Maciel et al., 2015a). The field blank fluorescence was subtracted from samples. The method detection limit (DL) was calculated as three times the standard deviation of blank concentrations (Quevauviller et al., 1992). DLs

expressed in chrysene and Carmópolis oil equivalents were 0.01 and 0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

Organic matter and sediment grain size

Sediment grain size determination was based on Suguio (1973). Samples were wet-sieved through a 63 μm sieve for separating coarse and fine sediments. Then, the coarse fraction was further sieved in a shaker while the fine fraction was further fractionated by pipetting method. Results were calculated using SysGran 3.0 software, and sediments were classified into categories based on their percentages of sand, silt and clay (Flemming, 2000). Total organic matter (OM) was determined by gravimetry through weight difference before and after sample combustion at 450 $^{\circ}\text{C}$ for 6 hours (after Davies, 1974).

Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments

Aliquots of 15 g of freeze-dried sediment were extracted in Soxhlet apparatus with 80 mL n-hexane/dichloromethane (1:1, v/v) for eight hours (UNEP, 1992). Prior to extraction, deuterated PAHs (acenaphthene-d10, phenanthrene-d10 and chrysene-d12) were added as surrogate to all samples, including blank and certified reference material. The organic extracts were concentrated in a rotary evaporator and cleaned up by alumina-silica gel (both 5% deactivated) chromatography. The aliphatic hydrocarbons (AHs) (not used in this study) were removed with n-hexane, and thereafter, PAHs were eluted with a mixture of dichloromethane and n-hexane (3:7, v/v). PAHs identification was performed by gas chromatography (Agilent Technologies, model 7820) coupled to mass spectrometry (Agilent Technologies, model 5975C) in the selected ion monitoring (SIM) mode. The gas chromatograph was equipped with an HP-5ms fused silica

capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 μ m film thickness). Helium was used as carrier gas at constant flow rate (1.2 mL min⁻¹), and 1 μ L of the extract was injected in splitless mode with an autosampler. Both injector and interface to MS temperature was 300 °C. The oven temperature was programmed as follows: 60 °C, rate of 15 °C min⁻¹ to 150 °C, rate of 5 °C min⁻¹ to 220 °C, and rate of 10 °C min⁻¹ to 300 °C, with a final hold for 10 min. The mass spectrometer was operated at 70 eV. Identification of PAHs was based on retention time and four selected major *m/z* ions for the 16 compounds established as priority by the United States Environmental Protection Agency (USEPA).

Quality control was performed by analysis of procedural blank, analytical control and duplicates of a certified reference material (SRM 1944 – New York/New Jersey Waterway Sediment) acquired from the United States National Institute of Standards and Technology (NIST). Traces found in the blank were subtracted from samples. Average recovery of analytes in the SRM 1944 was $81 \pm 8.5\%$ of the certified values. Recovery of surrogates ranged between 41 and 108%, lying within acceptable limits according to Lauenstein and Cantillo (1998). The limit of quantification (LOQ) was calculated as the ratio of the lowest concentration in the calibration standards to the mass of sediment extracted, resulting in 0.06 ng g⁻¹. Results are reported on a dry weight basis.

Statistical analyses

Data normality was checked using the Kolmogorov-Smirnov test. The relationship between the physical parameters (turbidity, chlorophyll and salinity) and the concentration of DDPHs, as well as the association between grain size, OM and concentration of HPAAs in the sediments were tested by Spearman correlation analysis,

for each station studied. The significance level of 0.05 was considered in the tests used. Analyzes were performed using BioEstat 5.0 software.

Results

Water

Water column profiles of salinity, turbidity and chlorophyll recorded during high and low tides (Figure 2) were depth-averaged at each station. At high tide, mean salinity ranged from 0.20 ± 0.00 to 37.58 ± 0.10 psu, the former being found at St. 3 (2 km from the estuary mouth) and the latter at St. 30 (29 km upstream) (Figure 2a). Mean values of turbidity ranged from 8.14 ± 0.59 to 28.38 ± 3.82 NTU, with maximum turbidity recorded at St. 23 (upstream) and minimum at St. 1 (mouth) (Figure 2b). Mean chlorophyll ranged from $1.25 \pm 0.14 \mu\text{g L}^{-1}$ at St. 1 to $9.33 \pm 0.48 \mu\text{g L}^{-1}$ at St. 26 (Figure 2c). At low tide, mean salinity ranged from 1.64 ± 0.00 psu at St. 28 (27 km upstream) on the Capibaribe-Mirim River to 36.47 ± 0.03 psu at St. 1 (0 km) (Figure 2a). Turbidity ranged from 12.04 ± 6.32 NTU at St. 1 to 31.71 ± 0.85 NTU at St. 22 (near the confluence of Tracunhaém and Capibaribe-Mirim rivers) (Figure 2b). Chlorophyll ranged from $3.31 \pm 0.34 \mu\text{g L}^{-1}$ at St. 1 to $9.82 \pm 1.10 \mu\text{g L}^{-1}$ at St. 25 (24 km from mouth) (Figure 2c). According to Figure 2, there is a similarity between profiles recorded at high and low tides, having a displacement of such parameters to the mouth, as is the result of the displacement of the entire volume of water flowing seawards during the ebb phase of the tide.

Average concentrations of DDPHs along Goiana estuary ranged from 0.20 ± 0.02 to $0.51 \pm 0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ Carmópolis oil eq. and $0.10 \pm 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ to $0.26 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ chrysene eq. (Table 1, Figure 2d). Overall, DDPH concentrations expressed as

chrysene eq. were approximately 52% of those expressed as Carmópolis oil equivalents. Considering that both basis exhibited the same pattern of variation, discussion will be done according to results expressed as Carmópolis oil equivalents.

Table 1. Average concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$) and standard deviation (SD) of surface (1 m) dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs) determined at each sampling station along the Goiana estuary during spring low tide (December 14, 2015). Concentrations are expressed as both chrysene and Carmópolis oil equivalents.

		Carmópolis Oil ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Chrysene ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Stations	Distance of mouth (km)	Average $\pm$ SD	Average $\pm$ SD
W1	0 km	0.23 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.01
W2	3 km	0.20 $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.01
W3	6 km	0.28 $\pm$ 0.03	0.15 $\pm$ 0.02
W4	9 km	0.29 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.01
W5	12 km	0.32 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.01
W6	15 km	0.33 $\pm$ 0.02	0.17 $\pm$ 0.01
W7	18 km	0.33 $\pm$ 0.04	0.17 $\pm$ 0.02
W8	21 km	0.51 $\pm$ 0.07	0.26 $\pm$ 0.04
W9	24 km	0.29 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.00
W10	27 km	0.21 $\pm$ 0.01	0.11 $\pm$ 0.01

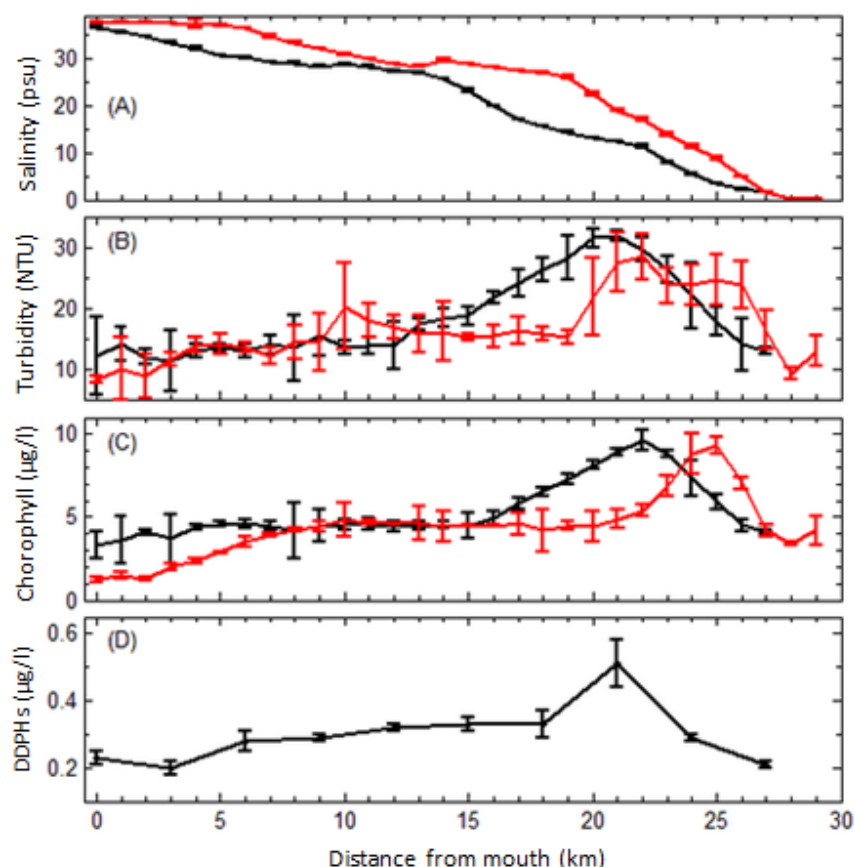


Figure 2. Average salinity (psu), turbidity (NTU), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons (DDPHs, expressed in Carmópolis oil eq.) along the Goiana estuary (northeastern Brazil) in December 14, 2015. Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km). Error bars denote standard deviation (SD). Red line refers to high tide and Black line to low tide.

Sediment

Most sediment samples were comprised of sand with less than 5% mud (Table 4). Exceptions are Sts. S2, S6, S7 and S10 that were classified as slightly muddy sand (Figure 3). Organic matter (OM) percentage in sediments ranged from 0.5% (S12) to 5% (S7) (Table 2). The highest OM contents ($> 3\%$) were found at the S3, S6, S7 and S11. Significant, positive correlation was observed between OM and muddy sediment fractions (silt + clay) (Spearman's rank-order correlation, $r_s = 0.64$; $p = 0.02$; $n = 12$),

corroborating the idea that organic matter has a strong affinity for fine particles (Kowalska et al., 1994; Tyson, 1995; Mostafa et al., 2009).

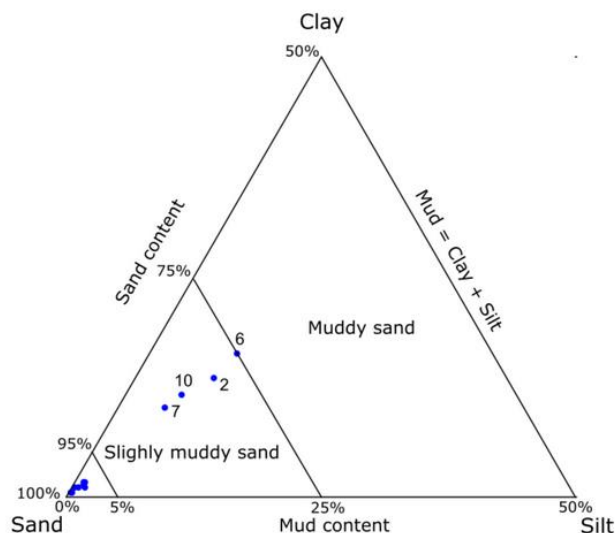


Figure 3. Flemming ternary diagram (Flemming, 2000) showing grain size distribution in sediment samples collected at Goiana estuary, northeastern Brazil.

The sum of 16 priority PAHs ranged between >0.06 and 156 ng g^{-1} dry weight (dw) (Table 2). According to the Spearman's rank-order correlation, positive and significant correlations were observed between Σ PAHs and mud ($r_s = 0.60$; $p = 0.04$; $n = 12$), and Σ PAHs and OM ($r_s = 0.81$; $p = 0.00$; $n = 12$). These findings evidence that contaminants at Goiana estuary are bound to OM adsorbed onto fine particles. The highest PAH concentrations were observed at Sts. S3, S6, S7, and S11 ($> 20 \text{ ng g}^{-1}$ dw) where sedimentary OM content ranged from 3.5% to 5.0%. All other stations presented Σ PAHs below 3.0 ng g^{-1} dw, being characterized by high sand ($>79\%$) and low OM ($<1.5\%$) contents (Table 2). The lowest PAH concentration was reported at St. S12 that also presented the lowest contents of mud (0.6%) and OM (0.5%). High molecular weight (HMW) PAHs containing four or more aromatic rings were prevalent in sediments of Goiana estuary.

Table 2. Organic matter (%), grain size (sand+granule, salt and clay – expressed as %), polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs, expressed as ng g⁻¹ dry weight) and diagnostic PHAs ratios in sediments collected from Goiana estuary, northeastern Brazil.

PHAs	LOQ	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	TEL	PEL
Distance of mouth (km)		0 km	2 km	4 km	6 km	8 km	10 km	12 km	14 km	16 km	18 km	20 km	22 km		
Organic matter		0.6	0.9	4.3	0.7	1.0	3.5	5.0	0.9	0.8	1.0	3.9	0.5		
Sand + Granule		97.7	78.8	97.4	98.8	97.7	75.1	85.3	98.4	99.3	82.9	97.6	99.4		
Silt		0.9	7.7	0.9	0.2	1.2	8.5	4.6	0.5	0.2	5.4	0.7	0.1		
Clay		1.4	13.5	1.7	1.1	1.0	16.4	10.1	1.1	0.4	11.7	1.6	0.5		
Naphthalene		0.1	ND	1.3	ND	ND	0.8	2.9	0.2	ND	ND	7.2	ND	34.6	391
Acenaphthylene		0.1	<LOQ	0.5	ND	ND	0.3	1.3	0.1	<LOQ	<LOQ	1.6	ND	5.87	128
Acenaphthene		0.1	<LOQ	0.1	ND	ND	0.1	0.2	<LOQ	ND	<LOQ	0.7	ND	6.71	88.9
Fluorene		0.1	<LOQ	0.3	0.1	<LOQ	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	1.1	<LOQ	21.2	144
Phenanthrene		0.3	<LOQ	2.3	0.1	ND	2.1	4.9	0.4	ND	0.3	9.9	ND	86.7	544
Anthracene		<LOQ	<LOQ	0.4	ND	ND	0.3	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	ND	46.9	245
Fluoranthene		0.1	0.1	3.3	ND	<LOQ	3.0	18.8	0.3	<LOQ	0.2	13.0	ND	113	1494
Pyrene		0.1	0.2	3.6	0.1	0.1	3.0	17.1	0.5	0.1	0.2	13.0	<LOQ	153	1398
Benzo[a]anthracene		<LOQ	<LOQ	1.3	ND	<LOQ	0.8	14.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2.5	ND	74.8	693
Chrysene		0.1	0.1	1.4	ND	<LOQ	1.3	19.6	0.1	<LOQ	0.1	4.4	ND	108	846
Benzo[b]fluoranthene		0.1	0.1	1.4	<LOQ	<LOQ	1.1	13.6	0.1	<LOQ	0.1	4.2	<LOQ		
Benzo[k]fluoranthene		0.1	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ	1.2	13.8	0.1	<LOQ	0.1	3.6	<LOQ		
Benzo[a]pyrene		0.1	0.1	1.8	<LOQ	<LOQ	1.4	15.6	0.1	<LOQ	0.1	4.4	<LOQ	88.8	763
Indeno[1,2,3-cd]pyrene		0.2	0.1	2.9	<LOQ	0.1	2.5	16.5	0.3	0.1	0.2	7.8	<LOQ		
Dibenzo[a,h]anthracene		<LOQ	<LOQ	0.3	ND	ND	0.2	2.6	<LOQ	ND	<LOQ	0.5	ND	6.22	135
Benzo[ghi]perylene		0.1	0.1	3.4	<LOQ	0.1	2.9	13.1	0.3	0.1	0.2	8.3	<LOQ		
Σ16PAHs		1.6	0.8	25.8	0.3	0.3	21.2	156.4	2.6	0.4	1.6	83.4	<LOQ		
LMW/HMW		0.78	0.62	0.23	2.0	0.1	0.22	0.07	0.44	0.33	0.33	0.35	0.04		
Fl/Fl+Py		0.5	0.33	0.48	0.23	0.23	0.5	0.52	0.38	0.23	0.5	0.5	NC		
IP/IP+BghiP		0.67	0.5	0.46	NC	0.5	0.46	0.56	0.5	0.5	0.5	0.48	NC		
An/An+Ph		0.09	NC	0.15	0.23	NC	0.13	0.20	0.07	NC	0.09	0.11	NC		
BaA/BaA+Chry		0.23	0.23	0.48	NC	NC	0.38	0.43	0.23	NC	0.23	0.36	NC		
BghiP/IP		0.5	1.00	1.17	NC	1.00	1.16	0.79	1.00	1.00	1.00	1.06	NC		
BaA/BaP		0.3	0.3	0.72	NC	NC	0.57	0.96	0.3	NC	0.3	0.57	NC		

<LOQ = below the limit of quantitation (<0.06); ND = not detected; NC = no calculable; LMW = low molecular weight; HMW = high molecular weight; TEL = threshold effect level; PEL = probable effect level; Fl = Fluoranthene; Py = Pyrene; IP = Indeno[1,2,3-cd]pyrene; BghiP = Benzo(ghi)perylene; An = Anthracene; Ph = Phenanthrene; BaA = Benzo[a]anthracene; Chry = Chrysene; BaP = Benzo[a]pyrene. . *Py: presented only pyrene; *Ph: presented only phenanthrene; *Chry: presented only chrysene.

Discussion

Water

Petroleum hydrocarbons are commonly introduced into water streams by several ways, including atmospheric deposition, leaching of agricultural soils or directly such as oil spill or sewage (Stout et al., 2004; Keshavarzifard et al., 2014). Burning sugar cane bagasse during the pre-harvest period is a very common practice in areas close to Goiania Estuary (behind mangroves) (CPRH, 2003), which could be releasing to the atmosphere soot and PAHs associated (Zamperlini et al., 2000, Godoi et al., 2004; Magalhães et al., 2007; Viana et al., 2008). This material could, eventually, reach the estuarine system through wet or dry deposition and accumulate in the sediments (Maioli et al., 2011; Lemos et al., 2014; Maciel et al., 2015b). Goiana estuary is also undergoing pressure from small shrimp farmings and urban effluents, that may release PAHs to the system. In addition, a great number of vehicles (Approximately 23,081) (DENATRAN, 2015) and recreational and fishing vessels circulate the area.

The highest DDPHs concentration was recorded 21 km upstream at St. W8 ($0.51 \pm 0.07 \mu\text{g L}^{-1}$) where the highest values of turbidity and chlorophyll were also recorded (Figure 2). Turbidity is measured by an optical backscatter probe which is an effective surrogate for SPM in estuaries and coastal areas (Schettini et al., 2010) where SPM is primarily comprised of suspended fine sediment particles. In environments where SPM concentration is relatively low ($< 1,000 \text{ mg L}^{-1}$), the relationship between turbidity and SPM is direct and linear (Schettini et al., 2010). SPM in the water column can be explained by either water-bed exchanges (erosion and deposition) or advection (river supply) (Dyer, 1995). When the latter is prevalent in estuaries, SPM of riverine waters

is higher than in brackish waters. This is not the case for Goiana estuary (Figure 2b) where SPM was higher in brackish waters ($S \approx 12$ psu), suggesting that water-bed exchange processes are dominant.

The occurrence of highest SPM values at low salinities suggests the existence of an ETM at Goiana estuary. Such a feature is a zone where SPM concentrations are higher than elsewhere in the estuary, and it is usually located toward the estuarine head (Dyer, 1995). The occurrence of an ETM implies particle retention processes in the estuary. In other words, fine sediments transported in suspension are trapped at ETM during downstream water flow. Particle settling velocity is speeded up at ETM due to flocculation of river-born SPM upon mixing with salt water and the residual circulation. ETM has been recorded at Capibaribe estuary (Schettini et al., 2016b) that is located 50 km south of Goiana estuary and share the same hydrological regime (Schettini et al., 2016a). However, regardless the hydrological regime and river dimensions, ETM has also been observed all over the world (Uncles et al., 1994, Wolanski et al., 1995, Geyer et al., 2001; Gorec et al., 2004; Uncles et al., 2006).

In theory, chlorophyll maxima in estuaries are supposed to occur closer to the estuary mouth where light penetration in the water column is not limitant for primary producers (Pereira-Filho et al., 2001). The co-occurrence of chlorophyll maxima at ETM in the Goiana estuary (Figure 2) is likely a consequence of shallowness and low SPM concentration. It also suggests that riverine waters are a major source of nutrients as well. Higher residence times in the upper estuary facilitate conversion of nutrients into phytoplankton biomass.

ETM is an important estuarine feature for understanding contaminant dynamics, especially for hydrophobic chemicals. Petroleum hydrocarbons have low water solubility and strongly partition onto SPM (Luo et al., 2006; Guo et al., 2006;

Patrolecco et al., 2010). According to the Spearman's rank-order correlation, DDPHs were significantly correlated with turbidity at Goiana estuary ($r_s = 0.86$, $p = 0.00$, $n = 10$). Such a strong correlation suggests that SPM is a good proxy for DDPHs at Goiana estuary. In addition, it indicates that most aromatic hydrocarbons in the water column are dispersed rather than dissolved. Same DDPHs and ETM correlation was also reported at Capibaribe Estuary (Zanardi-Lamardo, personal communication). A study at Daliao River watershed (China) and Tiber River also reported higher DDPHs concentrations in at SPM than at waters (Guo et al., 2006; Patrolecco et al., 2010). The wind preferentially blows to the E-SE (East-Southeast) sector suggesting that atmospheric transport is not the main route to PAHs input to this system. However, burning sugar cane may release soot to the atmosphere that can be deposited in adjacent areas, been indirectly introduced by drainage basin leaching. Thus, it seems that DDPHs at Goiana Estuary mainly comes from rivers.

Most samples (60%) exhibited DDPH concentrations (Table 1) lower than the proposed baseline for South Atlantic waters ($0.31 \mu\text{g L}^{-1}$ Carmópolis oil eq., Bícigo et al., 2002). Concentrations above $1 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq. are typical of marine regions affected by input of petroleum hydrocarbons or their derivatives (Law, 1981; Knap et al., 1986; Zanardi et al., 1999b; Bícigo et al., 1996). All samples from Goiana estuary exhibited DDPH concentrations below $1 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq., suggesting that local contamination is low. DDPHs concentrations at Goiana estuary (0.20 to $0.51 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq./ median = $0.29 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq.) are lower than that reported to chronically contaminated regions, such as Capibaribe estuary, Brazil (0.47 to $5.63 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq./ median = $3.8 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq., Maciel et al., 2015a) and Harbor area in Sicily coast, Italy (1.36 to $5.97 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq.; De Domenico et al, 1994); and highly contaminated regions, such as Ulhas estuary, India (3.3 to $21.3 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq./median= $6.8 \mu\text{g L}^{-1}$ oil eq.; Chouksey et al., 2004) and

Galicia coast, Spain (0,19-28 $\mu\text{g L}^{-1}$ oil eq./median=3.02 $\mu\text{g L}^{-1}$ oil eq.; González et al., 2006).

Sediment

PAH concentrations in sediments of the Goiana estuary ranged from < 0.06 to $156 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$ with a median of 1.6 ng g^{-1} (Table 2). These levels are lower than those recorded in moderately contaminated estuarine regions (Guzella et al., 2005; Bicego et al., 2006; Luo et al., 2006; He et al., 2014; Maciel et al., 2015b) and similar to marine regions considered low contaminated (Gogou et al., 2000; Darilmaz; Kucuksezgin, 2007) (Table 3). According to Baumard et al. (1998), PAHs contamination in sediments may be classified into four different levels: low ($0\text{-}100 \text{ ng g}^{-1}$), moderate ($100\text{-}1000 \text{ ng g}^{-1}$), high ($1000\text{-}5000 \text{ ng g}^{-1}$) and very high ($> 5000 \text{ ng g}^{-1}$). Most samples from the Goiana estuary presented low contamination levels. The only exception was St. S7 that was classified as moderately contaminated (Figure 4).

No PAHs distribution pattern was observed in sediments along the Goiana Estuary. At the sampling planning time there was no grain size distribution pattern published and the main channel was chosen to be sampled at an equidistant distance. The grain size distribution is basically sand in most samples (8 out 12), which could mask the PAH distribution results. Recently, a grain size study was published, considering samples from the main channel and margins of the estuary, and showed an upstream increase trend of fine particles (Barcellos et al., 2016). That was not observed in this study, maybe because only the main channel was sampled. Even though, PAH concentrations were significantly and positively correlated with both mud and OM content of sediments. These findings corroborate association between DDPHs and

turbidity in the water column, confirming that aromatic hydrocarbons preferentially partition onto fine particles.

Table 3. Comparison of total PAH concentration (ng g^{-1}) in surface sediment samples collected from different locations.

Locations	N ^a	Range (ng g^{-1})	Median (ng g^{-1})	References
Hugli Estuary, India	19	25-1081	270.5	Guzzella et al., 2005
Santos Estuary, Brazil	16	22 – 68,130	451	Bícego et al., 2006
Pearl River Estuary, China	18	189 – 637	278.5	Luo et al., 2006
Guan River Estuary, China	21	90-218	129	He et al., 2014
Capibaribe Estuary, Brazil	16	< DL - 498	184.7	Maciel et al., 2015b
Cretan Sea, Eastern Mediterranean	24	14.6-158.5	47.5	Gogou et al., 2000
Eastern Aegean Sea, Izmir Bay	16	2.5 – 113	13	Darilmaz; Kucuksezgin, 2007
Goiana Estuary, Brazil	16	<0.06-156	1.6	This study

N^a: Number of PAH compounds analyzed in each study.

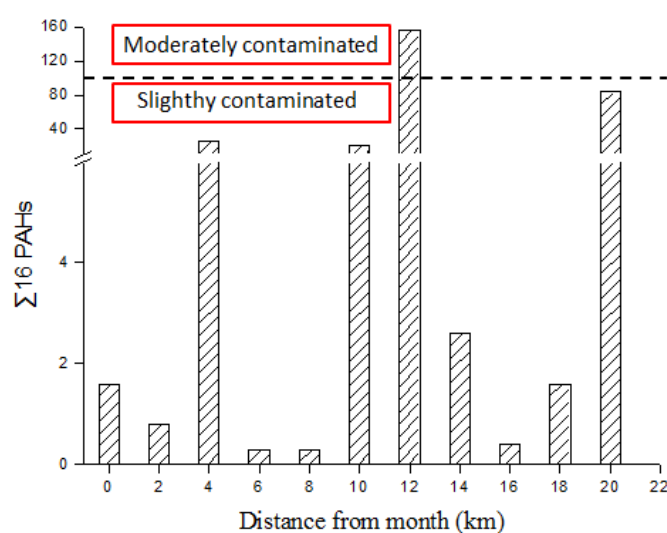


Figure 4. Concentration of total PAHs (ng g^{-1} dry weight) in sediments from Goiana estuary, northeastern Brazil. The dashed line denotes the limit between low and moderate contamination according to Baumard et al. (1998).

The highest PAH concentrations were observed at Sts. S7 and S11 followed by S3 and S6. At these stations, the most abundant individual PAHs were fluoranthene, pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene that accounted for approximately 50% of total PAHs. Fluoranthene and pyrene have been pointed out as good proxies for sugarcane combustion (Magalhães et al., 2007), a common practice in the Goiana River watershed.

Petrogenic sources of PAHs are dominated by low molecular weight (LMW) compounds with two and three aromatic rings, whereas pyrolytic sources tend to produce high molecular weight (HMW) compounds with four or more aromatic rings (Boehm et al., 2005). The ratio of HMW to LMW PAHs has been used for inferring sources to the environment (Soclo et al., 2000). Most sediment samples collected from Goiana estuary exhibited ratios below 1 (Table 4), suggesting prevalence of pyrolytic sources. The only exception was St. S4 (LMW/HMW = 2) that suggested petrogenic inputs. St. S4 is located close to inactive shrimp aquaculture ponds that released effluents directly into the estuary in the past (Barcellos et al., 2016). Total PAHs were very low at S4 probably due to prevalence of sandy sediments (Table 2).

Ratios between PAH isomer pairs have been used for inferring sources to the environment (Budzinski et al., 1997; Tam et al., 2001; Yunker et al., 2002; Yunker et al., 2014). Caution has to be taken regarding the conclusion drawn exclusively from these diagnostic ratios, since their thresholds were based on data obtained from temperate climate matrices. In tropical regions, as Goiana estuary, high temperatures, solar intensity and microbial activity may play an important role in determining the degradation rate, which could interfere in the ratio interpretation (Wagener et al., 2010). Thus, more studies in tropical areas with specific PAH sources should be performed to better understand about these ratios. In this study, the following ratios were calculated:

fluoranthene to fluoranthene plus pyrene (Fl/Fl+Py), indeno[1,2,3-cd]pyrene to indeno[1,2,3-cd]pyrene plus benzo[ghi]perylene (IP/IP+BghiP), anthracene to anthracene plus phenanthrene (An/An+Ph), and benz[a]anthracene to benz[a]anthracene plus chrysene (BaA/BaA+Chry). In some sediments, one of the isomer pair was not present and, in such case, half of limit of quantification (0.03) was used for ratio calculation. The ratios at St. S12 could not be calculated in any case.

According to Figure 5, was observed a mixture of sources throughout the estuary, except at Sts. S3, S6, S7 and S11, which were predominantly pyrolytic. Plotting the pairs of isomers IP / IP + BghiP and Fl / Fl + Py, it was observed combustion of oil and its derivatives contribution at Sts. S3, S6, S10 and S11, and biomass combustion dominated at St. 7 (Figure 5a). Probably St. 7 reflects PAHs from sugarcane straw burning, a frequent practice during the pre-harvest period from a farm located in the surrounding area. St. 1 presented a contribution of both combustion sources, and the other stations indicated mixture of sources of PAHs (petrogenic and pyrolytic) (Figure 5a). The An / An + Ph and Fl / Fl + Py ratios showed petrogenic and petroleum combustion at St. S1, S4 and S10 (Figure 5b). Once again, Sts. S3, S6, S7 and S11 indicated prevalence of pyrolytic sources (Figure 5b), corroborating the previous results. Sts. S2, S5, S8 and S9 indicated oil and its derivatives direct input (Figure 5b). Plotting the ratios BaA / BaA + Chry and Fl / Fl + Py, it is possible to observe a mixture of sources at Sts. S1, S2, S8 and S10 (Figure 5c). PAHs at Sts. S3, S6, S7 and S11 were found to be predominantly from combustion and Sts. S4, S5 and S9 indicated petrogenic sources prevalence (Figure 5c). These results suggest that there a several PAHs sources at this estuary and a more detailed study should be done to better understand their origin and fate.

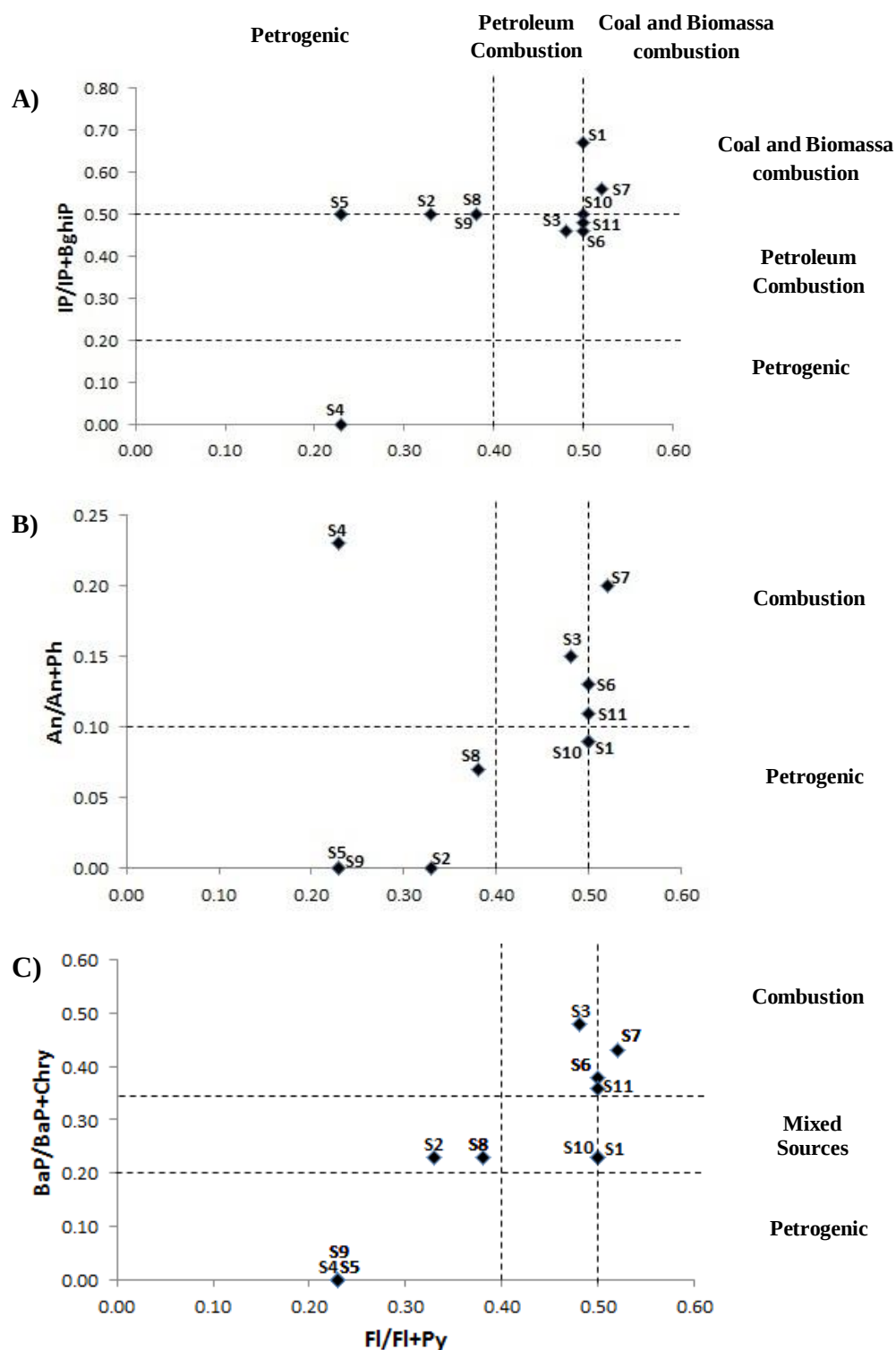


Figure 5. Cross plots for the ratios of (A) $IP/IP+BghiP$ to $Fl/Fl+Py$, (B) $An/An+Ph$ to $Fl/Fl+Py$ and (C) $BaP/BaP+Chry$ to $Fl/Fl+Py$ in sediments of Goiana estuary, northeastern Brazil.

For investigating whether oil combustion comes from gasoline or diesel, ratios of benzo[ghi]perylene to indene[1,2,3-cd]pyrene (BghiP/IP), and benz[a]anthracene to benzo[a]perylene (BaA/BaP) have been used (Li; Kamens, 1993, Zhang et al., 2004).

Diesel is the most frequently used fossil fuel in marine vessels from Goiana estuary. However, a mixture of gasoline and diesel combustion was observed at all stations except Sts. S7, where diesel predominated (Figure 6). The ratios in Sts. S4 and S12 could not be calculated.

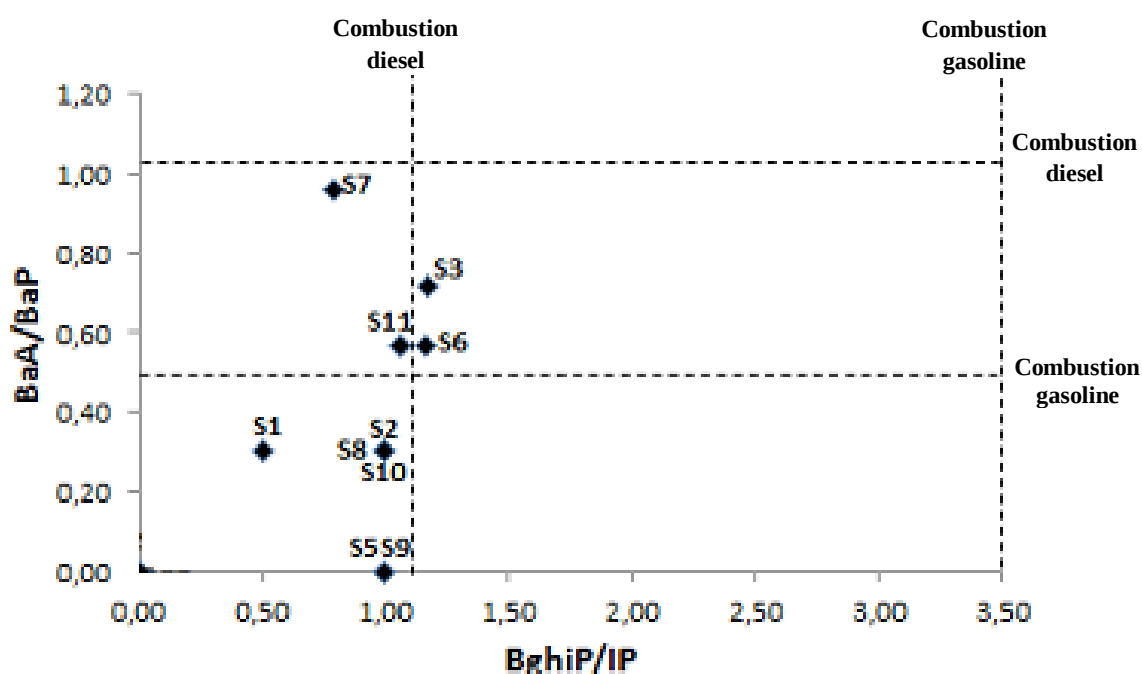


Figure 6. Cross plot of the ratios benz[a]anthracene to benzo[a]perylene (BaA/BaP) and benzo[ghi]perylene to indeno[1,2,3-cd]pyrene (BghiP/IP) in sediments of Goiana estuary, northeastern Brazil. Ratio BaA/BaP (≈ 0.5 = Combustion gasoline; ≈ 1.1 = Combustion diesel). Ratio BghiP/IP (≈ 3.5 = Combustion gasoline; ≈ 1.1 = Combustion diesel).

To assess the quality of sediments regarding their PAHs toxic potential, the data set was compared to sediment quality guidelines proposed by McDonalds et al. (1996). At the main channel of Goiana estuary, none of PAH concentrations exceeded proposed limits, suggesting that the investigated compounds pose no risk to the local ecosystem.

Conclusion

This study provided information on the distribution and dynamics of aromatic hydrocarbons at Goiana estuary. Low levels of aromatic hydrocarbons were found in both water column and sediment. Concentration of petroleum hydrocarbons in surface waters of Goiana estuary is influenced mainly by the occurrence of an ETM. In the dry season, such a feature traps contaminants in the upper estuary, preventing them from being transported toward the ocean. There are evidences of the occurrence of hydrocarbon retention in Goiana Estuary, which is observed by parameters such as turbidity and salinity. PAHs concentration in sediments is mainly controlled by distribution of organic matter and fine particles (silt and clay). Mixed PAH sources were identified in sediments of Goiana estuary although pyrolytic contribution seems to be larger, introduced probably by the maritime transport (fishing and tourism), and eventually by industrial soot and the burning of sugar cane activities. Petrogenic sources of PAHs are probably derived from urban discharges and industries, from shrimp farming, in addition to oil spills from vessels that navigate in the area. PAH concentrations in sediments were low and probably do not imply in adverse biological effects. It is preeminent that other studies in the area be performed, specially sampling the margins of the channel, that could bring some new insights to our knowledge.

References

- ANA (Agência Nacional de Águas), 2017. Acess in: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/informacoes hidrologicas/informacoes hidropx>.
- Araghi, P.E., Bastami, K.D., Rahmanpoor, S., 2014. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 89, 494-498.

Barcellos, R. L.; Alves, C. S.; Fetter Filho, A. F. H., 2016. Geoquímica e Dinâmica Sedimentar do Sistema Estuarino do Rio Goiana. 1. ed. Saarbrücken, Alemanha: NEA-Edições, v. 1. 89 p.

Barletta, M. and Costa, M. F., 2009. Living and non-living resources exploitation in a tropical semi-arid estuary. *Journal of Coastal Research*, v. 56, 371-375.

Barletta, M.; Barbosa-Cintra, S.C.T. ; Cysneiros, F.J.A. ; Costa, M.F. ; Lucena, L.R.R., 2012. The interaction rainfall vs. weight as determinant of total mercury concentration in fish from a tropical estuary. *Environmental Pollution* (1987), v. 167, 1-6.

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and smusels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 17, 765-776.

Bícego, M.C., Weber, R.R. & Ito, R.G., 1996. Hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, v. 32, 549–553.

Bícego, M.C., Zanardi, E., Taniguchi, S., Weber, R.R., 2002. Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, 1166-1169.

Bícego, M.C., Taniguchi, S., Yogui, G.T., Montone, R.C., Silva, D.A.M., da, Lourenço, R.A., Martins, C. de C., Sasaki, S.T., Pellizari, V.H., Weber, R.R., 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, 1804–1816.

Bícego, M.C., Zanardi-Lamardo, E., Taniguchi, S., Martins, C.C., 2009. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Science*, v. 21, 209-220.

Boehm, P.D., 2005. 15 - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), in: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), *Environmental Forensics*. Academic Press, Burlington, 313-337 p.

Brasil, 2007. Decreto de 26 de setembro de 2007. Cria a Reserva Extrativista Acau-Goiana, nos Municípios de Pitimbu e Caapora, no Estado da Paraíba, e Goiana, no Estado de Pernambuco. 2007. Diário Oficial da União, Brasília, 27 set. 2007. Acess in: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007/2010/2007/Dnn/Dnn11351.htm>

Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, v. 58, 85–97.

CPRH, 2003- Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco: Gerenciamento Costeiro. 214p.

Cullen, W.R., Li, X.F., and Reimer, K.J., 1994. Degradation of phenanthrene and pyrene by microorganisms isolated from marine sediment and seawater. *Science of The Total Environment*. 156, 27-37.

Chen, B.L., Xuan, X.D., Zhu, L.Z., Wang, J., Gao, Y.Z., Yang, K., Shen, X.Y., Lou, B.F., 2004. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface waters, sediment and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*, v. 38, 3558–3568.

Cheollee, B., Shimizu, Y., Matsuda, T., Matsui, S., 2005. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in deposited road particles (DRPs) from lake Biwa area, Japan. *Environmental Science and Technology*, v.39, 7402–7409.

Chizhova, T., Hayakawa, K., Tishchenko, P., Nakase, H., Koudryashova, Y., 2013. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea. *Deep Sea Res. Part II Topical Studies in Oceanography*. v. 86–87, 19–24.

Chouksey, M.K., Kadam, A.N., Zingde, M.D., 2004. Petroleum hydrocarbon residues in the marine environment of Bassein-Mumbai. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, 637-647.

Countway, R.E., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry*, v. 34, 209–224.

Curtosi, A., Pelletier, E., Vodopivec, C.L., Mac Cormack, W.P., 2009. Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica. *Antarctic Science*, v. 21, 329–339.

Darilmaz E, Kucuksezgin F.,2007. Distribution and origin of hydrocarbons in surficial sediments from the Eastern Aegean Sea (Izmir Bay). *Marine Pollution Bulletin* v. 54, 1813–1838

Davies, B. E., 1974. Loss-on-ignition as an Estimate of Soil Organic Matter. *Soil Science Society of America*, v. 38, 347-353.

De Domenico, L., Crisafi, E., Magazzù, G., Puglisi, A., La Rosa, A., 1994. Monitoring of petroleum hydrocarbon pollution in surface waters by a direct comparison of fluorescence spectroscopy and remote sensing techniques. *Marine Pollution Bulletin*, v. 28, 587-591.

DANATRAN, 2015. Ministério das Cidades, Departamento Nacional de Trânsito. Acess in:
http://www.cidades.ibge.gov.br/painel/frota.php?lang=_ES&codmun=260620&search=pernambuco|goiana

Dyer, K.R. 1995. Sediment transport processes in estuaries. In: Perillo GME, editor. *Geomorphology and sedimentology of estuaries*. New York: Elsevier, 423-449 p.

Ehrhardt, M., 1983. Determination of dissolved/dispersed hydrocarbons, in: Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (Eds.), *Methods of seawater analysis*, 2 ed. Verlag Chemie Weinheim, New York, 190-281 p.

Ferreira, G. V. B.; Barletta, M ; Lima, A.R.A. ; Dantas, D. V. ; Justino, A. K. S. ; Costa, MF, 2016. Plastic debris contamination in the life cycle of Acoupa weakfish (*Cynoscion acoupa*) in a tropical estuary. *ICES Journal of Marine Science Online*, v. 73, 1-23.

Flemming, B. W., 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Research*, 20 (10–11), 1125–1137.

- Geyer, W.R., Woodruff, J.D. & Traykovski, P., 2001. Sediment transport and trapping in the Hudson River estuary. *Estuaries*, v. 24, 670–679.
- Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal Chromatograph A*, v. 1027, 49–53.
- Gogou A, Bouloubassi I, Stephanou EG, 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, v. 68, 265–282.
- González, J.J., Viñas, L., Franco, M.A., Fumega, J., Soriano, J.A., Grueiro, G., Muniategui, S., López-Mahía, P., Prada, D., Bayona, J.M., Alzaga, R., Albaigés, J., 2006. Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, v. 53, 250–259.
- Gorenc, S., Kostaschuk, R. & Chen, Z., 2004. Spatial variations in heavy metals on tidal flats in the Yangtze Estuary, China. *Environmental Geology*, v.45, 1101-1108.
- Guo, W., He, M.C., Yang, Z.F., Lin, C.Y., Quan, X.C., Wang, H.Z., 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China' *Chemosphere*, v. 68, 93–104.
- Guzzella, L., Roscoli, C., Vigano, L., Saha, M., Sakar, S.K., 2005. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environment International*, v. 31, 523–534.
- He, X.R., Pang, Y., Song, X.J., Chen, B.L., Feng, Z.H., Ma, Y.Q., 2014. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 80 (1), 52–58.
- IOC, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. Intergovernmental Oceanographic Commission, Manual and Guides, 13-35 p.

Kamal, A., Malik, R.N., Martellini, T., Cincinelli, A., 2014. Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab province (Pakistan). *Science Total Environment*, v. 493, 562–570.

Knap, A.H., Burns, K.A., Dawson, R., Ehrhardt, M., Palmork, K.H., 1986. Dissolved/dispersed hydrocarbons, tarballs and the surface microlayer: Experiences from an IOC/UNEP Workshop in Bermuda, December, 1984. *Marine Pollution Bulletin*, v. 17, 313-319.

Keshavarzifard, M.; Zakaria, M.P.; Hwai, T.S.; Yusuff, F.M.; Mustafa, S.; Vaezzadeh, V.; Magam, S.M.; Masood, N.; Alkhadher, S.A.A.; Fatemeh, A.-J., 2014. Baseline distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*, v. 88, 366–372.

Khairy, M.A., Weinstein, M.P., Lohmann, R., 2014. Trophodynamic behavior of hydrophobic organic contaminants in the aquatic food web of a Tidal River. *Environmental Science & Technology*, v. 48, 12533–12542.

Kim, N.S., Hong, S.H., Yim, U.H., Shin, K.W., Shim, W.J., 2014. Temporal changes in TBT pollution in water, sediment, and oyster from Jinhae Bay after the total ban in South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 86, 547-554

Kowalsha, M., GULLER, H., and COCKE, D.L., 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment*, v.141, 223-240.

Lauenstein, G.G. and Cantillo, A.Y., 1998. Sampling and analytical methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project. 1993-1996 Update. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. 233 p.

Lazorchak, J.M., Josephs, J., 2003. A Compendium of Chemical, Physical and Biological Methods for Assessing and Monitoring the Remediation of Contaminated Sediment Sites. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 291 p.

Law, R.J., 1981. Hydrocarbon concentrations in water and sediments from UK marine waters, determined by fluorescence spectroscopy. *Marine Pollution Bulletin*, v. 12, 153-157.

- Lemos, R.T. de O., Carvalho, P.S.M., de, Zanardi-Lamardo, E., 2014. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. *Marine Pollution Bulletin*, v. 82, 183–188.
- Li, C.K., Kamens, R.M., 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, v. 27A, 523–532.
- Lima, A. R. A., Costa, M. F. and Barletta, M., 2014. Distribution patterns of microplastics within the plankton of a tropical estuary. *Environmental Research*, v. 132, 146–155.
- López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M.J., Sanz, F., Chi, X., Maenhaut, W., 2008. Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, v. 42, 1941-1957.
- Luo, X., Chen, S., Mai, B., Yang, Q., Sheng, G., Fu, J., 2006. Polycyclic aromatic hydro-carbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution*, v. 139, 9 - 20.
- Maciel, D. C.; Costa, B. V. M. ; Santos, L. P. S. ; Souza, J. R. B. ; Zanardi-Lamardo, E., 2015a . Avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). *Tropical Oceanography (Online)*, v. 43, 26-37.
- Maciel, D. C.; Souza, J. R. B.; Taniguchi, S.; Bícigo, M. C.; Zanardi-Lamardo, E., 2015b. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 101, n. 1, 429-433.
- Magalhães, D., Bruns, R.E., Vasconcellos, P.C., 2007. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova*, v. 30, 577-581.
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*, v. 31, 1116-1127.

Men, B., He, M., Tan, L., Lin, C., Quan, X., 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, 818-826.

Mostafa, A. R., Wade, T. L., Sweet, S. T., Al-Alimi, A. A., & Barakat, A. O., 2009. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of Marine Systems*, v. 78, 1–8.

Neff, J. M., 1984. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particles by aquatic animals. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, v. 319, 132-136.

NRC, 2003. National Research Council. *Oil in the sea III: Inputs fates and effects*. Washington, National Academy of Sciences, 265 p.

Paez-Osuna, F.; Ruiz-Fernandez A.C.; Botello A.V.; Ponce-Velez G.; Osuna-Lopez J.I.; Frias-Espericueta M.G.; Lopez-Lopez G.; Zazueta-Padilla H.M.; et al., 2002. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: An overview. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, 1303-1308.

Patrolecco L, Ademollo N, Capri S, Pagnotta R, Polesello S., 2010. 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* v. 81, 1386–1392.

Pereira-Filho, J.; Schettini, C.A.F.; Rörig, L.; Siegle, E. 2001. Intratidal variation and net transport of dissolved inorganic nutrients, POC and chlorophyll a in the Camboriú River estuary, Brazil. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 53, 249-257.

Quevauviller, P. H.; Cofino, W.; Vijverberg, A.; Wells, D. E.; Griepink, B., 1992. Quality assurance in marine monitoring. *Proceedings of the workshop held in Noordwijkerhout*. 21–23 May 1990, p. 43.

Schettini, C.A.F., Almeida, D.C. ; Siegle, E.; Alencar, A.C.B. 2010. A snapshot of suspended sediments and fluid mud distributions in the Tijucas Bay (Brazil): a mixed-energy environment. *Geo-Marine Letters*, v. 30, 47-62.

Schettini, C.A.F.; Miranda, J.B.; Valle-Levinson, A.; Truccolo, E.C. 2016a. The circulation of the lower Capibaribe estuary (Brazil) and its implications for the transport of scalars. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 64(3), 263-276.

Schettini, C.A.F., Paiva, B.P., Batista, R.A.L., Oliveira-Filho, J.C., Truccolo, E.C., 2016b. Observation of an Estuarine Maximum Turbidity Zone in the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64(2):00-00.

Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*. v.40, p. 387–396.

Stout, S.A., Uhler, A.D., Emsbo-Mattingly, S.D., 2004. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. *Environmental Science Technology*, v. 38, 2987–2994.

Suguio, K., 1973. *Introdução à sedimentologia*. Editora E. Blücher, São Paulo. 317 p.

Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H., Wong, Y.S., 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, v. 114, 255–263.

Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies*. London, Chapman & Hall, 615 p.

Tolosa, I., de Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.-P., Bartocci, J., Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, 44–60.

Uncles, R. J.; Barton, M. L.; Stephens, J. A., 1994. Seasonal variability of fine-sediment concentrations in the turbidity maximum region of the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 38, n. 1, 19-39.

Uncles, R.J.; Stephens, J.A.; Harris, C., 2006. Runoff and tidal influences on the estuarine turbidity maximum of a highly turbid system: The upper Humber and Ouse Estuary, UK. *Marine Geology*, v. 235, 213-228.

UNEP, 1992. Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies 20, 75 p.

USEPA, 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA-600/R-93-089. U.S. Environmental Protection Agency: Office of Research and Development., Washington, D.C., 28 p.

Volkman, J.K.; Holdsworth, D.G., Neill, G.P.; Bavor, H.J., 1992. Identification of natural, antropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science Total Environment*, v. 112, 203-219.

Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, v. 121, 67-79.

Wang X, Yang H, Gong P, Zhao X, Wu G, Turner S, et al., 2010. One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. *Environmental Pollution*, v. 158, 3065–70.

Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31; 237-248.

Wolanski, E.; King, B.; Galloway, D., 1995. Dynamics of turbidity maxima in the Fly River estuary, Papua New Guinea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 40, n. 3, 321-337

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

Yunker, M.B., McLaughlin, F.A., Fowler, M.G., Fowler, B.R., 2014. Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a

pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry*, v. 76, 235–258.

Zamperlini, G.C.M., Santiago-Silva, M., Vilegas, W., 2000. Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionisation and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, v. 889, 281–286.

Zanardi, E.; Bícigo, M.C.; Weber, R.R. 1999a. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, 261-267.

Zanardi, E.; Bícigo, M.C.; Weber, R.R. 1999b. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, 410-413.

Zhang, Z.; Huang, J.; Yu, G.; Hong, H., 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*, v.130, 249–261.

Supplementary Material

Table 1. Average and standard deviation (SD) of water column salinity (psu), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and turbidity (NTU) recorded at each sampling station along the Goiana estuary during spring high tide (December 14, 2015). Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km).

Stations	Distance of mouth (km)	Salinity (PSU) (Average $\pm$ SD)	Turbidity (NTU) (Average $\pm$ SD)	Chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Average $\pm$ SD)
1	0 km	37.51 $\pm$ 0.10	8.14 $\pm$ 0.59	1.25 $\pm$ 0.14
2	1 km	37.56 $\pm$ 0.04	9.97 $\pm$ 5.08	1.48 $\pm$ 0.23
3	2 km	37.58 $\pm$ 0.02	8.82 $\pm$ 3.65	1.27 $\pm$ 0.08
4	3 km	37.53 $\pm$ 0.01	11.49 $\pm$ 1.01	1.99 $\pm$ 0.24
5	4 km	37.21 $\pm$ 0.81	13.85 $\pm$ 1.19	2.36 $\pm$ 0.18
6	5 km	36.89 $\pm$ 0.07	14.07 $\pm$ 1.74	2.86 $\pm$ 0.06
7	6 km	36.32 $\pm$ 0.03	13.47 $\pm$ 0.94	3.52 $\pm$ 0.27
8	7 km	34.54 $\pm$ 0.25	11.96 $\pm$ 1.39	3.91 $\pm$ 0.07
9	8 km	33.27 $\pm$ 0.12	14.31 $\pm$ 2.87	4.22 $\pm$ 0.14
10	9 km	31.92 $\pm$ 0.02	14.25 $\pm$ 4.72	4.47 $\pm$ 0.32
11	10 km	30.94 $\pm$ 0.18	20.21 $\pm$ 7.08	4.81 $\pm$ 1.01
12	11 km	29.99 $\pm$ 0.03	17.85 $\pm$ 2.76	4.68 $\pm$ 0.13
13	12 km	28.87 $\pm$ 0.09	16.71 $\pm$ 1.90	4.60 $\pm$ 0.06
14	13 km	28.24 $\pm$ 0.03	15.71 $\pm$ 3.12	4.66 $\pm$ 1.04
15	14 km	29.53 $\pm$ 0.39	16.04 $\pm$ 4.89	4.44 $\pm$ 0.91
16	15 km	28.77 $\pm$ 0.01	15.18 $\pm$ 0.60	4.50 $\pm$ 0.08
17	16 km	27.95 $\pm$ 0.02	15.36 $\pm$ 1.86	4.45 $\pm$ 0.07
18	17 km	27.40 $\pm$ 0.03	16.36 $\pm$ 2.24	4.58 $\pm$ 0.64
19	18 km	26.92 $\pm$ 0.18	15.75 $\pm$ 1.17	4.21 $\pm$ 1.28
20	19 km	26.02 $\pm$ 0.27	15.23 $\pm$ 1.07	4.47 $\pm$ 0.25
21	20 km	22.35 $\pm$ 0.37	21.89 $\pm$ 6.42	4.40 $\pm$ 0.91
22	21 km	18.95 $\pm$ 0.15	27.50 $\pm$ 4.79	4.88 $\pm$ 0.57
23	22 km	16.92 $\pm$ 0.45	28.38 $\pm$ 3.82	5.37 $\pm$ 0.36
24	23 km	13.75 $\pm$ 0.27	23.64 $\pm$ 3.00	6.89 $\pm$ 0.59
25	24 km	11.23 $\pm$ 0.29	23.73 $\pm$ 3.40	8.82 $\pm$ 1.21
26	25 km	8.65 $\pm$ 0.41	24.51 $\pm$ 4.14	9.33 $\pm$ 0.48
27	26 km	4.81 $\pm$ 0.15	23.65 $\pm$ 3.88	7.07 $\pm$ 0.36
28	27 km	1.55 $\pm$ 0.00	16.33 $\pm$ 3.14	4.20 $\pm$ 0.34
29	28 km	0.32 $\pm$ 0.00	9.14 $\pm$ 0.89	3.44 $\pm$ 0.09
30	29 km	0.20 $\pm$ 0.00	12.92 $\pm$ 2.57	4.19 $\pm$ 0.91

Tabela 2. Average and standard deviation (SD) of water column salinity (psu), chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) and turbidity (NTU) recorded at each sampling station along the Goiana estuary during spring low tide (December 14, 2015). Distances are referenced to the estuarine mouth (0 km).

Stations	Distance of mouth (km)	Salinity (PSU) (average $\pm$ SD)	Turbidity (NTU) (Average $\pm$ SD)	Chlorophyll ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Average $\pm$ SD)
1	0 km	36.47 $\pm$ 0.03	12.04 $\pm$ 6.32	3.31 $\pm$ 0.84
2	1 km	35.44 $\pm$ 0.13	13.98 $\pm$ 2.70	3.61 $\pm$ 1.41
3	2 km	34.69 $\pm$ 0.01	11.87 $\pm$ 1.30	4.10 $\pm$ 0.16
4	3 km	33.26 $\pm$ 0.28	11.33 $\pm$ 4.97	3.70 $\pm$ 1.46
5	4 km	31.89 $\pm$ 0.38	12.85 $\pm$ 1.10	4.38 $\pm$ 0.18
6	5 km	30.71 $\pm$ 0.03	13.38 $\pm$ 0.75	4.57 $\pm$ 0.15
7	6 km	30.09 $\pm$ 0.07	12.93 $\pm$ 1.16	4.58 $\pm$ 0.27
8	7 km	29.33 $\pm$ 0.01	13.91 $\pm$ 1.50	4.48 $\pm$ 0.26
9	8 km	28.88 $\pm$ 0.13	13.39 $\pm$ 5.50	4.19 $\pm$ 1.66
10	9 km	28.16 $\pm$ 0.24	15.47 $\pm$ 3.50	4.46 $\pm$ 0.98
11	10 km	28.72 $\pm$ 0.03	13.49 $\pm$ 1.15	4.52 $\pm$ 0.31
12	11 km	28.21 $\pm$ 0.13	13.72 $\pm$ 1.37	4.58 $\pm$ 0.38
13	12 km	27.24 $\pm$ 0.14	13.79 $\pm$ 3.89	4.41 $\pm$ 0.27
14	13 km	26.86 $\pm$ 0.03	17.28 $\pm$ 0.97	4.47 $\pm$ 0.24
15	14 km	25.54 $\pm$ 0.03	18.29 $\pm$ 1.60	4.53 $\pm$ 0.25
16	15 km	23.03 $\pm$ 0.28	18.62 $\pm$ 1.57	4.47 $\pm$ 0.78
17	16 km	19.72 $\pm$ 0.01	21.67 $\pm$ 0.87	4.94 $\pm$ 0.37
18	17 km	17.09 $\pm$ 0.01	31.60 $\pm$ 2.31	5.82 $\pm$ 0.33
19	18 km	15.54 $\pm$ 0.01	26.38 $\pm$ 1.94	6.54 $\pm$ 0.27
20	19 km	14.28 $\pm$ 0.14	28.22 $\pm$ 3.66	7.23 $\pm$ 0.30
21	20 km	13.16 $\pm$ 0.02	31.44 $\pm$ 1.49	8.14 $\pm$ 0.26
22	21 km	12.21 $\pm$ 0.04	31.71 $\pm$ 0.85	8.88 $\pm$ 0.22
23	22 km	11.28 $\pm$ 0.23	29.60 $\pm$ 2.06	9.63 $\pm$ 0.62
24	23 km	7.97 $\pm$ 0.15	26.30 $\pm$ 2.20	8.78 $\pm$ 0.19
25	24 km	5.39 $\pm$ 0.06	30.36 $\pm$ 5.39	9.82 $\pm$ 1.10
26	25 km	3.47 $\pm$ 0.01	17.76 $\pm$ 2.25	5.93 $\pm$ 0.47
27	26 km	2.20 $\pm$ 0.22	13.91 $\pm$ 4.41	4.49 $\pm$ 0.35
28	27 km	1.64 $\pm$ 0.00	12.93 $\pm$ 0.49	4.14 $\pm$ 0.09

4. CONCLUSÃO GERAL

- As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos na água e sedimento do estuário do Rio Goiana são baixas, classificando esse ambiente como pouco contaminado, sugerindo que provavelmente não causam efeitos sobre a biota local.
- A concentração de DDPHs no estuário do Goiana está intimamente relacionada com o material particulado em suspensão (MPS), resultando no acúmulo destes compostos na zona de turbidez máxima da região, dificultando o transporte desses contaminantes para o oceano.
- A forte relação entre os DDPHs e o material particulado em suspensão (MPS) indica que a maioria desses contaminantes se encontra na forma dispersa e não dissolvida, e aponta o MPS como um bom proxy para os DDPHs nesse ecossistema estuarino.
- As águas fluviais provavelmente são as principais rotas de entrada de DDPHs para estuário do Goiana, uma vez que os ventos predominantes na região não favorecem a deposição atmosférica sobre este corpo d'água.
- Os HPAs no sedimento estão associados com a matéria orgânica e fração de finos, sendo estes oriundos de uma mistura de fontes, porém com predominância pirolítica.
- São necessários outros estudos na área, realizando amostragem de sedimentos nas margens do estuário, a fim de melhor compreender a dinâmica destes contaminantes.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, P.H., 1994. Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. In: D.J. Hoffman, B.A. Rattner, G.A. Burton Jr., and J. Cairns Jr. (eds.), **Handbook of Ecotoxicology**. Lewis Publishers, Boca Raton. 1-330 p.
- ATSDR, 1990a. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Benzo(a)pyrene**. ATSDR/TP-88-05. 38 p.
- ATSDR, 1990b. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. ATSDR/TP-90-20. 46 p.
- BARCELLOS, R. L.; ALVES, C. S.; FETTER FILHO, A. F. H., 2016. **Geoquímica e Dinâmica Sedimentar do Sistema Estuarino do Rio Goiana**. 1. ed. Saarbrücken, Alemanha: NEA- Edições, v. 1. 89 p.
- BARBOSA, S.C.T., 2010. **Mercúrio total em *Cathorops spixii* Agassiz, 1829 (Actinopterygii - Ariidae) no estuário do Rio Goiana: variações espaciais e sazonais**. 35f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.
- BARLETTA, M.; COSTA, M. F., 2009. Living and non-living resources exploitation in a tropical semi-arid estuary. **Journal of Coastal Research**, v. 56, 371-375.
- BECHMANN, R.K., LARSEN, B.K., TABAN, I.C., HELLGREN, L.I., MØLLER, P., SANNI, S., 2010. Chronic exposure of adults and embryos of (*Pandalus borealis*) to oil causes PAH accumulation, initiation of biomarker responses and an increase in larval mortality. **Marine Pollution Bulletin** 60, 2087-2098.
- BEETON, A. M.; ALLEN, J. R.; ANDREN, A. V.; DURFEE, R. L.; FREEMAN, A. M.; METCALF, R. L.; NISBET, I. C. T., SANDERS, J. E.; SODERGREN, A.; ZITKO, V., 1979. **Polychlorinated biphenyls**. Washington: National Academy of Sciences. 182 p.
- BIANCHI, T. S., 2006. **Biogeochemistry of Estuaries**. Oxford University Press, USA. 720 p.
- BÍCEGO, M.C., 1996. **Alguns aspectos sobre a degradação fotoquímica e a deterioração de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BÍCEGO, M.C., ZANARDI, E., TANIGUCHI, S., WEBER, R.R., 2002. Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, 1166-1169.

BÍCEGO, M.C.; ZANARDI, E.; WEBER, R.R., 2003. Four years survey of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Revista Brasileira de Oceanografia – Brasil**, v. 51 (N. Unico), 33–38.

BÍCEGO, M.C., SEYFFERT, B.H., MARTINS, C.C., Fillmann, G., 2008. **Poluição por petróleo**, in: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Eds.), **Poluição Marinha**. Interciência Ltda., Rio de Janeiro.

BÍCEGO, M.C., ZANARDI-LAMARDO, E., TANIGUCHI, S., MARTINS, C.C., DA SILVA, D.A.M., SASAKI, S.T., ALBERGARIA-BARBOSA, A.C.R., PAOLO, F.S., WEBER, R.R., MONTONE, R.C., 2009. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island. Antarctica. **Antarctic Science**, v. 21, 209–220.

BECHMANN, R.K., LARSEN, B.K., TABAN, I.C., HELLGREN, L.I., MØller, P., SANNI, S., 2010. Chronic exposure of adults and embryos of (*Pandalus borealis*) to oil causes PAH accumulation, initiation of biomarker responses and an increase in larval mortality. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, 2087-2098.

BEYER, J. et al, 2010. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 30, n. 3, p. 224–244.

BRAZIL, C., 2014. **Goiana atrai novas fábricas**. Disponível em: http://www.oempreiteiro.com.br/Publicacoes/15105/Goiana_atrai_novas_fabricas.aspx. Acesso em: 20/03/2015.

BOEHM, P.D., 2005. 15 - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), in: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), **Environmental Forensics**. Academic Press, Burlington, 313-337 p.

CARVALHO, P.S.M., KALIL, D.d.C.B., NOVELLI, G.A.A., BAINY, A.C.D., FRAGA, A.P.M., 2008. Effects of naphthalene and phenanthrene on visual and prey capture endpoints during early stages of the dourado *Salminus Brasiliensis*. **Marine Environmental Research**, v. 66, 205-207.

CABRAL, G. J. C. M., 2016. **Aspectos jurídicos e ambientais das águas e a situação crítica da Bacia Hidrográfica da Zona da Mata Norte-PE/Rio Goiana e Capibaribe-Mirim**. Disponível em: <http://www.escrevendodireito.com.br/downloadsartigosgutemberg.pdf>. Acessado em: 12 de junho de 2016.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; CHARLES B.; KHALLL, M.; 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and Polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, 888-894.

CONDEPE/FIDEM., 2005. **Agência Estadual de Planejamento e Pesquisa de Pernambuco. Bacia Hidrográfica do rio Goiana e Sexto grupo de pequenos rios litorâneos - GL 6**. Recife. 65 p. I. (Série CDU 550.1 (8/3.4). (Série bacias hidrográficas de Pernambuco, 2).

CPRH. 1993. **Projeto piloto da bacia hidrográfica do rio Goiana-PE: macrozoneamento; aspectos conceituais e metodológicos, versão preliminar – fase 1**. Recife, 80 p.

CPRH, 2008. **Relatório de monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco em 2008**. Recife, 96 p. Disponível em <http://www.cprh.pe.gov.br>.

CPRM, 2005. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea**. Diagnóstico do município de Goiana, Pernambuco, 20 p.

CORDEIRO, L.H., 2003. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos do estuário de Laguna dos Patos-RS**. 131f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Programa de Pós-graduação em Oceanografia física, química e geológica, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande do Sul.

DANTAS, D.V., 2008. **Variação espaço-temporal das espécies da família Ariidae (Siluriformes) no Estuário do Rio Goiana (PE / PB – Brasil)**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Programa de Pós-Graduação em Oceanografia- PPGO, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

DANTAS, D.V.; BARLETTA, M.; COSTA, M. F.; BARBOSA-CINTRA, S. C. T.; POSSATTO, F. E.; RAMOS, J. A. A; LIMA, A. R. A.; SAINT-PAUL, U., 2010. Movement patterns of catfishes (Ariidae) in a tropical semi-arid estuary. **Journal of Fish Biology**, v. 76, 2540-2557.

DAVIES, B. E., 1974. Loss-on-ignition as an Estimate of Soil Organic Matter. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 38, 347-353.

DISSANAYAKE, A., BAMBER, S.D., 2010. Monitoring PAH contamination in the field (South west Iberian Peninsula): Biomonitoring using fluorescence spectrophotometry and physiological assessments in the shore crab *Carcinus maenas* (L.) (Crustacea: Decapoda). **Marine Environmental Research**, v. 70, 65-72.

DNH, 2015. **Tábuas de Marés**. Disponível em: <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/30645Dez2015.htm>. Acesso em: 02/12/2015.

DOVAL, M.D., MOROÑO, A., PAZOS, Y., LOPEZ, A., MADRIÑÁN, M., CABANAS, J.M., MANEIRO, J., 2006. Monitoring dissolved aromatic hydrocarbon in Rias Baixas embayments (NW Spain) after Prestige oil spills: Relationship with hydrography. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, 205–218.

EHRHARDT, M.; PETRICK, G. 1989. Relative concentrations of dissolved/dispersed fossil fuel residues in Mediterranean surface waters as measured by UV fluorescence. **Marine Pollution Bulletin**, v. 20, 560-565.

FADIGAS, A. B. M.; GARCIA, L. G., 2010. Uma análise do processo participativo para a conservação do ambiente na criação da Reserva Extrativista Acaú-Goiana. **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 22 (3), 561-576.

FAVROD, N., 2012. **Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Bacia do Pina-Bacia Portuária (Porto de Recife)**. 32 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas/Ambientais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

FIGUEIREDO, L.H.M., 1999. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores**. 169 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

FLEMMING, B. W., 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, v. 20 (10–11), 1125–1137.

FRONZA, L., 2006. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 126 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia química, física e biológica) – Setor de Geoquímica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS.

GARLIPP, A. B., 2010. Variabilidade histórica de elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos sob influência da carcinicultura: O sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**. v. 20 (2), 03-18.

GLUYAS, J., SWARBRICK, R., 2003. *Petroleum Geoscience*. Wiley, 359 p.

GONZÁLEZ, J.J et al., 2006. Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, 250-259.

HOSTETTLER, F.D; PEREIRA, W.E.; KVENVOLDEN, K.A.; VAN GEEN, A; LUOMA, S.N.; FULLER, C.C.; ANIMA, R.J., 1999. A record of hydrocarbon input to S. Francisco Bay

as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores – **Marine Chemistry** v. 64, 115 – 127.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2011. **Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE. 176 p.

IARC, 1986. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, v.38. Tobacco Smoking. International Agency for Research on Cancer, Lyon. p. 12-20; 86, 87, 101, 111, 116, 387-394.

IOC, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. **Intergovernmental Oceanographic Commission, Manual and Guides**. 13-35 p .

KANZARI F., SYAKTI, A.D, ASIA, L., MALLERET, L., MILLE, G., JAMOUESSI, B., ABDERRABBA, M., DOUMENQ, P., 2012 Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine and organophosphorus pesticides in surface sediments from Arc river and the Berre lagoon, France. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, 559-576

LEMOES, R.T.O., 2013. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos no estuário de Suape - PE**. Recife. 72p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Programa de Pós-Graduação em Oceanografia - PPGO, Universidade Federal de Pernambuco.

LEMOES, R.T.O. et al., 2014. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. **Marine Pollution Bulletin**, 82, 183-188.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N., 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**. v.144, 985–993.

LIMA, A. L. C., 1996. **Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) – estudo de caso**: Baía de Guanabara. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) -Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LIVINGSTONE, D.R., 1992. Persistent pollutants in marine invertebrates. In: C.H. Walker and D.R. Livingstone (eds.), **Persistent Pollutants in Marine Ecosystems**. Pergamon, Oxford. 3-34.

MACIEL, D. C.; COSTA, B. V. M. ; SANTOS, L. P. S. ; SOUZA, J. R. B. ; ZANARDI-LAMARDO, E., 2015. Avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). **Tropical Oceanography (Online)**, v. 43, 26-37.

- MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**, v. 119, 91–98.
- MANSUR, A.V., 2009. **Evolução histórica do aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos recentes do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá, PR**. 82f. Trabalho de Conclusão de curso (Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica)- Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- MARTINS, C.C., BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., MONTONE, R.C., 2004. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 16, 117-122.
- MARTINS, C.C., 2005 **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 237 p.
- MIRANDA, J.B., 2016. **Avaliação da evolução ambiental no médio estuário do Rio Goiana - PE e suas respectivas assinaturas geoquímicas nos últimos 300 anos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 152 p.
- MMA, 2015 - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Limites da Zona Costeira**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/gestao-territorial/gerenciamento-costeiro/a-zona-costeira-e-seus-m%C3%BAltiplos-usos/caracteristicas-da-zona-costeira>>. Acesso em: 17/12/2015.
- NAYAR, S., GOH, B.P.L., CHOU, L.M., 2004. The impact of petroleum hydrocarbons (diesel) on periphyton in an impacted tropical estuary based on in situ microcosms. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 302, 213–232.
- NRC, 2003. **Oil in the Sea - inputs, fates and effects**, second ed. National Academy Press, Washington.
- PERERA F. P., WHYATT R. M., JEDRYCHOWSKI W., RAUH V., MANCHESTER D., SANTELLA R.M. E OTTMAN R. 1998. Recent developments in molecular epidemiology: A study of the effects of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons on birth outcomes in Poland. **American Journal of Epidemiology**, v. 147, 309-314.
- POLAKIEWICZ, L., 2008. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente**. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo.

QUEVAUVILLER, Ph. et al., 1992. **Quality assurance in marine monitoring. Proceedings of the workshop held in Noordwijkerhout.** 21–23 May 1990, 43 p.

QUEIROZ, M.S.M., 2011. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo do estuário do Rio Potengi, região da grande Natal (RN): Implicações ambientais.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

REIBLE, D.D., POPOV, V., VALSARAJ, K.T., THIBODEAUX, L.J., LIN, F., DIKSHIT, M., TODARO, M.A., and FLEEGER, J.W., 1996. Contaminant fluxes from sediment due to tubificid oligochaete bioturbation. **Water Research**, v. 30, 704-714.

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G., 2004. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environmental**. v. 323, 107–122.

SANTODONATO, J., P. HOWARD E D. BASU. 1981. Health and Ecological Assessment of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. **Journal of Environmental Pathology and Toxicology**, v. 5, 1-368.

SANTOS, R. H. A., 2015. **Avaliação dos níveis de hidrocarbonetos na água e sedimentos do Canal de Santa Cruz-PE.** 52p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas/Ambientais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean sea: occurrence and origin. **Atmospheric Environment**, New York, v. 21, 2247-2259.

SILVA, C.S., MOREIRA, I.T.A., DE OLIVEIRA, O.M.C., QUEROZ, A.F.S., GARCIA, K.S., FALCÃO, B.A., ESCOBAR, N.F.C., RIOS, M.C., 2014. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, 1271 – 1280.

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

SOUZA, N. G. A., 2013. **Estudo geoquímico e geocronológico dos sedimentos de fundo do sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco.** 110 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SUGUIO, K., 1973. **Introdução à sedimentologia.** Editora E. Blücher, São Paulo. 317 p.

- TAHIR, N.M., PANG, S.Y., SIMONEIT, B.R.T., 2015. Distribution and sources of lipid compound series in sediment cores of the southern South China Sea. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, 7557–7568.
- TOKHI, M.E. et al., 2008. Impact of Heavy Metals and Petroleum Hydrocarbons Contamination of the East Port Said Port area, Egypt. **Journal of Applied Sciences**. Res. 4, 1788-1798.
- TORREIRO-MELO, A.G.A.G.; SILVA, J.S.; BIANCHINI, A; ZANARDI-LAMARDO, E.; CARVALHO, P.S.M. 2015. Bioconcentration of phenanthrene and metabolites in bile and behavioral alterations in the tropical estuarine guppy *Poecilia vivipara*. **Chemosphere**, v. 132, 17–23.
- UNEP.,1991. **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments**. [S.l.]: Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 97 p.
- UNEP, 1992. **Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments**. Reference Methods for Marine Pollution Studies, v. 20, 75 p.
- USEPA, 1993. **Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. EPA-600/R-93-089. U.S. Environmental Protection Agency: Office of Research and Development., Washington, D.C.
- USEPA, 2000. **Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, v. 1. Disponível em: http://water.epa.gov/scitech/swguidance/fishshellfish/techguidance/risk/upload/2009_04_23_fish_advice_volume1_v1cover.pdf>. Acesso em: 09/fev/2016.
- VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILLE, G.P., BAVOR Jr, H.J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science Total Environment**, v. 112, 203-219.
- WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y., 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. v. 52, p.129–138.
- WHYATT R. M., PERERA F. P., JEDRYCHOWSKI W., SANTELLA R. M., GARTE S. E BELL D. A. 2000. Association between Polycyclic Aromatic Hydrocarbon- DNA Adduct Levels in Maternal and Newborn White Blood Cells and *Glutathione S-Transferase P1* and *CYP1A1* Polymorphisms1. **Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention**, v. 9, 207-212.

- YAMADA, M. et al, 2003. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem mesocosm. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, 105–113.
- YANG, G., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**. v. 108, 163-171.
- YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, 33, 489-515.
- YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W., 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, 1429-1454.
- YUNKER, M.B., PERREAULT, A., LOWE, C.J., 2012. Source apportionment of elevated PAH concentrations in sediments near deep marine outfalls in Esquimalt and Victoria, B.C., Canada: is coal from an 1891 shipwreck the source? **Organic Geochemistry**, v. 46, 12–37.
- ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999a. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, 261-267.
- ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999b. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, 410-413.
- ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H., 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 130, 249–261.
- ZITKO, V., 2000. **Marine Pollution**. In: HUTZINGER, O. (Ed.). Handbook of Environmental Chemistry. [S.l.]: Springerlink.

ANEXO I - METODOLOGIA

Amostragem água

O estudo das propriedades da água e coleta de amostras para a investigação da contaminação por HCs foram realizados em 14 de dezembro de 2015, movendo-se da foz a montante do estuário do Rio Goiana (PE/PB). Com a finalidade de se obter amostras de água através do gradiente entre as águas doces e marinhas, foi feito primeiramente um levantamento longitudinal na maré alta (das 5:30 às 7:00 da manhã), registrando os parâmetros físicos. Estes foram coletados a cada 1 km e os perfis verticais de salinidade, turbidez e clorofila foram registrados, com o auxílio de um CTD (JFE-Advantech modelo Rinko Profiler). Estes dados foram obtidos ao longo de 30 km do estuário, e o limite superior de salinidade foi determinado como sendo à 27 km da foz. Com base nesse conhecimento prévio, o segundo levantamento foi conduzido da mesma forma na maré baixa (das 11h40 às 13h40), com perfis de CTD a cada 1 km e amostras de água coletadas a cada 3 km (Figura 1, Tabela 1).

As amostras de água foram coletadas a 1 m de profundidade, usando garrafas âmbar de 4L (previamente limpas com solvente orgânico), presas a um suporte de aço-inox. As coletas foram realizadas imediatamente antes do barco parar totalmente, com a proa voltada no sentido contrário à correnteza, para evitar contaminação por óleo proveniente da própria embarcação. Também foram feitos brancos de campo, em tréplica, que consistiram em, no decorrer da coleta, adicionar 20 mL de n-hexano em frascos de armazenamento vazios, expostos à atmosfera local, para assim determinar possíveis contaminações durante a coleta.

Figura 1. Pontos de coleta de água no estuário do Rio Goiana (PE/PB), em 14 de dezembro de 2015.

Fonte: Google Earth.



Tabela 1: Pontos de amostragem de água com seus respectivos posicionamentos geográficos.

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude
P1	7°32'49.91"S	34°50'1.17"O
P2	7°32'20.57"S	34°51'24.27"O
P3	7°32'28.21"S	34°52'35.25"O
P4	7°32'39.68"S	34°53'37.18"O
P5	7°32'15.11"S	34°53'55.98"O
P6	7°33'5.26"S	34°54'42.76"O
P7	7°33'42.94"S	34°55'49.51"O
P8	7°33'27.25"S	34°57'2.81"O
P9	7°33'0.19"S	34°58'17.16"O
P10	7°32'16.82"S	34°59'44.70"O

Amostragem sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas em 12 pontos equidistantes (a cada 2 km), da jusante para montante do estuário do Rio Goiana (PE/PB), durante a estação seca em 16 dezembro/2015 e 12 janeiro/2016 (Figura 2, Tabela 2). As coletas foram realizadas com um amostrador de fundo do tipo van-Veen de aço inoxidável. A camada superficial (primeiros centímetros) foi retirada com o auxílio de uma colher de aço inox, e o material acondicionado em formas de alumínio previamente calcinadas em mufla, por 4 horas, a 450°C. Estas embalagens foram identificadas e dispostas em uma caixa isotérmica com gelo, até a chegada ao laboratório. Posteriormente, foram armazenadas em freezer (-22 °C) até o momento das análises.

Figura 2. Pontos de coleta de sedimentos no estuário do Rio Goiana (PE/PB), em 16 de dezembro de 2015 e 12 de janeiro de 2016. Fonte: Google Earth.

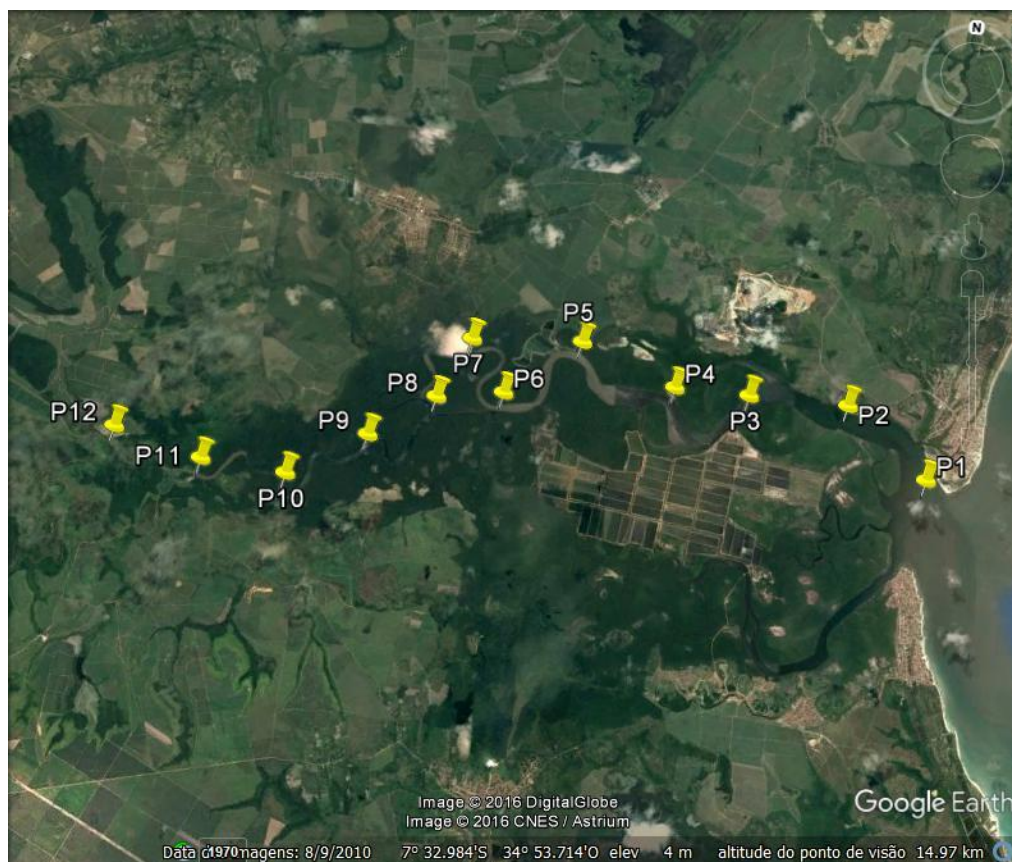


Tabela 2: Pontos de amostragem de sedimentos com seus respectivos posicionamentos geográficos.

Pontos de amostragem	Latitude	Longitude
P1	7°33'10.19"S	34°49'57.79"W
P2	7°32'32.66"S	34°50'42.49"W
P3	7°32'32.30"S	34°51'38.00"W
P4	7°32'31.65"S	34°52'19.85"W
P5	7°32'10.63"S	34°53'13.85"W
P6	7°32'43.69"S	34°53'55.44"W
P7	7°32'14.66"S	34°54'16.23"W
P8	7°32'49.49"S	34°54'32.76"W
P9	7°33'14.32"S	34°55'8.53"W
P10	7°33'40.00"S	34°55'51.40"W
P11	7°33'36.28"S	34°56'39.32"W
P12	7°33'23.14"S	34°57'30.01"W

Análises Químicas

Análise de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HPDDs) em água

Após a coleta, 20 mL de n-hexano (grau pesticida) foram adicionados em cada amostra, para a extração de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ ou dispersos (HPDDs). Durante 2 minutos, seguiu-se uma vigorosa agitação e, posteriormente, a fase orgânica foi separada em um funil de separação. Foi adicionado uma quantidade suficiente de sulfato de sódio aos extratos para remoção de traços de água, e os mesmos foram concentrados a 10 mL, utilizando-se um rotaevaporador. Na sequência, os extratos foram armazenados em freezer à -22 °C até o momento da análise. Os HPDDs foram quantificados em um espectrofluorímetro (SpectraMax M3 Molecular Devices), usando um comprimento de onda de 310 nm para excitação e 360 nm para a medida de emissão (LEMOS et al., 2014). As concentrações de HPDDs foram calculadas em função de duas curvas analíticas: uma preparada com criseno (99% de pureza, Sigma-Aldrich) e a segunda preparada com óleo Carmópolis intemperizado, numa faixa de concentração entre 0 e 2,5 µg L⁻¹. O criseno é utilizado como padrão em

estudos de HPDDs, e proporciona a comparação dos resultados reportados em todo o mundo (IOC, 1984). Porém, o uso do padrão Criseno apresenta a desvantagem de não fornecer um resultado muito realista, uma vez que o petróleo é formado por uma mistura de diversos compostos no ambiente. Por esta razão, o óleo Carmópolis intemperizado também foi usado nesse estudo. Este óleo refere-se a uma das maiores reservas da costa do nordeste brasileiro, e tem sido bastante aplicado como padrão em estudos de águas costeiras e oceânicas brasileiras (ZANARDI *et al*, 1999a; ZANARDI *et al*, 1999b.; BÍCEGO *et al*, 2002.; BÍCEGO *et al*, 2003.; BÍCEGO *et al*, 2009.; FAVROD, 2012.; LEMOS *et al.*, 2014; CABRAL, 2014; SANTOS, 2015).

A média dos valores de fluorescência dos brancos de campo foi subtraída de cada amostra. O limite de detecção do método (LDM) foi determinado como sendo três vezes o desvio padrão das concentrações do branco de campo (QUEVAUVILLER *et al.*, 1992), resultando em $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes em Criseno e equivalentes de óleo Carmópolis, respectivamente.

Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento

As amostras de sedimento foram secas através do processo de liofilização, homogeneizadas em almofariz com pistilo e passadas em uma peneira granulométrica com malha de $500 \mu\text{m}$. Uma alíquota de aproximadamente 15 g de sedimento foi pesada de cada amostra, e adicionados $100 \mu\text{L}$ dos padrões internos (*surrogate*) de HPAs deuterado (acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} e criseno- d_{12}), que contém concentração de 1000 ng mL^{-1} de cada analito.

O controle de qualidade foi constituído na análise dos brancos processuais, amostras em duplicatas do material de referência (NIST SRM 1944) e controle analítico. Todos estes, com exceção do controle analítico, foram submetidos aos procedimentos de extração e separação de analitos sob as mesmas condições das amostras. O branco é utilizado para rastrear possíveis contaminações durante o processamento do lote analítico. O objetivo da duplicata é verificar a precisão das análises do lote, enquanto que o controle analítico é usado para investigar a integridade das soluções padrões utilizadas.

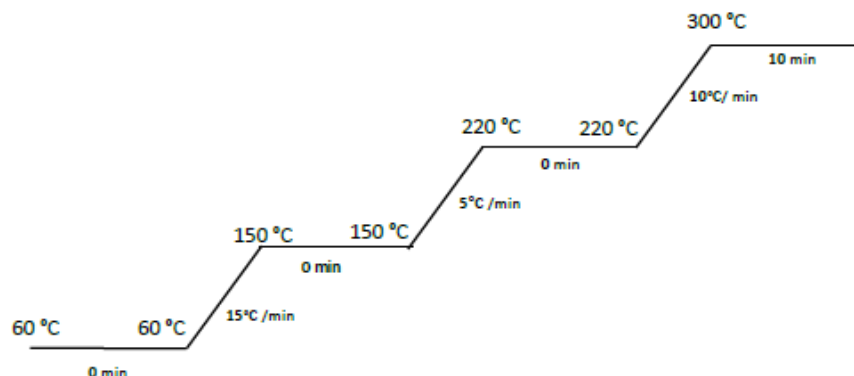
As amostras foram submetidas ao processo de extração em sistema Soxhlet, utilizando uma mistura de 80 mL de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) por cerca de

8h. Durante a extração, também foram adicionados fios de cobre ativado ao solvente, para remoção de enxofre das amostras, um importante interferente nas análises. Os extratos foram concentrados à 1 mL em um rotaevaporador. Metade deste volume (500 μL) foi utilizado para análise dos HPAs, e a outra parte foi armazenada em freezer para posterior análise dos pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas (PCBs). Os extratos foram submetidos à cromatografia de adsorção em uma coluna contendo sílica gel e alumina (5% desativadas). Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) (não utilizados neste estudo), foram eluídos com 10 mL de n-hexano e, na sequência, os HPAs foram removidos com 15 mL de uma mistura de diclorometano:n-hexano (3:7, v/v).

O eluato foi concentrado novamente no rotaevaporador até aproximadamente 1 mL, seguido da adição de 50 μL da solução de padrão interno (PICG) (1000 ng mL⁻¹), contendo os seguintes compostos: fluoreno-d10, benzo(a)antraceno-d12 e o benzo(a)pireno-d12. O extrato foi avolumado para 1 mL e, posteriormente, injetados no cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7820A) acoplado a um detector de espectrometria de massas (Agilent Technologies 5975) - GC/MS.

Foi injetado 1 μL dos extratos em modo de injeção sem divisão de fluxo (*splitless*), com o tempo de abertura da purga de 0,5 min. A coluna capilar utilizada foi a HP-5ms (composição da fase estacionária: 5% fenilmetilarilenopolisiloxano) com 30 metros de comprimento, 0,250 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. O hélio (grau de pureza 99,999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL min⁻¹ na coluna. A temperatura do injetor e da interface foram ambas ajustadas para 300 °C, enquanto que a temperatura da fonte de íons e do quadrupolo foram 150 °C e 230 °C, respectivamente. A rampa de temperatura do forno seguiu a seguinte programação: temperatura inicial 60°C, 15°C min⁻¹ até 150°C, 5°C min⁻¹ até 220°C, 10°C min⁻¹ até 300°C, permanecendo estável nesta temperatura por 10 min (Figura 3). A corrida completa para a análise de HPAs totalizou 38 minutos. O espectrômetro de massas foi operado com fonte de ionização por elétrons (energia de ionização: 70 eV; corrente de emissão: 300 μA) e o sistema foi operado em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM, *selected ion monitoring*).

Figura 3. Rampa de temperatura empregada no forno para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Fonte: Autoria própria.



A identificação dos HPAs foi baseada no espectro de massas individuais e nos tempos de retenção de cada analito em padrões certificados. As contaminações encontradas no branco foram subtraídas dos valores das concentrações nas amostras. A recuperação dos padrões internos (*surrogate*) variou entre 40,5% e 108%, e foi calculada considerando a razão entre as áreas dos padrões PICG e dos padrões internos. O limite de quantificação (LQ) foi estabelecido a partir da razão entre a menor concentração da curva analítica ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) e a massa da amostra extraída (15 g), resultando em $0,06 \text{ ng g}^{-1}$. A média da recuperação do material de referência foi de $81 \pm 8,5\%$, estando dentro da faixa de concentração esperada. Mais detalhes sobre os procedimentos analíticos são descritos pela UNEP (1992) e Martins *et al.* (2004).

Granulometria

A determinação granulométrica foi realizada segundo a metodologia adotada por Suguio (1973). Em balança analítica foi pesada uma alíquota de 30 g de sedimento de cada amostra, sendo esta submetida posteriormente a oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 10% durante 48 horas para remoção da matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo (porosidade: 4-12 μm), lavadas com água destilada até a remoção total do H_2O_2 e levadas à estufa (60°C) para secagem durante 24 horas. As amostras foram novamente pesadas para determinação do peso total inicial antes de começar as etapas do processo granulométrico. Logo após, foi realizado o peneiramento úmido das amostras numa

peneira de 63 μm , tendo como objetivo principal separar a fração grossa ($>62 \mu\text{m}$) da fração lamosa ($<62 \mu\text{m}$). A fração grossa (grânulos e areia) foi seca na estufa (60°C) por cerca de 24 horas e a fração lamosa (silte e argila) foi transferida para uma proveta, sendo esta avolumada para 1 L com água destilada. Depois de secos, os sedimentos maiores que 62 μm foram separados em diferentes frações (grânulo (2 μm), areia muito grossa (1 μm), areia grossa (500 μm), areia média (250 μm), areia fina (125 μm) e areia muito fina (63 μm) com o auxílio de um agitador de peneiras. Os sedimentos finos ($<63 \mu\text{m}$) também foram adicionados a proveta para serem posteriormente identificados através do método de pipetagem, que determina a quantidade de material fino existente em frações dimensionais previamente estabelecidas, baseado na velocidade de sedimentação de cada uma dessas porções (silte grosso, silte médio, silte fino, silte muito fino, argila grossa, argila média e argila fina). As frações resultantes da pipetagem foram secas em estufa (60°C), e pesadas em balança analítica até peso constante. Os resultados foram tratados no software Sysgran 3.0 para a obtenção dos percentuais de cada fração granulométrica e os sedimentos foram classificados em diferentes categorias com base no diagrama ternário de Flemming (2000).

Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica total foi realizada pelo método gravimétrico, através da calcinação da amostra (adaptado de Davies, 1974). Alíquotas de aproximadamente 4 g de sedimento de cada amostra, previamente liofilizadas, foram pesadas em uma balança analítica e levadas à mufla aquecida a 450°C , por 6 horas. O teor de matéria orgânica, expresso em porcentagem, foi determinado através da diferença de peso seco antes e depois da calcinação, dividido pelo peso da amostra inicial, vezes 100.