

**DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS ENTRE SEDIMENTO E ÁGUA NOS ECOSISTEMAS
COSTEIROS E ESTUARINOS.**

Joil José Celino¹; Henry Xavier Corseuil²; Marilda Fernandes² & Gerly Mattos Sánchez²

Resumo – Com intuito de investigar a qualidade ambiental de uma área-chave na economia do Estado da Bahia determinou-se em amostras de água, matéria particulada suspensa (MPS) e sedimentos da Baía de Todos os Santos (BTS) os níveis de 14 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), carbono orgânico dissolvido (COD), carbono orgânico particulado (COP) na MPS e carbono orgânico total (COT) no sedimento. O comportamento e o destino dos HPAs influenciado por estes parâmetros foi examinado, destacando o carbono orgânico como fator primordial. As concentrações totais dos HPAs variaram de 8,8 a 12,8 ng/L em água e de 8,7 a 42,2 ng/g peso seco em sedimentos. Em comparação com outros sistemas costeiros e estuarinos, os níveis de HPAs nas águas eram relativamente baixos e em dois locais são suficientemente baixos (<< 10 ng/L) para causar toxicidade aguda. A composição padrão de HPAs nos sedimentos sugerem dominância de compostos de médio a alto peso molecular e a razão de certos HPAs indicam fontes pirolíticas. Combustão do carvão foi identificada como uma fonte de contaminação, sendo de longo prazo e predominantes para os sedimentos, enquanto esgoto / águas residuais poderia explicar uma fonte de contaminação à curto prazo de HPAs para a matéria particulada suspensa (MPS).

Abstract – This paper attempts to investigate the quality status of Todos os Santos Bay (TSB), a key area of the regional economy in Bahia (Brazil). Water, suspended particulate matter (SPM), and sediment samples were collected from four sites in TSB and analyzed for 14 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), dissolved organic carbon (DOC), particulate organic carbon (POC) in SPM and total organic carbon (TOC) in sediment. The behavior and fate of PAHs influenced by these parameters were examined. Generally, organic carbon was the primary factor controlling the behavior of the 14 PAH species. The total concentrations of 14 PAHs varied from 8,8 a 12,8ng/L in water, and from 8,7 a 42,2ng/g dry weight in sediments. In compare to many other systems studied, the PAH levels in TSB waters were relatively low, and at two sites they were sufficiently low (<< 10 ng/L) to cause acute toxicity. The PAH composition pattern in sediments suggest dominance by medium to high molecular weight compounds, and the ratio of certain related PAHs indicate important pyrolytic sources. Coal combustion was identified to be a long-term and prevailing contamination source for sediment, while sewage/wastewater source could reasonably explain a short-term PAHs contamination of SPM.

Palavras-Chave – Distribuição, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Ecossistemas.

¹ Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) - Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), Instituto de Geociências da UFBA (IGEO/UFBA) - Rua Barão de Geremoabo, s/nº, Sala 304-A, Ondina. 40179-290 - Salvador - BA. (+55 71) 3283-8632; (+5571) 3332-4085. joil@ufba.br

² Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (CTC/UFSC), Campus Universitário – Trindade – C.P. 476. 88040-970 – Florianópolis – SC. (+55 48) 3721-7569; (+55 48) 3234-6459. corseuil@ens.ufsc.br

1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são grupos de poluentes orgânicos persistentes prioritários onipresentes em vários sistemas ambientais e resultam em grande preocupação devido à sua toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (U.S.EPA, 1993). HPAs são emitidos e formados principalmente durante a combustão incompleta (fonte pirogênica) de matéria orgânica a partir de diferentes fontes, tais como motores de combustão, do lar, aquecimento, geração de poderosos combustíveis fósseis, as atividades industriais e queimadas (Broman et al., 1991; Heemken et al., 2000). A produção de coque, carvão negro, de alcatrão de hulha e asfalto foram identificados como importantes fontes antropogênicas de HPAs (Countway et al., 2003). HPAs petrogênicos derivados da não-combustão são também fontes de contaminação (Naes e Oug, 1997).

O ecossistema aquático é um dos maiores sumidouros de contaminação de HPAs (Tao et al., 2003), que tem recebido mais atenção devido à sua característica lipofílica e efeito da bioconcentração (Haitzer et al., 1998). HPAs podem entrar no ambiente aquático através da deposição atmosférica, industrial e residencial, descarga de águas residuais, ou urbanas e de enxurradas, além da poluição causada pelos navios petroleiros, (Heemken et al., 2000). Sistemas aquáticos, não só são importantes sumidouros, no ciclo mundial de HPAs, mas também são fontes secundárias de contaminação (Sanders et al., 1996). Sistemas de água doce têm recebido maior atenção para a contaminação por HPAs, embora a maioria dos estudos incidiram sobre os sedimentos ou água (Christensen e Bzdusek, 2005). Assim, um estudo exaustivo do comportamento dos HPAs incluindo água, partículas em suspensão, sedimentos, água e fases nos poros dos sedimentos seria mais informativo (Mitra e Dickhut, 1999).

Em sistemas aquáticos, existem HPAs livremente dissolvido, matéria orgânica dissolvida (MOD) associada, partículas em suspensão (MPS) associadas, e de fases associadas a sedimentos. A distribuição de HPAs, entre estas fases é sobretudo controlada pela físico-química de cada uma das espécies, tais como solubilidade, pressão de vapor, o coeficiente de sorção, assim como as características de cada fase (Readman et al., 1984; Zhou et al., 1999). Partículas orgânicas e inorgânicas suspensas são onipresentes nas águas de superfície e são vetores importantes para o transporte e a distribuição de contaminantes nos ecossistemas aquáticos.

As características dos diferentes sorventes é um fator crítico. A dinâmica de sorção das partículas pelos HPAs são de grande importância para a sua distribuição, re-volatilização, sedimentação, e re-suspensão (Broman et al., 1991; Leppard et al., 1998). A matéria orgânica dissolvida em geral tem comportamento linear e partição reversível (Xing e Pignatello, 1997; Xia e Pignatello, 2001) e de rápido equilíbrio. Em contraste, partículas de fuligem têm alto teor de carbono orgânico e em razão de oxigênio são vistas como sendo composto de matéria orgânica

responsável por fortes sorção, adsorção, comportamento não linear, lento e as taxas de transferência de massa dos HPAs (Xia e Pignatello, 2001; Rockne et al., 2002). Em um sistema rico em matéria orgânica, a física / química da interação de HPAs com a matéria orgânica é o principal mecanismo para determinar o comportamento e destino de HPA. Essa interação afeta padrões de dispersão, biodisponibilidade e o derradeiro impacto sobre os organismos aquáticos, e também pode refletir as fontes de HPAs.

A queima de combustíveis fósseis produz diferentes emissões de HPAs com diferentes assinaturas. Assim, é possível identificar as fontes de emissões de HPAs com base em suas impressões digitais (Yunker et al., 1996). Além disso, estas assinaturas das fontes podem ser alteradas por processos ambientais, como a fotodegradação, volatilização, e solubilização, que atuam seletivamente ou diferentemente em cada espécie de HPA (Simpson et al., 1996; Zhang et al., 2005). Como resultado, usando as diferenças de reatividade e solubilidade de dois isômeros de HPAs, como o fenantreno / antraceno, fluoranteno / pireno, benzo [a] antraceno / criseno, benzo [b] fluoranteno / benzo [k] fluoranteno e indeno [1,2,3-Cd] -pireno/benzo (g, h, i) perileno, ou benzo [a] pireno / benzo [g, h, i] perileno, tanto a fonte e as rotas de entrada dos HPAs podem ser examinados (Gschwend e Hites, 1981).

Para proporcionar uma visão global da concentração de HPA na Baía de Todos os Santos, uma rápida pesquisa foi realizada com a concomitante coleta de amostras de água, MPS e sedimentos (Fig. 1). Este estudo incidiu especialmente sobre a separação entre as três fases e a identificação da fonte dos HPAs. Uma melhor compreensão dos processos geoquímicos, transporte e destino da concentração dos HPAs é essencial para a gestão da saúde pública.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das Amostras e Análises dos HPAs

As 4 amostras de sedimentos e 19 de água (contendo matéria suspensa) foram coletadas nos ecossistemas estuarinos e costeiros da Baía de Todo os Santos. Em cada local, foram coletadas amostras de sedimentos de três a cinco pontos adjacentes, e bem misturados. Todas as amostras foram imediatamente congeladas e mantidas a - 4°C antes da análise. Após descongelar, secagem, centrifugação ou filtragem das amostras de sedimentos e MPS, uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos poliaromáticos a concentrações definidas e extraída com hexano ultra-puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria e a fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento com uma coluna de sílica-gel ativada. O concentrado final foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo, em uma

coluna de fase estacionária 30m DB-5 instalada em um cromatógrafo a gás Varian modelo CP 3800, acoplado a um detector seletivo de massas, modelo SATURN 2200. Utilizou-se injetor com divisão de fluxo a 260°C (razão de split 5:1) e coluna de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno, com espessura de filme de 0,25 µm de VF-5MS (5% de fenil-metil-silicone). A temperatura do forno foi programada para: temperatura inicial da coluna de 50°C; isoterma por 2 min e taxa de aquecimento de 40°C/min até a temperatura de 150°C, taxa de aquecimento de 35°C/min até a temperatura de 220°C, com isoterma por 0,1 min, taxa de aquecimento de 15°C/min até a temperatura de 310°C, com isoterma por 4,3 min. O espectrômetro de massas opera em quadrupolo com energia de ionização de 70 eV e os dados coletados em monitoramento seletivo de íons. Foram monitorados dois íons por composto, um de quantificação e outro de qualificação. A quantificação foi realizada utilizando-se os surrogates adicionados antes da extração. A recuperação dos surrogates foi calculada com base no p-terfenil-d14 e 2-fluorbifenila. Brancos à base do solvente de extração foram analisados periodicamente para assegurar a ausência de contaminação (Método US EPA 8270 – D, modificado).

As análises de água foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6890N, equipado com um detector por ionização em chama a 320°C. As injeções (1µL) foram realizadas com injetor automático do tipo “split/splitless” a 260°C, com fluxo do gás carreador constante de 3 mL/min. As separações ocorreram em uma coluna capilar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30m x 0,53 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 1 µm com a seguinte programação de temperatura no forno: 40°C por 3 min. com taxa de aquecimento 8°C /min. até 80°C, depois 12°C /min. até 280°C e isoterma de 2 min. Gases de fluxo de H₂: 30 mL/min , fluxo de ar: 300 mL/min, fluxo make-up (He): 30 mL/min. A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método da padronização externa, sendo que a curva de calibração para os HPA foi feita com Padrão certificado da Dr. Ehrenstorfer GmbH (PAH – Mix 9) em CH₂Cl₂. O modo de integração utilizado para os HPAs foi o *multilevel*, integrando-se a área de cada pico do cromatograma (Software ChemStation, versão A. 10.02). Os 14 HPAs foram detectados em seqüência: naftaleno (NAF), acenafetileno (ACF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLO), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLA), pireno (PIR), benzo [a] antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo [b] fluoranteno (BbF), benzo [k] fluoranteno (BkF), benzo [a] pireno (BaP). A mistura padrão dos 14 HPAs foi adquirido da ChemService (HPP-10JM, ChemService Inc.).

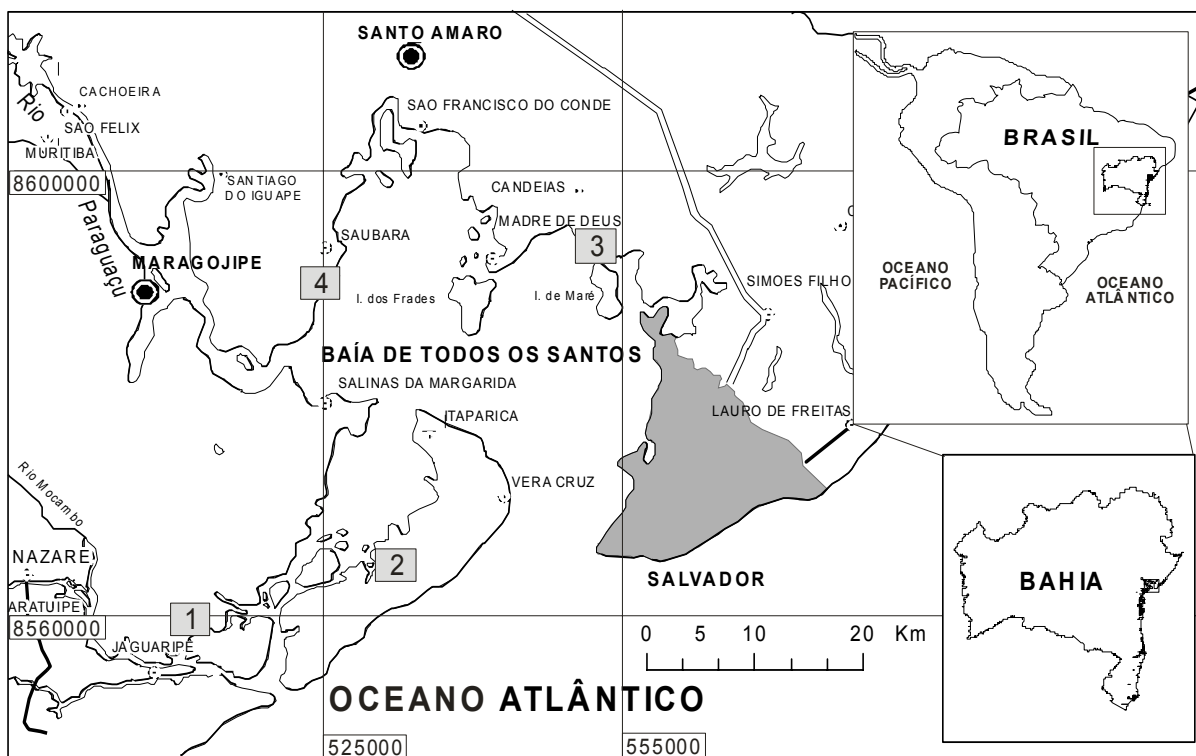


Figura 1 - Mapa da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, indicando os sítios de amostragem das águas e sedimentos superficiais.

O cálculo do conteúdo de matéria orgânica foi efetuado a partir da calcinação do sedimento a uma temperatura de 450° C / 24 h. O teor de matéria orgânica é obtido por diferença entre a massa inicial e a final após calcinação pela expressão: % Morg = (PF/PI x 100), onde PI = peso inicial da amostra sem tratamento e PF = peso final da amostra, Morg = Matéria orgânica total. Os valores foram expressos em percentual (%) e a exatidão obtida com três repetições foi de 97%.

O carbono orgânico total (COT) foi inicialmente determinado na amostra sem tratamento. Uma sub-álquota da amostra tratada para determinação de carbonatos foi utilizada para a determinação do carbono orgânico (COT). A quantificação das diferentes formas de carbono foi obtida por meio da equação:

$C \text{ total} = C \text{ orgânico} + C \text{ inorgânico}$. A massa de material usada para as determinações analíticas variou entre 5 e 9 mg. A determinação dos teores de Carbono (C) e nitrogênio (N) total nos sedimentos foi realizada em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II). A amostra foi oxidada a 925° C em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida de O₂ (ultra-puro). Os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NO_x e H₂O, são carreados por um gás inerte (He ultra-puro) para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em um outro compartimento, os constituintes da mistura de gases são separados através de uma coluna cromatográfica e detectados e m função da termo-condutividade. O equipamento foi calibrado

utilizando-se padrões de Acetanilida e as análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão em torno de 95%, tanto para o C quanto para o N. Os valores dos limites de detecção [LD] foram [0,02%] para o Carbono e [0,03%], para o N.

2.2. Controles da Qualidade Analítica

Para a análise individual de HPAs, os limites do método de detecção foram, em média, 10 e 80 ng / g (peso seco.) Para 2 e 10 g de sedimento em CG / EM no modo de varredura total, 1 ng / ml para a amostra de água, e de 1 ng / g (peso seco.) para 0,1 g MPS em CG / EM. As recuperações variaram de 76% a 127% em níveis *spiking* de 10 ng / g, e 50 ng / g para as 14 espécies individuais de HPAs. As concentrações de HPAs para cada amostra foram corrigidos pelas recuperações correspondentes. COD e COT foram determinados em triplicatas com um desvio padrão relativo inferior a 1%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Similaridades entre o conteúdo de COT, COD e MPS

As concentrações de COT nos sedimentos, COP na MPS e COD na água mostraram variações espaciais semelhantes aos HPAs, o que indica que a fração de carbono orgânico é um fator importante na determinação do comportamento de HPAs na área de estudo. A média aritmética e geométrica, o valor mínimo e máximo, a mediana, o 25^o, o 75^o e o 95^o percentis das concentrações de carbono orgânico no sedimento, MPS e nas amostras de água são resumidos na fig. 2. A média do conteúdo na MPS foi 0,065 +/- 0,041 g / L. É necessário recordar que a média geométrica do COT nos sedimentos (7,6%) foi de 1,5 a 10 vezes mais elevados do que em outros pontos na parte norte da Baía de Todos os Santos (Onofre et al., 2008). COD em água (25,0 mg / L) também foi extremamente alto. Tanto o MPS alto e alto teor de carbono orgânico indicaram que a área de estudo foi gravemente poluída, bem como o comportamento e destino de HPA pode ser profundamente afetado por estes fatores.

COT em sedimento e COD em água não foram significativamente correlacionados, assim como COP em MPS e COD em água. No entanto, o COT nos sedimentos foram positivamente correlacionado com o COP do MPS (Fig. 3), A correlação positiva entre os COT dos sedimentos e os COP do MPS indicou que, na área de estudo, processos bio-geoquímicos foram importantes, em certa medida, enquanto que o relacionamento não-linear sugere diferentes fontes de MPS e sedimentos. A correlação positiva entre o COD da água e o conteúdo de MPS sugere uma fonte comum de poluente para essa região, por exemplo, a partir de águas residuais domésticas ou setores industriais.

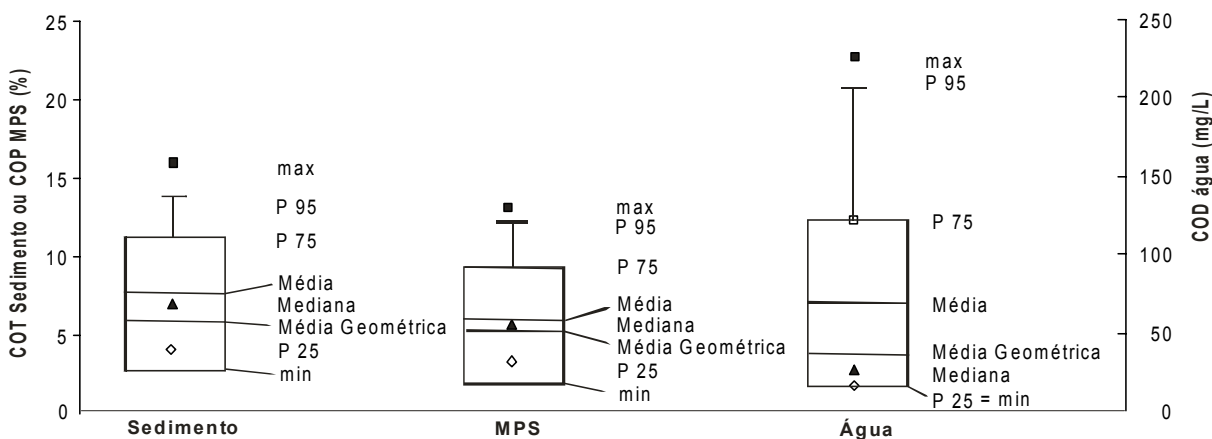


Figura 2 - Concentrações de carbono orgânico total (COT), carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD) em sedimento, material particulado suspenso (MPS) e água na Baía de Todos os Santos. Os resultados são apresentados como máximos, mínimos, médias aritméticas e geométricas, mediana (p50), os percentis 25^o (p25), 75^o (p75) e 95^o (p95).

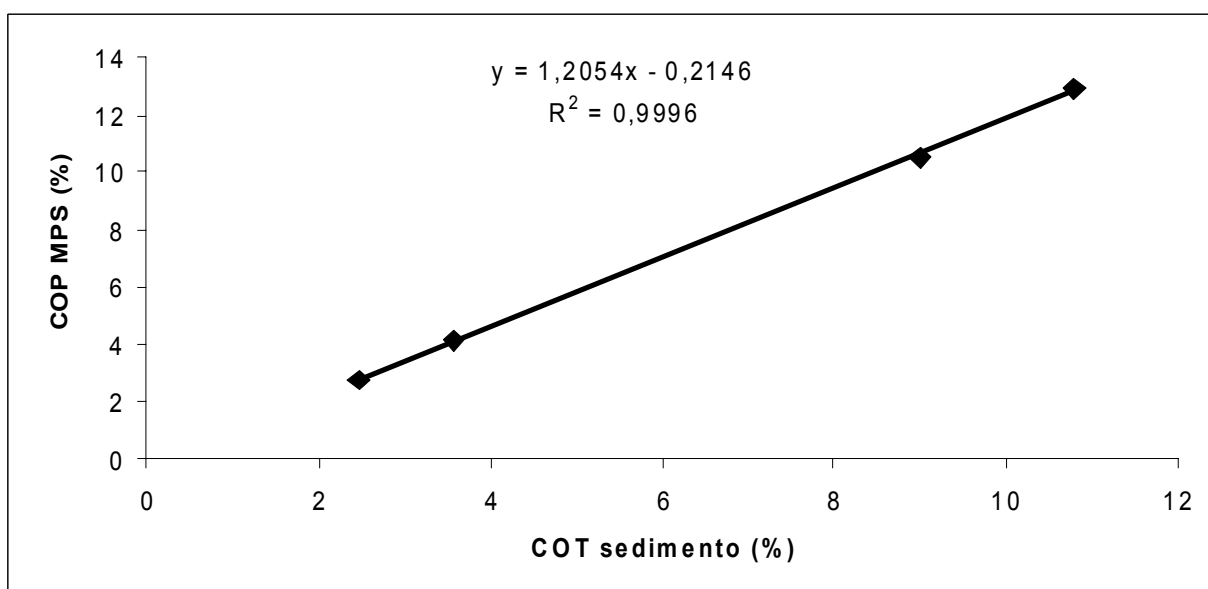


Figura 3. Relação entre carbono orgânico total (COT) em sedimento e o carbono orgânico particulado no material particulado suspenso (MPS) da região.

3.2. Fatores que afetam o conteúdo da fase dissolvida de HPAs

COD é um dos mais importantes fatores que influenciam o comportamento, sorção, e toxicidade de HPA na fase dissolvida em água (Haitzer et al., 1998; Tremblay et al., 2005). A maior parte dos HPAs são hidrofóbicos e consideravelmente insolúveis, e preferem se vincular a colóides, matéria orgânica dissolvida, ou MPS na água. Sorção a colóides e MOD poderia aumentar a concentração de HPA dissolvida total aparente, que inclui HPAs livremente dissolvido, COD

associados aos HPAs, e HPAs associados com partículas finas de grãos ou coloidal (Fernandes et al., 1997). Processos incluindo sorção / dessorção, partição, volatilização, deposição, e fotólise contribuir para o transporte abiótico e a transformação da fase HPA total dissolvida. Foi encontrada correlação positiva na fase dissolvida entre HPAs de 2 e 3-anéis e COD em 0,05 nível de significância (Fig. 4A). No entanto, nos HPAs de 4 ou mais anéis na fase dissolvida e COD não foram correlacionadas (Fig. 4B). HPAs de 2 e 3 anéis contribui para 60% dos HPAs totais dissolvidos. Deste modo, não foi surpreendente que a análise estatística revelou uma correlação positiva entre a concentração de HPAs total dissolvido e o COD (Fig. 4C).

3.3. Fatores que afetam o conteúdo de material particulado suspenso associado aos HPAs

A análise estatística revelou uma significativa correlação positiva entre MPS associados a concentrações de HPAS de alta massa molecular (AMM) (4 anéis) e COP. Zhou et al. (1999) sugeriram que havia uma boa correlação entre as concentrações de fluoranteno e pireno e o conteúdo de carbono orgânico no MPS. Geralmente, estas correlações seriam mais pronunciadas se as amostras fossem subdivididas para subgrupos de acordo com o grau de contaminação (Zhou et al., 1999; Bucheli et al., 2004). A relação entre os HPAs de baixa massa molecular (BMM) e o COP não é tão clara como a dos HPAs pesados, provavelmente devido a forte influência de outros processos / fatores, tais como dessorção, volatilização, conteúdo de lipídios das partículas, ou conteúdo de MPS. Seria mais facilmente elucidado se os processos / fatores correspondentes pudessem ser cuidadosamente examinados em laboratório, e comparados estudos de campo, para abordar o comportamento das diferentes espécies de HPAs. Além disso, Broman et al. (1991) relataram que todas as partículas associada a HPAs não mostrou qualquer correlação com a concentração do COP.

3.4. Fatores que afetam a concentração de HPAs no sedimento

As características do sedimento, como por exemplo, componentes e as espécies de matéria orgânica e minerais argilosos, poderiam influenciar o comportamento e destino dos HPAs associados aos sedimentos (Means et al., 1980). O pH do sedimento variou de 6,2 a 8,3, com uma média de 7,3+/-0,5. Correlação linear negativa foi encontrada entre o Eh e o COT nos sedimentos (Fig. 5). Foi sugerido que o pH inferior poderia reduzir a taxa de degradação anóxica contribuir para a acumulação de matéria orgânica (Gale et al., 1992; Enriquez et al., 1993). Além disso, as concentrações de HPAs nos sedimentos foram negativamente correlacionada com o pH dos sedimentos (Fig. 5). Marschner et al. (2005), observou que a partição do pireno para a matéria orgânica do solo foi reduzida a pH alcalino, e explicou que deprotonação dos grupos funcionais

carboxílicos e fenólicos aumentaria a polaridade de macromoléculas biológicas levando a uma menor interação hidrofóbica com o pireno. Bucheli et al. (2004) constatou que o pH do solo foi negativamente correlacionado com 2 HPAs leves, naftaleno e fluoranteno, e alegou que a capacidade de sorção foi aumentada em baixo pH.

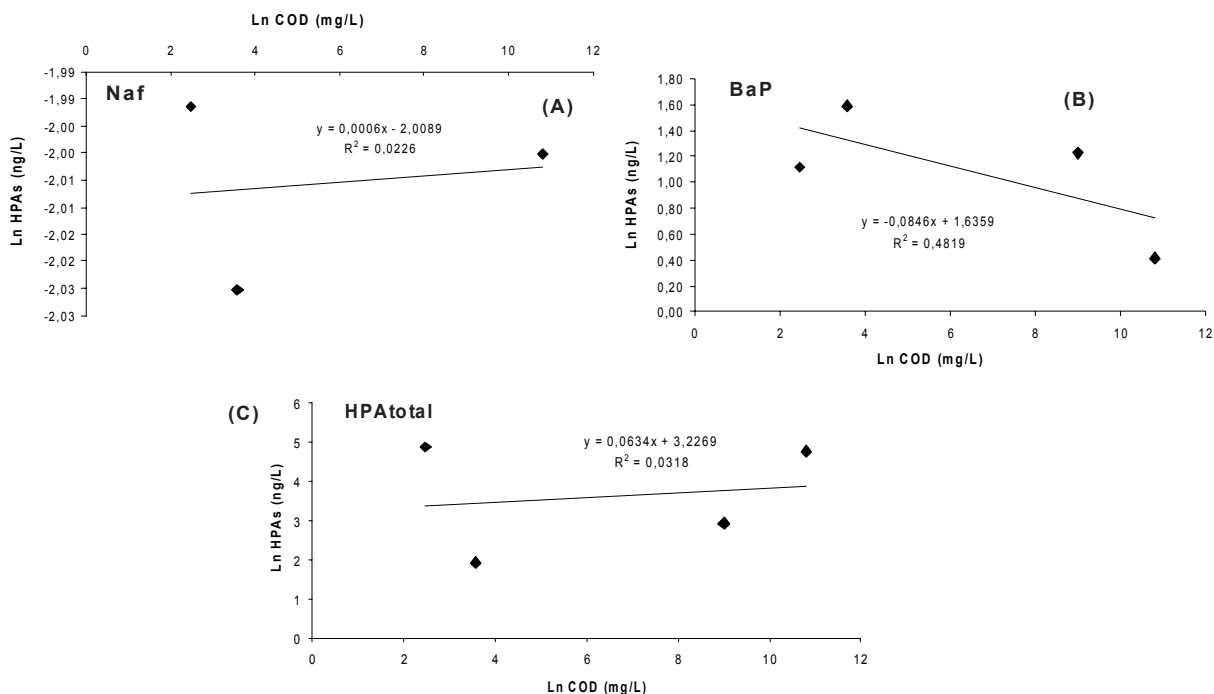


Figura 4. A relação entre HPA livremente dissolvido e carbono orgânico dissolvido (COD). R representa o coeficiente de Spearman.

Com base nesta análise, é evidente que a matéria orgânica natural seja o fator mais importante que regem o comportamento e destino de HPAs nas três fases. A relação entre os HPAs e o COT de sedimentos foi a mais inequívoca, ao mesmo tempo que as relações entre os HPAs e os COD e COP foram mais complicadas. Os processos de transporte entre a fase dissolvida e de partículas ou entre a fase água e sedimentos, seriam, assim, fortemente influenciada pelo conteúdo de matéria orgânica. O transporte de HPA entre água, MPS e sedimentos estaria ligado por partículas de matéria orgânica (Shi et al. 2005). MOP tanto pode acelerar ou retardar o transporte e a transformação de HPAs em diferentes sistemas aquáticos (Sabbah et al., 2004), o que iria influenciar significativamente a bioconcentração (Haitzer et al., 1998), biodisponibilidade e remediação de HPAs.

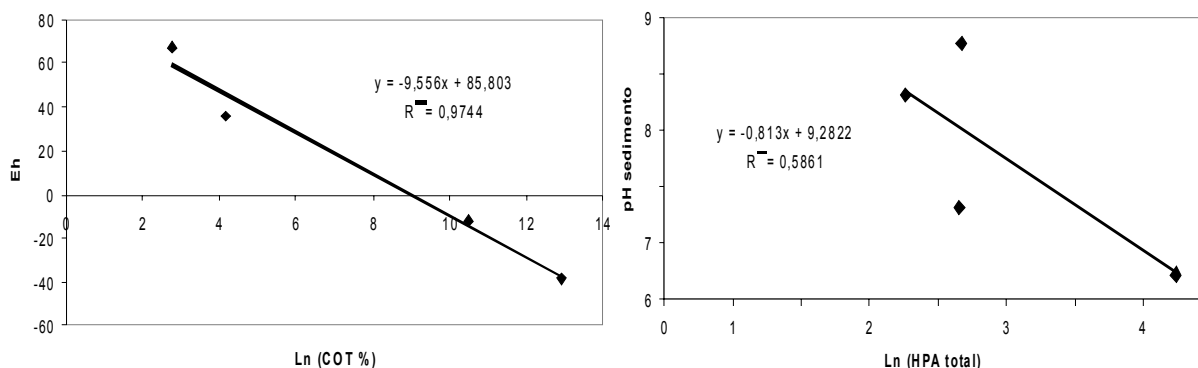


Figura 5. A relação entre o Eh do sedimento com o COT e o pH do sedimento versus a concentração de HPA total. R representa o coeficiente de Spearman.

3.5. Fonte da contaminação

As razões diagnósticas baseadas em concentrações dos compostos policíclicos aromáticos (Fig. 6) indicaram a existência de fontes de hidrocarbonetos relacionadas a produtos da pirólise do petróleo/queima de carvão propriamente dito em todas as áreas estudadas, com concentrações mais altas ao norte da baía, em torno das atividades da Petrobras. Ainda com relação às fontes antropogênicas de hidrocarbonetos, as mesmas também podem estar relacionadas com recreação marinha (incluindo barcos, lanchas e jet skis), em especial em áreas com forte atrativo turístico (nos entornos das ilhas e praias urbanas da região).

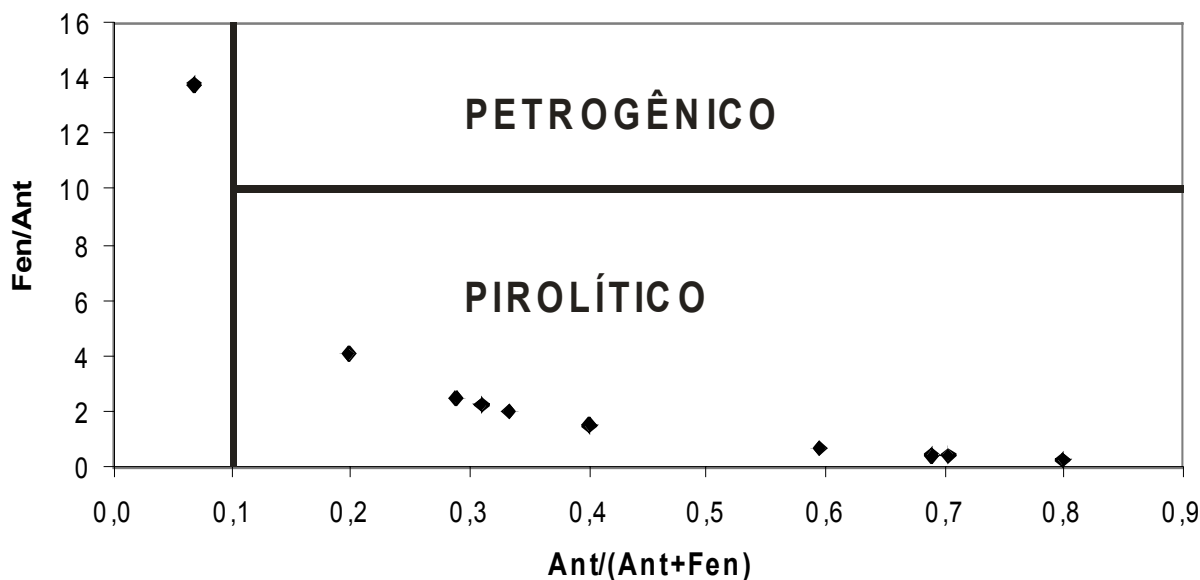


Figura 6 - Gráfico da razão Fen/Ant versus a razão Ant/(Ant+Fen) dos níveis de HPA's, com os campos das fontes segundo Yunker et al. (2002) e Budzinski et al. (1997).

4. CONCLUSÃO

MPS extraordinariamente elevado, alto teor de carbono orgânico, o conteúdo de HPAs na área de estudo sugere uma fonte comum de contaminação. O comportamento e a sorção dos HPAs foram fortemente influenciadas pelo conteúdo de carbono orgânico em cada fase. A combustão do carvão e petro-derivados foram identificadas como sendo de longa duração e fonte prevalecte de contaminação dos sedimentos, enquanto esgoto / residuais poderia razoavelmente explicar uma fonte de curto prazo para a contaminação de HPA no MPS.

5. REFERÊNCIAS

BROMAN, D., Näf, C., Rolff, C., Zebühr, Y., 1991. Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. *Environmental Science and Technology*. 25, p.1850-1864.

BUCHELI, T.D., Blum, F., Desaulles, A., Gustafsson, O., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*. 56, p. 1061-1076.

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*. 58, p. 85-97.

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* 34, p. 209-224.

CHRISTENSEN, E.R., Bzdusek, P.A., 2005. PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: source apportionment by factor analysis. *Water Research*. 39, p. 511-524.

ENRIQUEZ, S., Duarte, C.M., Sandjensen, K., 1993. Patterns in decomposition rates among photosynthetic organisms - the importance of detritus C-N-P content. *Oecologia*. 94, p. 457-471.

GALE, P.M., Reddy, K.R., Graetz, D.A., 1992. Mineralization of sediment organic-matter under anoxic conditions. *Journal of Environmental Quality*. 21, p. 394-400.

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

HAITZER, M., Hoss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C., 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms - A review. *Chemosphere*. 37, p. 1335-1362.

- HEEMKEN, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 2000. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 38, p.11-31.
- LEPPARD, G.G., Flannigan, D.T., Mavrocordatos, D., Marvin, C.H., Bryant, D.W., McCarry, B.E., 1998. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by size classes of particulate in Hamilton Harbor water. *Environmental Science and Technology*. 32, p. 3633-3639.
- MARSCHNER, B., Winkler, R., Jodemann, D., 2005. Factors controlling the partitioning of pyrene to dissolved organic matter extracted from different soils. *European Journal of Soil Science*. 56, p. 299-306.
- MEANS, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banward, W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science and Technology*. 14, p. 1524-1528.
- MITRA, S., Dickhut, R.M., 1999. Three-phase modeling of polycyclic aromatic hydrocarbon association with pore-water-dissolved organic carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 18, p. 1144-1148.
- NAES, K., Oug, E., 1997. Multivariate approach to distribution patterns and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from smelter-affected Norwegian fjords and coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 31, p. 1253-1258.
- ONOFRE, C. R. E. ; Argolo, J. L. ; Celino, J. J. ; Queiroz, A. F. S. ; Nano, R. M. W. 2008. Sulfetos Voláteis Acidificados (SVA) e Metais Extraídos Simultâneos (MES) em Sedimentos de Manguezais da Baía de Todos os Santos. *In: Antônio Fernando de Souza Queiroz, Joil José Celino. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. 1 ed. Salvador: UFBA, v. 1, p. 134-148.
- READMAN, J.W., Mantoura, R.F.C., Rhead, M.M., 1984. The physicochemical speciation of polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. *Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie*. 319, p. 126-131.
- ROCKNE, K.J., Shor, L.M., Young, L.Y., Taghon, G.L., Kosson, D.S., 2002. Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties. *Environmental Science and Technology*. 36, p. 2636-2644.
- SABBAH, I., Rebhun, M., Gerstl, Z., 2004. An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Contaminant Hydrology*. 75, p. 55-70.

SANDERS, G., HamiltonTaylor, J., Jones, K.C., 1996. PCB and PAH dynamics in a small rural lake. *Environmental Science and Technology*. 30, p. 2958-2966.

SHI, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W.X., Shen, W.R. 2005. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. *Environmental Pollution*. 146, p. 492-500.

SIMPSON, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in superficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. *Science of the Total Environment*. 181, p. 265-278.

TAO, S., Cao, H.Y., Liu, W.X., Li, B.G., Cao, J., Xu, F.L., Wang, X.J., Coveney, R.M., Shen, W.R., Qin, B.P., Sun, R., 2003. Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China. *Environmental Science and Technology*. 37, p. 2453-2459.

TREMBLAY, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagne, J.P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry*. 96, p. 21-34.

US EPA, 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, DC.

XIA, G.S., Pignatello, J.J., 2001. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environmental Science and Technology*. 35, p. 84-94.

XING, B.S., Pignatello, J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology*. 31, p. 792-799.

YUNKER, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. *Organic Geochemistry*. 33, p. 489-515.

ZHANG, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S.Z., 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environmental Science and Technology*. 39, p. 9109-9114.

ZHOU, J.L., Fileman, T.W., Evans, S., Donkin, P., Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rowland, S., 1999. The partition of fluoranthene and pyrene between suspended particles and dissolved phase in the Humber Estuary: A study of the controlling factors. *Science of the Total Environment*. 244, p. 305-321.