

## INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM POÇOS FREÁTICOS AO NORTE DO RECÔNCAVO DA BAHIA, BRASIL.

### INVESTIGATION OF PRESENCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DUG WELLS AT THE NORTH OF THE RECÔNCAVO OF BAHIA, BRAZIL.

**Denise dos S. Monteiro**

Mestranda em Saúde, Ambiente e Trabalho pela Universidade Federal da Bahia / Faculdade de Medicina / UFBA. ([denise.s.monteiro@gmail.com](mailto:denise.s.monteiro@gmail.com))

**Tania Mascarenhas Tavares**

Doutora em Química - Universidade de São Paulo / USP, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química e Faculdade de Medicina / UFBA. ([ttavares@ufba.br](mailto:ttavares@ufba.br))

**Sérgio Telles de Oliva**

Doutorado em Química / UFBA, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia / UFBA. ([oliva@ufba.br](mailto:oliva@ufba.br))

#### Resumo

O norte do Recôncavo baiano abriga intensa atividade de petróleo. O objetivo deste trabalho foi verificar a presença dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados poluentes prioritários pela Environmental Protection Agency (EPA), em amostras de água de 12 poços freáticos de uso individual e coletivo dos municípios de São Francisco do Conde e Candeias, Bahia, Brasil. Após extração líquido-líquido, os HPAs foram determinados por CG-MS (Método 8270- EPA). Dos poços estudados, apenas um, localizado no município de Candeias, apresentou cinco HPAs em níveis acima dos padrões de qualidade para consumo humano estabelecidos pela Resolução Conama 396/2008: benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzoantraceno e indeno(1,2,3)pireno, com concentrações médias encontradas de 0,14  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0,15  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0,17  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0,08  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0,13  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Considerando-se que os HPAs encontrados são carcinogênicos e mutagênicos, e que existem mais de 80 poços de uso individual e coletivo identificados nos municípios estudados, recomenda-se um estudo mais amplo, envolvendo todos os poços, para que medidas adequadas de gestão sejam adotadas.

**Palavras-chave:** HPAs, água de beber, poluentes petrogênicos

#### Abstract

The northern part of the Recôncavo of Bahia presents intense oil activity. The objective of this study was to verify the presence of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), which are considered priority pollutants by the US Environmental Protection Agency (EPA), in water of 12 dug wells of individual and collective use of the municipalities of São Francisco do Conde and Candeias, Bahia, Brazil. After liquid-liquid extraction, PAHs were determined by GC-MS (Method 8270- EPA). From the wells studied, only one, located in Candeias, presented five PAHs at levels above the quality standards for human consumption established by CONAMA Resolution 396/2008: benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, dibenzoanthracene and indeno(1,2,3)pyrene, with average concentrations of 0.14  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0.15  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0.17  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 0.08  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and 0.13  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectively. Given that these PAHs are carcinogenic and mutagenic, and that over 80 groundwater wells of individual and collective use have been identified in the two municipalities, it is recommended that a broader study is conducted, involving all the wells, so that appropriate management measures are adopted.

**Keywords:** PAH, drinking water, petrogenic pollutants

## 1. INTRODUÇÃO

Historicamente, o norte do Recôncavo baiano foi área produtora de petróleo desde a metade do último século. Atualmente, a atividade petrolífera é intensa, devido, principalmente, ao refino e ao transporte de petróleo, e também a uma produção de óleo e gás limitada de poços maduros. A produção do petróleo e seus derivados, assim como todo o processo produtivo decorrente desse ramo de atividade, contribuem para a poluição ambiental. Em decorrência de vazamentos, derramamentos e acidentes nas etapas de produção, armazenamento e transporte, pode haver contaminação do solo e das águas subterrâneas. A população residente no entorno dessas atividades pode estar exposta a tal contaminação por meio da ingestão tanto da água contaminada, quanto de alimentos produzidos diretamente no solo contaminado ou pela rega com água contaminada.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são um grupo de muitos compostos contendo dois ou mais anéis aromáticos unidos, constituídos de átomo de carbono e hidrogênio, podendo ser gerados por processos naturais ou antrópicos. Fontes naturais de HPAs existem basicamente devido à queima da vegetação, erupções vulcânicas e pela biossíntese direta de micróbios e plantas. As fontes antrópicas surgem através dos processos de queima, altas temperaturas ou pressão envolvendo carvão, petróleo, gás, madeira, lixo, ou outras substâncias orgânicas. O uso de combustível fóssil no transporte terrestre e marítimo são fontes importantes de HPAs para a atmosfera. Outras fontes, decorrentes do estilo de vida, são o fumo e a ingestão de carne grelhada (ATSDR, 1995, 2012; IPCS, 1998; EPDBC, 2013). A exposição a estes compostos pode ocorrer pela via respiratória, oral ou dérmica, por meio ambiental e ocupacional. Algumas exposições podem incluir várias rotas, simultaneamente, afetando a dose total absorvida (ATSDR, 2012).

Os HPAs têm propriedades carcinogênicas e mutagênicas, o que já foi demonstrado a partir de vários estudos epidemiológicos, os quais evidenciaram inúmeros casos de câncer no pulmão, intestino, fígado, pâncreas e na pele, devido à presença desses compostos. Em exposições ocupacionais, há evidências, também, de associação dos HPAs com o risco de câncer de pulmão, pele e bexiga. Como efeitos sistêmicos, foram relatadas anemias agudas, náuseas, vômitos, convulsões, distúrbios de consciência, letargia e dermatites (JACOB, 2002; CHAKRADEO *et al.*, 1993; BOFFETA *et al.*, 1997; WHO, 2003).

As possibilidades de fusão dos anéis aromáticos em relação à quantidade e às posições são inúmeras, fazendo com que existam mais de 100 HPAs diferentes. Dezesesseis desses HPAs encontram-se na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, publicada pela primeira vez em 1978, na qual estão contidos os poluentes químicos regulados pela agência e para os quais métodos de ensaio analítico foram normatizados (EPA, 2014).

Os HPAs podem ser encontrados na água, no sedimento, no ar, nos alimentos, nos organismos aquáticos e terrestres e no corpo dos seres humanos. Os HPAs são compostos pouco solúveis em água, pois não se ionizam, podendo, por isso, estarem associados à matéria orgânica dissolvida ou adsorvidos às partículas ou colóides em suspensão. Assim, a maior afinidade é para as frações orgânicas em sedimentos, solo e biota ou organismos na água. A solubilidade em água diminui com o aumento do peso molecular dos compostos e com o aumento da temperatura da água. A presença do grupo alquila no anel aromático também aumenta a solubilidade, e quanto menos linear for a molécula, maior a sua solubilidade (MENICONI, 2007; EPDBC, 2013; IPCS, 1998).

Além da solubilidade em água, outras propriedades físico-químicas, como a pressão de vapor e a constante da Lei de Henry, podem ser utilizadas para se ter

uma estimativa da preferência de um determinado composto de HPA pelo solo ou pela água. No entanto, comumente se utiliza o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) e o coeficiente de partição carbono orgânico/água ( $K_{oc}$ ) que pode ser definido como a relação da concentração do composto orgânico em estudo no carbono orgânico do meio e na água. Quanto maior os valores de  $K_{ow}$  e de  $K_{oc}$ , maior será a preferência do composto orgânico pelo solo e menor será a transferência para águas superficiais e subterrâneas.

Como são quimicamente estáveis, os HPAs não sofrem degradação por reações de hidrólise. Em geral, eles são degradados pela fotodegradação e biodegradação microbológica da biota. HPAs são foto-oxidados no ar e na água, na presença de radicais sensibilizantes como OH,  $NO_3$  e  $O_3$ . Em condições aeróbicas, a taxa de biodegradação diminui drasticamente com o aumento do número de anéis aromáticos, e sob condições anaeróbicas, a degradação é muito mais lenta (IPCS, 1998). A persistência dos HPAs no meio aquático é função direta das suas propriedades físico-químicas. São elas que governam a suscetibilidade dos compostos aos vários processos de degradação. Os compostos com quatro ou mais anéis aromáticos são mais estáveis e menos susceptíveis à degradação microbiana do que os de dois ou três anéis.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental da British Columbia (2013), os principais contribuintes para a contaminação do solo e das águas subterrâneas são os derramamentos e/ou vazamentos de fluidos contendo HPAs (óleos usados, gasolina etc.), efluentes industriais e domésticos, escoamentos urbanos e descargas provenientes de aterros sanitários, sendo os derramamentos ou vazamentos de petróleo o maior contribuinte para o lançamento de HPAs no meio aquático (EPDBC, 2013).

Os níveis de água subterrânea variam, geralmente, entre 0-5 ng.L<sup>-1</sup>. Os HPAs são adsorvidos fortemente no material orgânico do solo e, portanto, lixiviam pouco para a

água subterrânea. No entanto, em solos contaminados com HPAs, esses compostos podem atingir a água subterrânea, resultando em concentrações acima de 10 µg.L<sup>-1</sup> (WHO, 2003).

No Brasil, existem poucos estudos de HPAs em águas subterrâneas e restringem-se a poços de monitoramento de áreas de grande contaminação, como aterros industriais (SCHNEIDER *et al.*, 2006; SCABURRINI *et al.*, 2013) e sanitários (PEREIRA NETTO *et al.*, 2002) ou em áreas de influência de postos de combustível (TROVÃO, 2006; REGO; PEREIRA NETTO, 2007; ANJOS, 2012; GUEBARA *et al.*, 2013). Nesse último caso, a presença de etanol em vazamentos, em combinação com outros combustíveis, aumenta a solubilidade de HPAs, favorecendo a translocação para a água subterrânea (CORSEUIL *et al.*, 2004). Até onde é do nosso conhecimento, não existem dados de HPAs em águas de poços utilizados para o consumo humano no Brasil.

O presente trabalho delimita-se à parte norte do Recôncavo Baiano, especificamente os municípios de São Francisco do Conde e Candeias, por abrigarem a área onde as atividades relacionadas a petróleo são mais intensas. O Recôncavo Baiano pode ser entendido como as terras localizadas no entorno da Baía de Todos os Santos e, segundo a divisão por territórios de identidade do Estado da Bahia, é composto por vinte municípios. Essa região possui grande riqueza ambiental, cultural e histórica, mas que vem sendo impactada pela contaminação por compostos orgânicos e metais decorrentes das atividades industriais já relatadas em trabalhos anteriores (MACHADO, 1996; TAVARES; CAMPOS, 1997a; 1997b; OLIVEIRA, 1997; BANDEIRA, 1999; OLIVEIRA, 2003; SANT'ANNA JR, 2007; SILVA, 2009; HATJE; ANDRADE, 2009; COSTA, 2013; SEI, 2013; SILVA *et al.*, 2014; BERETA *et al.*, 2014). No entanto, não existem estudos da qualidade de água na área do lençol freático no Recôncavo publicados na literatura técnica-científica ou de domínio

público, constituindo este o primeiro estudo de HPAs em água de poços utilizados pela população nessa região.

O universo amostral foi delineado como sendo os poços freáticos individuais e coletivos, ou seja, poços superficiais de até aproximadamente 20 m de profundidade, captando água do aquífero não confinado, utilizados para consumo humano, nos municípios de São Francisco do Conde e Candeias, os quais concentram maior atividade de petróleo. As águas de 12 poços foram estudadas para poluentes petrogênicos, sendo selecionados os 16 HPAs considerados prioritários pela EPA (2014), devido à sua toxicidade, principalmente, a seres humanos, como subsídio para a gestão ambiental da região.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa obteve aprovação do Conselho de Ética do HUPES (Hospital Universitário Prof. Edgard Santos), através do protocolo de nº 69.2013, contendo o parecer de nº 457942 de 14.11.2013.

### 2.1. Seleção e localização das estações de amostragem

No presente estudo, foram identificados mais de 80 poços freáticos, dos quais a água vinha sendo utilizada pela população nos dois municípios selecionados, Candeias e São Francisco do Conde (SFC). Neste estudo, quando o poço é utilizado por número limitado de pessoas, denominou-se de poço individual, e quando encontrado em área pública e utilizado por um número muito grande de pessoas não identificadas, designou-se de poço de uso coletivo. Inicialmente, em 2013, os poços freáticos foram levantados por consulta verbal a Prefeituras, órgãos municipais de vigilância sanitária, organizações da sociedade civil, visita aos povoados e inquérito junto à população local. Foram identificados seis poços em São Francisco do Conde e doze em

Candeias. Posteriormente, em 2014, a Secretaria Municipal de Meio Ambiente de São Francisco do Conde disponibilizou diretamente para este estudo a relação parcial de 62 poços freáticos cadastrados em SFC e constantes de um levantamento em andamento de todos os poços, fontes e nascentes utilizadas pela comunidade local. Desde 2014, o anúncio do cadastramento dos poços de SFC está disponível em *site* da Prefeitura Municipal de SFC (BAHIA, 2014a). Não foi possível fazer uso do Sistema de Informação de Águas Subterrâneas (SIAGAS), disponível no *site* do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), por se tratar de cadastramento de poços artesianos (poços profundos do aquífero confinado), portanto, fora do universo amostral do presente trabalho (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2014).

Por limitações orçamentárias, selecionaram-se para estudo apenas sete poços no município de São Francisco do Conde e cinco poços no município de Candeias. A identificação e localização dos poços encontram-se no Quadro 1. Os critérios para seleção dos poços a serem amostrados foram: a localização dos poços em relação às áreas de maior atividade de processamento de petróleo, a abrangência geográfica, a sua utilização por ingestão e preparo de alimentos e o estado de conservação do poço.

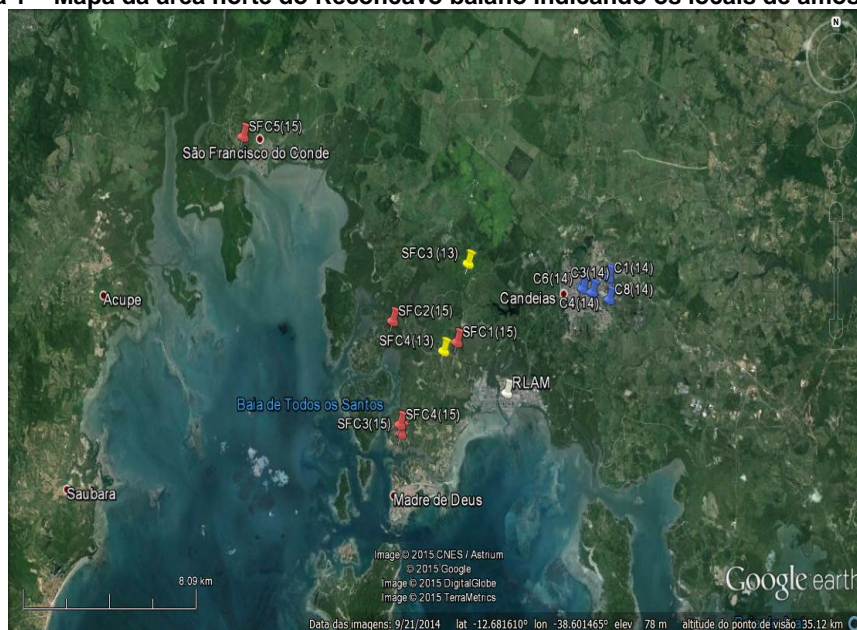
As amostras em São Francisco do Conde foram coletadas em dois anos diferentes: no dia 26 de setembro de 2013, realizou-se a primeira coleta em dois poços e, no dia 27 de janeiro de 2015, em cinco poços. Em 20 de novembro de 2014, efetuou-se a coleta de cinco amostras no município de Candeias. O Quadro 1 apresenta as coordenadas geográficas e tipo de poço nos dois municípios, e a Figura 1, o mapa com a disposição geográfica dos poços, da refinaria de petróleo e das sedes urbanas dos dois municípios estudados.



**Quadro 1 – Poços freáticos selecionados para análise, em São Francisco do Conde em 2013 e 2015, e Candeias no ano de 2014**

Amos-tra	Tipo de poço	Municí-pio	Coordenadas Geográficas	
			Latitude	Longitude
SF3(13)	Individual	SFC	-12.70295	-38.60411
SF4(13)	Individual	SFC	-12.69553	-38.60064
SF1(15)	Coletivo	SFC	-12.69252	-38.59487
SF2(15)	Coletivo (fonte)	SFC	-12.68525	-38.62270
SF3(15)	Coletivo	SFC	-12.72405	-38.61919
SF4(15)	Coletivo	SFC	-12.72088	-38.61956
SF5(15)	Coletivo	SFC	-12.62185	-38.68741
C1(14)	Coletivo	Candeias	-12.67053	-38.52939
C3(14)	Individual	Candeias	-12.67549	-38.53642
C4(14)	Individual	Candeias	-12.67356	-38.54109
C6(14)	Individual	Candeias	-12.67409	-38.54225
C8(14)	Individual	Candeias	-12.67795	-38.52909

Fonte: Autores, 2015.

**Figura 1 – Mapa da área norte do Recôncavo baiano indicando os locais de amostragem**


Fonte: imagem Google Earth, 2015, adaptada.

## 2.2 Amostragem

Frascos de vidro âmbar com capacidade de 1 litro com tampa de rosca revestida de PTFE (Politerafluoretileno) foram utilizados na coleta das amostras de água. Todo o material de coleta e vidraria

utilizada no processo de amostragem e preservação das amostras foram lavados com Extran® neutro (detergente não fosfatado) a 2% e, em seguida, enxaguados com grande quantidade de água deionizada, seguindo-se a um processo de lavagem com metanol e

acetona. Os frascos e as vidrarias foram secos em estufa e os demais utensílios foram colocados em bandejas e deixados secar naturalmente.

Os recipientes utilizados para obtenção da água do poço e transferência para os frascos de um litro da coleta de água foram os mesmos usados, normalmente, pelos moradores das casas onde ocorreram as coletas. Após o enchimento completo dos frascos, mediu-se a temperatura da água, os frascos foram tampados, devidamente identificados, cobertos por papel alumínio e transportados sob refrigeração para o laboratório onde as análises químicas foram realizadas.

### 2.3. Análise química dos HPAs.

Os HPAs das amostras de água foram extraídos de acordo com o método 3510C da EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996). Resumidamente, o pH da amostra de água foi ajustado para 2 ou abaixo deste valor com solução 1:1 (v / v) de ácido sulfúrico, e a extração feita com três porções consecutivas de 60 mL de diclorometano (grau cromatográfico) em funil de separação. O extrato combinado foi passado em coluna de 10 cm de sulfato de sódio anidro para limpeza e retirada completa de água. O extrato foi reduzido a volume de aproximadamente 1mL e armazenado sob refrigeração em *vial* com tampa de politerafluoretileno (PTFE) envolto em papel de alumínio, até a determinação por CG/MS.

A identificação e quantificação dos 16 HPAs por CG-MS seguiu o Método 8270 da EPA, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida de 30m x 0,24mm. Para a quantificação, utilizou-se o padrão interno de acenafteno-d<sub>10</sub> (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> As análises de HPAs foram feitas pelo SENAI/CETIND, <http://portais.fieb.org.br/senai/senai-na-sua-cidade/senai-cetind.html>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das medidas dos 16 HPAs prioritários, nos poços de São Francisco do Conde, referentes às duas amostragens, realizadas em setembro de 2013 e janeiro de 2015, estão apresentados na Tabela 1. O Limite de Quantificação do Método (LQM) para cada HPA, ou seja, a menor concentração de cada substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão pelo método utilizado, e obtida pelo laboratório, se encontra especificado na primeira coluna da Tabela 1. Os resultados encontrados em todos os poços de SFC foram abaixo dos LQM, inclusive dos dois poços amostrados em duas épocas diferentes.

Os resultados das medidas de HPAs feitas nos cinco poços selecionados no município de Candeias estão apresentados na Tabela 2. Com exceção do poço 8, os demais apresentaram resultados para todos os 16 HPAs abaixo dos LQM. O referido poço, localizado no distrito de Santo Antônio em Candeias, apresentou concentrações dos compostos benzo(a)pireno de 0,14 µg.L<sup>-1</sup>, benzo(b)fluoranteno de 0,15 µg.L<sup>-1</sup>, benzo(k)fluoranteno de 0,17 µg.L<sup>-1</sup>, dibenzoantraceno de 0,08 µg.L<sup>-1</sup> e indeno(1,2,3)pireno de 0,13 µg.L<sup>-1</sup>. Esses números ultrapassam os valores máximos permitidos (VMP) pela Resolução Conama 396/2008 (BRASIL, 2008) que são de 0,05 µg.L<sup>-1</sup> para cada um desses compostos em água subterrânea usada para consumo humano. Interessante notar que o poço 6, que tem localização próxima ao poço 8, também no distrito de Santo Antônio, não apresentou nenhum valor acima dos VMP da mencionada resolução.

Vale ressaltar que os limites de quantificação do método excedem o padrão de qualidade da Resolução 396 do CONAMA de 0,05 µg.L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2008) para quatro dos HPAs prioritários, quais sejam, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno e dibenzo(a,h)antraceno. Nesse sentido, o método analítico é

insatisfatório para concentrações mais baixas na faixa de toxicidade dos compostos. Isso significa que esses quatro

HPAs podem estar superando os limites estabelecidos pelo CONAMA e não sendo registrados neste estudo.

**Tabela 1– Resultado da análise dos HPAs prioritários em água ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de poços freáticos em São Francisco do Conde, amostragem de 26 de setembro de 2013 e 27 de janeiro de 2015**

HPA	LQM* ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Resultados ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) amostragem em 26/09/2013		Resultados ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) amostragem em 27/01/2015				
		Poço 3 SF3(13)	Poço4 SF4(13)	Poço1 SF1(15)	Poço 2 SF2(15)	Poço 3 SF3(15)	Poço 4 SF4(15)	Poço 5 SF5(15)
Acenafeno	0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Acenafileno	0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Benzo(a)pireno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Fenantreno	0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
Antraceno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Fluoranteno	0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019
Fluoreno	0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
Naftaleno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Benzo (a) Antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Criseno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo (g,h,i) Perileno	0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Benzo (b) Fluoranteno	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Indeno (1,2,3)Pireno	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Benzo (k) Fluoranteno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Dibenzo (a,h)Antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
2-metilnaftaleno	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Concentrações que excederam o padrão de qualidade e/ou valor guias nacionais:

... Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), 0,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)pireno

... Conama 396/2008, 0,05  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para benzoantraceno, benzopireno, benzofluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzilantraceno e indeno(1,2,3)pireno

... Conama 420/2009 (BRASIL, 2009), 0,7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)pireno; 1,75  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)antraceno; 0,18 para dibenzo(ah)antraceno e 140  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para fenantreno

... LQM > valor do padrão de qualidade estabelecido pela Resolução do CONAMA 396/2008

Fonte: Autores, 2016

**Tabela 2– Resultado da análise de HPA em água ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) de poços freáticos em Candeias, amostragem em 20 de novembro de 2014**

HPA	LQM ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Resultados ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) amostragem 20/11/ 2014				
		Poço 1 C1(14)	Poço 3 C3(14)	Poço 4 C4(14)	Poço 6 C6(14)	Poço 8 C8(14)
Acenafteno	0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Acenaftileno	0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Benzo(a)pireno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,14
Fenantreno	0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
Antraceno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Fluoranteno	0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019
Fluoreno	0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
Naftaleno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Pireno	0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018	<0,018
Benzo(a)antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Criseno	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzo(ghi)perileno	0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,13
Benzo(b)fluoranteno	0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,15
Indeno(1,2,3)pireno	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,13
Benzo(k)fluoranteno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,17
Dibenzo (a,h)antraceno	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	0,08
2-metilnaftaleno	0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Concentrações que excederam o padrão de qualidade e/ou valor guias nacionais:

... Ministério da Saúde (BRASIL, 2011),  $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)pireno

... Conama 396/2008,  $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$  para benzoantraceno, benzopireno, benzo(a)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzil(antraceno) e indeno(1,2,3)pireno

... Conama 420/2009 (BRASIL, 2009),  $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)pireno;  $1,75 \mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)antraceno;  $0,18$  para dibenzo(ah)antraceno e  $140 \mu\text{g.L}^{-1}$  para fenantreno.

... LQM > valor do padrão de qualidade estabelecido pela Resolução do CONAMA 396/2008

Fonte: Autores, 2016

É preciso chamar a atenção que a Resolução 396 do CONAMA (BRASIL, 2008) é uma das mais exigentes para HPAs individuais. Tal resolução baseou-se nos padrões de qualidade determinados na Holanda, que é o único país a estabelecer VMP para diferentes HPAs. A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011) e o EPA só têm estabelecidos valores máximos para água de beber para benzo(a)pireno, sendo  $0,7$  e  $0,2 \mu\text{g}$  por litro, respectivamente. Se a avaliação dos dados encontrados neste estudo fossem baseados apenas nos valores de benzo(a)pireno e avaliados pelo critério dessas duas instituições, os valores encontrados para todos os poços não seriam considerados como contaminados. A União Europeia (1998) tem legislação

para parâmetros químicos para água de consumo humano de  $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$  para benzo(a)pireno e de  $0,10 \mu\text{g.L}^{-1}$  para a soma das concentrações de quatro HPAs, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3cd)pireno. Avaliando-se os dados do poço 8, segundo a legislação da comunidade europeia, esse é considerado impróprio para o consumo humano.

Vale ressaltar que os quatro HPAs encontrados no poço 8 são considerados carcinogênicos para seres humanos, com comprovação suficiente, e mutagênicos comprovados com o teste de Ames. Além disso, tais compostos apresentam genotoxicidade para seres humanos suficientemente comprovada, exceto no



caso do benzo(k)fluoranteno cujas provas ainda são insuficientes para humanos (IARC, 1986).

Neste estudo, esperava-se encontrar HPAs de peso molecular mais leve, como o fluoranteno, que apresenta a maior solubilidade em água, e menor Kow e Koc dentre os compostos analisados, assim como HPAs de menores pesos moleculares, principalmente, daqueles que apresentam menos de quatro anéis aromáticos. No entanto, o que se observou foi a detecção de HPAs com mais de quatro anéis aromáticos, apresentando maiores valores de concentração os insolúveis como benzo(k)fluoranteno e benzo(b)fluoranteno.

Segundo a EPA (1991), compostos de HPA que apresentarem mais que quatro anéis aromáticos são mais estáveis e, por isso, menos susceptíveis à degradação microbiana. Isso indica que há contaminação progressiva e não recente no solo e água subterrânea, e que os compostos mais leves e de menores números de anéis aromáticos já foram degradados.

Como o solo do norte do Recôncavo é dominado por argila (BAHIA, 2014b), que é solo rico em matéria orgânica, esperava-se encontrar, no início deste estudo, preferencialmente, compostos de HPAs que apresentam maior solubilidade em água e também menor Kow e Koc dentre os compostos analisados, como, por exemplo, o fluoreno e o fenantreno. No entanto, o que se observou foi a detecção de HPAs com mais de quatro anéis aromáticos, de baixa solubilidade em água, alto Kow (afinidade por substâncias orgânicas, portanto, retenção no solo) e alto Koc, ou seja, maior afinidade por adsorção em matéria orgânica, portanto, retenção no solo. Uma possível razão para esse fato é a perda por volatilidade dos HPAs mais leves do solo, uma vez que as temperaturas tropicais altas são dominantes na região durante todo o ano, ou a decomposição bacteriana, uma vez que os HPAs mais leves são mais facilmente degradados (EPA, 1991).

Considerando-se que o aporte de HPA esteve início nessa região, devido às atividades petrolíferas, há mais de 60 anos, e de atividades industriais, entre elas uma empresa fabricante de grafite e emissora de HPAs, há mais de 40 anos, é de se esperar esse tipo de comportamento durante os processos de transporte e transformação desses compostos.

O presente estudo traz à luz a necessidade de maior controle, por parte dos órgãos ambientais, dos passivos ambientais deixados por indústrias em atividade ou já desativadas na região, e dos solos que já foram expostos à presença de produtos ou resíduos contendo compostos orgânicos.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados das análises de HPAs evidenciaram a contaminação da água de um poço freático de uso individual, no município de Candeias (10% dos poços amostrados), por quatro HPAs carcinogênicos e mutagênicos, possivelmente originados por atividades petrolíferas ou industriais da região, o que pode acarretar risco à saúde das pessoas que fazem uso constante dessa água, principalmente para ingestão.

Para avaliar o risco da exposição da população consumidora da água de poços freáticos em relação aos HPAs para todo o município de Candeias e São Francisco do Conde, faz-se necessário a realização de análises em maior número de poços, preferencialmente de todos cadastrados, levando-se em consideração avaliações nos períodos seco e chuvoso do ano. Para se averiguara contaminação potencial dos lençóis freáticos no futuro, recomenda-se a análise de HPAs em perfis do solo em áreas próximas aos poços.

Sugere-se, ainda, a realização de análises microbiológicas, principalmente nos poços freáticos de uso individual, o aprimoramento do método adotado para análise de HPAs e avaliações para outros poluentes, inorgânicos e orgânicos.

## 5. AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela bolsa de estudos ao autor principal e ao CNPQ pelo custeio das amostragens. À Prof<sup>ª</sup>. Rita de Cássia Rego, pelo custeio das análises de parte das amostras de São Francisco do Conde. Ao Projeto INAIRA, pelo custeio de parte das análises das amostras de São Francisco do Conde, e ao Mestrado em Saúde, Ambiente e Trabalho pelo custeio das análises das amostras de Candeias. Às Prof<sup>ª</sup>s. Sonilda Silva e Iara Brandão, pelos valiosos conhecimentos e sugestões. À Joilma Silva, Rosana Paz e à Prefeitura Municipal de São Francisco do Conde, pela indicação das localizações de poços freáticos.

## 6. REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. United States of America, 2012. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 15 mar. 2015.

\_\_\_\_\_. **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. United States of America, 1995. Disponível em: [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov). Acesso em: 16 mar. 2015.

ANJOS, R.B. **Avaliação de HPA e BTX no solo e água subterrânea em postos de revenda de combustíveis**: estudo de caso na cidade de Natal - RN. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – UFRN, Natal, 2012.

BAHIA. Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Bahia. **Regiões de Planejamento e Gestão das Águas – RPGA e Solos. Bahia**, 2014b. Escala 1: 1.250.000. Disponível em: <http://www.inema.ba.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2015.

\_\_\_\_\_. Secretaria Municipal de Meio Ambiente de São Francisco do Conde. **Relação Parcial das Fontes Usadas pelas Comunidades de São Francisco do Conde-Ba**. 2014a. Disponível em: <http://saofranciscodoconde.ba.gov.br/?p=10840>. Acesso em: 15 mar. 2016.

BANDEIRA, A. C. C. **Determinação de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fauna na Baía de Todos os Santos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999.

BERETTA, M.; TAVARES, T.M.; SILVA, S.M.T.; PLETSCHE, A.L. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 1278-1286, 2014.

BOFFETA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes & Control**, v. 8, p. 444-472, 1997. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9498904>. Acesso em: 15 dez. 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 18 dez. 2015.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 dez. 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 15 dez. 2015.

\_\_\_\_\_. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 7 de abr. 2008. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 1º dez. 2015.

CHAKRADEO, PP; KAYAL, J.J; BHIDE, S.V. Effect of benzo(a)pireno and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. **Cell Biology International**, Amsterdam, v.17, n.7, p.671-676, 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 1º dez. 2015.

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, n. 38, p. 1449-1456, 2004.

COSTA, A.C.A. **Evolução dos níveis de metais pesados nos sedimentos e biota comestível na Baía de Todos os Santos e Litoral Norte, Bahia**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

EUROPEAN UNION (EU). Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal of the European Communities**, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Drinking water criteria for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS)**. 1991. Disponível em: <http://water.epa.gov>. Acesso em: 20 abr. 2015.

\_\_\_\_\_. **List of priority pollutants**. Dec. 2014. Disponível em: <http://water.epa.gov>. Acesso em: 1º mar. 2016.

\_\_\_\_\_. **Method 8270 Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (CG/MS)**. 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 1º jul. 2013

\_\_\_\_\_. **Method 3510C Separatory Funnel Liquid-liquid extraction**. 3 Revisão, dec.1996. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 1º jul. 2013.

ENVIRONMENTAL PROTECTION DIVISION OF BRITISH COLUMBIA (EPDBC). **Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. 2013. Disponível em: <http://www.env.gov.bc.ca>. Acesso em: 15 mar. 2016.

GUEBARA, S.S.; RÉ-POPPI, N.; NASCIMENTO, A. Métodos de análise de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em campo grande, MS, Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 7, 2013. Disponível em: [www.quimicanova.sbq.org.br](http://www.quimicanova.sbq.org.br). Acesso em: 15 mar. 2016.

HATJE, V.; ANDRADE, J. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009. 309p. Disponível em: <http://www.goat.fis.ufba.br>. Acesso em: 22 dez. 2015.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. WORLD HEALTH ORGANIZATION (IPCS). **Environmental Health Criteria 202**. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva. 1998. Disponível em: <http://www.inchem.org>. Acesso em: 22 dez. 2015.

JACOB, J.; SEIDEL, A. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine. **Journal Chromatoghy. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci**, v. 778, p. 31-47, 2002.

MACHADO, J.C.V. **Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos**. 1996. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1996.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no ambiente: diferenciação em fontes em sedimentos e metabólicos em bile de peixe**. 2007.213 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio do Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2007. Disponível em: <ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/btdtd/MariaFGM.pdf>. Acesso em: 20 set. 2015.

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

OLIVEIRA, W.F. Evolução sócio-econômica do Recôncavo Baiano. In: **Baía de Todos os Santos: Diagnóstico sócio-ambiental e subsídios para a gestão**. Salvador: Germen /

Universidade Federal da Bahia, 1997, Parte I, cap. 3, p. 43-56.

REGO, E.C.P.; PEREIRA NETTO, A. D. PAHs and BTEX in groundwater of gasoline stations from Rio de Janeiro City, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, n. 79, p.660-664, 2007. DOI 10.1007/s00128-007-9300-x

PEREIRA NETTO, A.D.; SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.; ARBILLA, G.; DUFROYER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leachate from a municipal solid waste dump of Niteroi City, RJ, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 1, p.148-154, 2002.

SANT'ANNA JÚNIOR, N. **Evolução temporal e distribuição espacial de hidrocarbonetos petrogênicos na Baía de Todos os Santos e litoral norte da Bahia**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

SCABURRI, F.; ALBANO, R.M.R.; SILVA, J.D.; PINEIRO, A.; SILVA, M.R. Estudo da mobilidade de metais pesados e HPAs em solo de disposição de resíduos sólidos industriais. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 15, n. 2, p. 25-38, 2013.

SCHNEIDER, R.P. et al. Contamination levels and preliminary assessment of the technical feasibility of employing natural attenuation in 5 priority areas of Presidente Bernardes Refinery in Cubatão, São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, n. 116, p. 21-52, 2006. DOI: 10.1007/s10661-006-7243-z.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. (SIAGAS). **Base de dados**. Brasil, 2014. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php>. Acesso em: 14 mar. 2016.

SILVA, S.M.T.; BERETTA, M.; TAVARES, T.M. Diagnóstico da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos

sedimentos de mesolitoral da Baía de Todos os Santos, Brasil. **GESTA**, v. 2, n. 2, p. 193-204, 2014. ISSN 2317563X.

SILVA, S.M.T. **Protocolos de investigação e avaliação de HPAs no ar e aplicação na atmosfera do Recôncavo Baiano**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

TAVARES, T.M.; CAMPOS, V.P. Ambiente atmosférico, em Baía de Todos os Santos. In: **Diagnóstico sócioambiental e subsídios para a gestão**. Cap. 2, Salvador: Germen/UFBA-NIMA, Polograph, 1997a. p.79-107.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Contaminação química no ambiente marinho em Baía de Todos os Santos. In: **Diagnóstico socioambiental e subsídios para a gestão**, Cap. 6. Salvador: Germen/UFBA-NIMA, Polograph, p. 151-162. 1997b.

TROVÃO, R.S. **Análise de solos e águas subterrâneas contaminados com gasolina: estudo de caso no Município de Guarulhos-SP**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2006.

SUPERINTENDÊNCIA DE ESTUDOS ECONÔMICOS E SOCIAIS DA BAHIA. (SEI). **Estatística dos municípios baianos**. Território de Identidade Recôncavo. v. 4, n. 1. Salvador: SEI, 2013. Disponível em: [www.sei.ba.gov.br](http://www.sei.ba.gov.br). Acesso em: 16 maio 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed. Geneva, 2011. Disponível em: [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151\\_eng.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44584/1/9789241548151_eng.pdf). Acesso em: 20 mar. 2016.

\_\_\_\_\_. **Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Drinking-water**: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2003. Disponível em: <http://www.who.int>. Acesso em: 15 mar. 2016.