

AVALIAÇÃO DA ROBUSTEZ DE ÍNDICES INDICADORES DE ORIGEM DE ÓLEOS E DE HPA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Aluno: Pedro Guimarães de Góes Monteiro
Orientador: Angela de Luca Rebello Wagener

Introdução

O petróleo é uma complexa mistura de inúmeros compostos orgânicos distintos, que são quimicamente modificados sob diferentes condições geológicas ao longo de grandes períodos de tempo. Devido à infinidade de variações naturais de certos fatores, os óleos possuem uma diversidade de composições químicas que os diferem entre si, o que acarreta “impressões digitais” químicas particulares para cada tipo de óleo e serve de base para a identificação de fontes de vazamento.

A perícia ambiental na área de derramamento de óleos vem, ao longo das últimas décadas, ganhando importância no cenário mundial, acompanhando uma atividade mais intensa da indústria do petróleo, assim como uma tendência de maior preocupação pela preservação do meio ambiente. Dessa maneira, o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de identificação e diferenciação de óleos derramados são, atualmente, de interesse tanto de empresas do ramo quanto de agências reguladoras.

Identificar e diferenciar óleos oriundos de vazamentos em amostras de ambientes contaminados e ligá-las às fontes conhecidas é de extrema importância para que seja possível, por exemplo: avaliar os danos ambientais no meio; realizar previsões dos potenciais de impactos no longo prazo no ambiente afetado; tomar medidas corretas de limpeza dado o comportamento do óleo; ou auxiliar no âmbito judicial, ao ser definido o responsável pelo vazamento, assim como a sua magnitude.

Além disso, o conhecimento das características climáticas do ambiente em questão também é fundamental, uma vez que o comportamento de óleos derramados depende da ação de fatores físicos, químicos e biológicos, tais como: evaporação; dissolução; degradação por ação de microorganismos; foto-oxidação; e a interação com sedimentos. A influência de tais fatores naturais – denominada “intemperismo” – reduz as concentrações dos hidrocarbonetos nos sedimentos e na água e altera a composição química de óleos derramados. Dessa maneira, há uma alteração nos níveis de toxicidade e no potencial de impacto biológico do óleo ao longo do tempo.

Uma das técnicas mais difundidas de identificação da origem de derramamentos de óleo baseia-se na utilização de razões diagnósticas (Garrigues, et al., 1995, Budzinski et al., 1997, Wang et al., 1999, Yunker et al., 2002) obtidas a partir das concentrações de certos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) encontrados em amostras de água, solo ou sedimentos. Tais índices, no entanto, foram elaborados e testados, em sua maioria, em ambientes de clima temperado.

Dessa maneira, nesse projeto procurou-se avaliar determinados índices quanto à robustez e quanto à probabilidade de ocorrência em função das fontes quando aplicados em ambientes de clima tropical como o Rio de Janeiro.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos químicos orgânicos hidrofóbicos e lipofílicos formados por dois ou mais anéis benzênicos condensados

(Venkatesan, 1988; Wang et al., 1999). Ademais, além de possuírem um alto grau de toxicidade à biota, alguns HPA são compostos mutagênicos e carcinogênicos, representando, portanto, uma ameaça à saúde humana (Neff, 1979; Long et al., 1995).

Estão amplamente presentes no ambiente marinho e podem ter diferentes origens (Lapiatou and Saliot, 1991; Soclo et al., 2000): a petrogênica, por meio de vazamentos e derramamentos de óleo das mais diversas magnitudes; a pirolítica, oriundos da combustão incompleta de matéria orgânica, podendo ser gerados por processos naturais ou antrópicos; a diagenética, por meio das transformações naturais da matéria orgânica, tais como processos de descarboxilação e de aromatização; e biológicas, quando sintetizados naturalmente por seres vivos como fungos, plantas e bactérias. É válido ressaltar, porém, que as concentrações de HPA de origens naturais são normalmente muito baixas quando comparadas àquelas de HPA antropogênicos (Ignácio, 2007).

Dessa maneira, a avaliação de concentrações de HPA individuais em amostras de um determinado meio facilita o processo de identificação da natureza da fonte, seja ela natural, petrogênica, diagenética ou pirolítica; assim como possibilita a previsão dos potenciais de impacto e do processo de degradação em um momento pós-derrame.

Objetivos

Analisar o comportamento de determinadas razões diagnósticas obtidas através de dados referentes a ambientes de clima tropical e compará-los a valores previamente calculados em ambientes de clima temperado. Posteriormente, avaliar aqueles que melhor indiquem a origem mais provável dos hidrocarbonetos (óleo, combustão de biomassa, combustão de derivados do petróleo etc.); verificar a forma mais adequada de utilização de múltiplos índices para a determinação da fonte; e identificar as razões mais robustas em função de tendências à preservação, em ambientes tropicais, dos compostos que lhe dão origem.

Metodologia

Utilizou-se a base de dados do Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) da PUC-Rio referentes aos HPA presentes em sedimentos de manguezais afetados pelo acidente na Baía de Guanabara (RJ) no ano 2000, no qual o rompimento de um duto acarretou vazamento do óleo MF380. Esta base de dados inclui observações até o ano 2007.

Foram estudados os dados de três áreas de manguezal da Baía de Guanabara: Suruí (S), uma área severamente afetada pelo vazamento; Nova Orleans (NO), uma região também atingida pelo acidente, embora em menor magnitude; e Piedade (P), uma área utilizada como referência, uma vez que não apresentou indícios do derramamento de óleo.

As amostras estudadas foram obtidas em estações fixadas na franja de cada área de manguezal correspondente. Uma amostra da camada superficial do sedimento foi coletada anualmente em cada estação, durante um período de cinco anos: (1) novembro/2000; (2) setembro/2001; (3) setembro/2002; (4) setembro/2003; e (5) setembro/2004. Na estação de Suruí, especificamente, foram ainda coletadas amostras em: (6) julho/2005; (7) janeiro/2006; (8) julho/2006; e (9) janeiro/2007.

Nesse estudo, as amostras são representadas pelo acrônimo da designação de cada área de manguezal (S, NO ou P) seguido pelo número correspondente à data de coleta (1–9).

Como se trata de uma área de referência, não afetada pelo óleo, em Piedade trabalhou-se com a média dos valores obtidos para cada composto HPA nas cinco amostras daquela região.

Em alguns gráficos desse relatório, a sigla em inglês PAH é utilizada para a designação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

A **figura 1** mostra os HPA avaliados nas amostras. Entre eles, estão os 16 compostos considerados prioritários em avaliações de amostras de ambientes contaminados segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA.

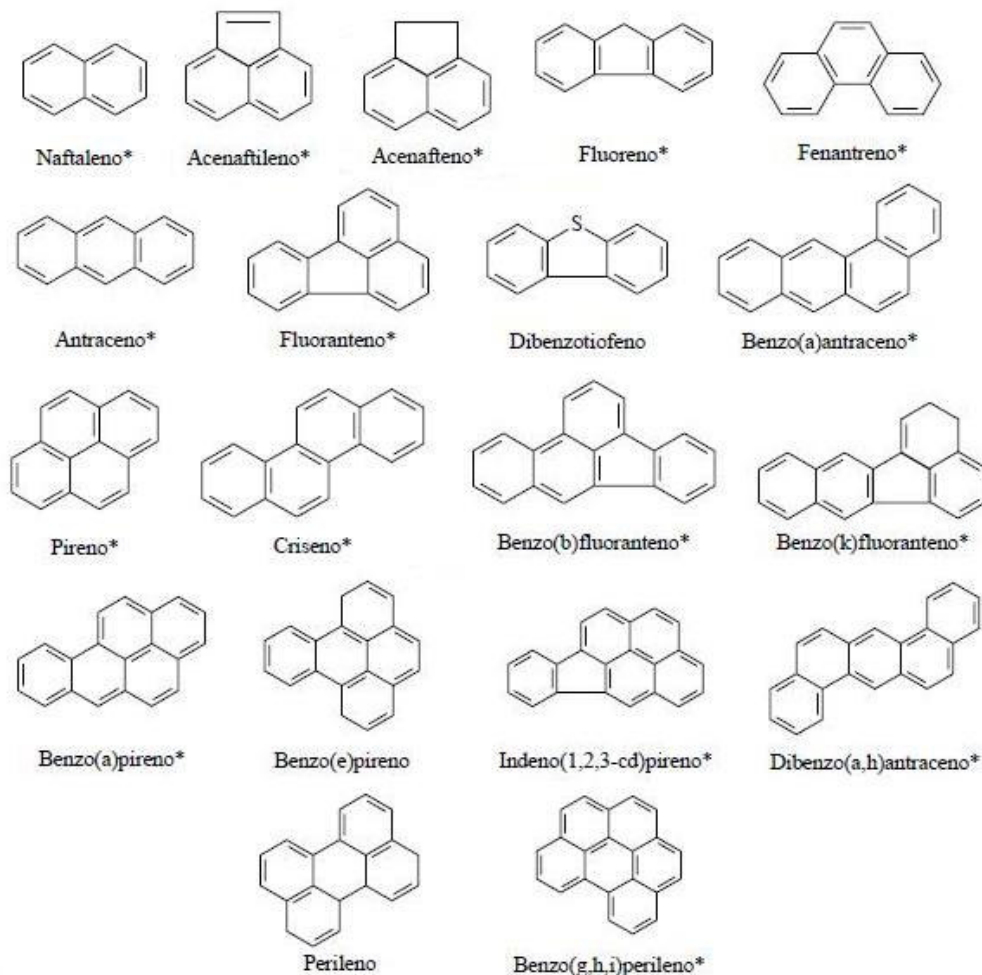


Figura 1. Compostos HPA avaliados no estudo. Adaptado de (Ignácio, 2007).

*16 HPA prioritários segundo a USEPA.

As concentrações de HPA foram individualmente determinadas e, dessa maneira, foi possível analisar os seus comportamentos em função da localização e do tempo.

Foi elaborado um grupo referente a cinco séries de compostos homólogos alquilados. A primeira série inclui o naftaleno e seus homólogos alquilados: C₂, C₃ e C₄ – naftalenos, além do 1–metil naftaleno e do 2–metil naftaleno (C₁). A segunda série engloba o fluoreno e suas formas alquiladas: C₁, C₂ e C₃ – fluorenos. A terceira série é formada pelo dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados C₁, C₂ e C₃ – dibenzotiofenos. A quarta série é constituída pelo fenantreno e suas formas alquiladas C₁, C₂, C₃ e C₄ – fenantrenos. E, finalmente, a quinta série de homólogos alquilados é formada pelo criseno e pelos C₁ e C₂ – crisenos.

Os outros compostos que possuem de três a seis anéis, pertencentes ao grupo dos 16 HPA prioritários da USEPA e não incluídos nas cinco séries dos homólogos alquilados, formam outro grupo chave para o estudo.

Ambos os grupos descritos acima são utilizados no índice indicador de origem de HPA com o qual se trabalha nesse projeto. A razão $\sum (\text{outros HPA 3–6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ foi primeiramente proposta por Wang et al., (1999) ao testar diversos óleos,

fuligens e emissões veiculares. Estes autores observaram que, em óleos, tal índice apresenta uma relação $\sum (\text{outros HPA 3-6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados}) \leq 0,05$. Para resíduos onde há mistura de produtos de origem petrogênica e pirolítica, tal valor é $> 0,05$ e $< 0,8$; e para resíduos pirolíticos a razão assume valores $> 0,8$.

Com os dados referentes aos ambientes da Baía de Guanabara, procurou-se observar essa razão e estudar a validade dos limites indicadores.

Análise de dados

As concentrações individuais dos compostos HPA nas amostras de Suruí são dadas na **tabela 1** e as de Nova Orleans e Piedade, na **tabela 2**. Em vermelho, os compostos pertencentes às cinco séries de homólogos alquilados, e em azul, os compostos pertencentes ao grupo (outros HPA 3-6 anéis).

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
N	14,4	16,8	1,2	-	-	-	0,97	1,7	1,5
1MN	867,3	251,6	15,5	-	-	-	0,56	0,5	2
2MN	304,3	37,5	5,1	-	-	-	2,13	1,6	-
C2N	24835,6	8967,3	2183,6	117,3	74,5	17,8	10,53	11	8,8
C3N	63284,2	25586,5	9450,7	696,3	506,7	218,6	119,8	100,4	66,5
C4N	60420,5	25374,3	13166,1	1767,7	2176,0	787,3	475,04	545,1	240,4
ACF	160,7	39,0	16,2	-	-	-	0,92	1,8	1,2
ACE	599,5	155,3	35,1	-	-	-	0,39	0,8	0,5
F	620,9	201,1	21,3	-	-	-	2,07	1,8	1,3
C1F	3349,8	978,3	671,6	102,1	128,0	57,3	23,61	33,9	19,3
C2F	11030,8	2674,8	2383,4	523,0	990,3	286,7	224,51	278,6	97,8
C3F	15602,1	4459,6	4623,7	1410,5	3135,8	752,4	444,37	718	278,8
DBT	897,9	338,7	164,9	16,4	-	7,5	3,86	4,4	4
C1DBT	5705,4	1313,0	760,8	139,2	164,6	91,6	42,02	56,9	30,6
C2DBT	12124,0	2956,7	2246,9	500,5	1014,2	533,4	235,58	303	144,2
C3DBT	13668,4	3784,8	3504,5	1143,2	2275,2	1002,6	458,65	547	332
Ph	2689,2	863,7	76,8	12,9	23,5	-	4,03	5,4	8,4
C1Ph	10934,4	2616,3	916,0	166,0	198,1	72,3	44,35	67,9	26,4
C2Ph	20248,7	4884,9	3561,1	756,0	1873,8	571,7	313,98	381,4	198,5
C3Ph	21414,7	5204,2	4869,3	1626,0	4201,3	1320	610,07	694,7	561,4
C4Ph	13271,4	3519,1	3994,8	1608,1	3226,4	1271,1	638,22	711,8	585,7
A	586,4	222,5	161,3	23,9	-	-	1,76	6,9	6,3
Fl	148,5	35,1	48,8	27,5	-	19,2	8,45	8,3	12,5
Py	1017,3	318,8	405,4	176,2	294,9	64,6	50,16	65,1	63,4
C1Py	3495,3	932,9	1734,1	664,6	1070,4	293,6	204,01	283,9	222,2
C2Py	5601,8	1634,9	3387,4	1271,6	2067,1	743,1	502,11	496,3	491,3
B(a)A	501,4	130,6	141,1	-	150,1	59,2	17,06	15,8	25,3
Ch	957,1	329,2	486,9	227,6	349,9	17,8	6,36	55,4	70,1
C1Ch	3070,5	964,5	1571,6	599,7	1069,4	310,8	153,53	197,1	240,8
C2Ch	4790,1	1452,3	2839,8	1174,1	2419,7	694,6	335,12	385,4	616,7
B(b)Fl	63,4	31,5	69,9	42,0	82,0	24,5	18,35	47,5	20,1
B(k)Fl	78,4	10,1	12,2	13,5	-	-	2,92	8,2	3,7
B(e)Py	329,7	66,3	177,1	85,3	179,4	40,5	21,48	67,6	41,5
B(a)Py	225,8	45,9	107,8	44,5	136,5	24,2	19,22	35,8	26,7
Per	190,7	19,3	80,0	49,5	60,2	15	12,01	27,3	18,8
I	22,0	7,4	32,8	24,4	40,2	10,1	4,11	15	18,3
DB(ah)A	151,2	11,4	44,7	22,3	-	-	3,99	15,4	13,6
B(ghi)Pe	136,0	21,7	98,9	50,9	70,1	19,3	9,12	22,3	13,2

Tabela 1. Concentrações, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, de cada composto HPA nas amostras de Suruí. **N** = naftaleno; **1MN** = 1 - metil naftaleno; **2MN** = 2 - metil naftaleno; **C2N** = C₂ naftaleno; **C3N** = C₃ naftaleno; **C4N** = C₄ naftaleno; **ACF** = acenaftileno; **ACE** = acenafteno; **F** = fluoreno; **C1F** = C₁ fluoreno; **C2F** = C₂ fluoreno; **C3F** = C₃ fluoreno; **DBT** = dibenzotiofeno; **C1DBT** = C₁ dibenzotiofeno; **C2DBT** = C₂ dibenzotiofeno; **C3DBT** = C₃ dibenzotiofeno; **Ph** = fenantreno; **C1Ph** = C₁ fenantreno; **C2Ph** = C₂ fenantreno; **C3Ph** = C₃ fenantreno; **C4Ph** =

C₄ fenantreno; **A** = antraceno; **Fl** = fluoranteno; **Py** = pireno; **C1Py** = C₁ pireno; **C2Py** = C₂ pireno; **B(a)A** = benzo(a)antraceno; **Ch** = criseno; **C1Ch** = C₁ criseno; **C2Ch** = C₂ criseno; **B(b)Fl** = benzo(b)fluoranteno; **B(k)Fl** = benzo(k)fluoranteno; **B(e)Py** = benzo(e)pireno; **B(a)Py** = benzo(a)pireno; **Per** = perileno; **I** = indeno(1,2,3-c,d)pireno; **DB(ah)A** = dibenzo(a,h)antraceno; **B(ghi)Pe** = benzo(g,h,i)perileno.

	NO1	NO2	NO3	NO4	NO5	Pmédia
N	2,6	–	2,1	2,1	–	5,8
1MN	–	1,7	–	–	–	3,7
2MN	–	3,8	–	–	–	6,9
C2N	12,6	23,5	22,9	4,6	11,5	16,9
C3N	122,1	83,6	9,1	5,7	5,2	6,5
C4N	480,6	569,9	36,0	20,0	22,4	6,6
ACF	1,0	1,9	1,0	1,1	1,0	6,8
ACE	2,8	4,4	1,2	–	–	1,4
F	3,2	2,6	1,7	1,4	1,6	2,5
C1F	36,0	26,5	8,0	6,0	5,7	3,8
C2F	254,1	202,3	35,3	17,6	8,0	10,1
C3F	584,4	878,0	68,4	78,1	95,8	7,0
DBT	16,8	8,2	2,2	1,9	1,5	1,8
C1DBT	75,5	62,2	9,5	8,4	10,6	3,8
C2DBT	16,9	443,8	51,0	31,7	28,5	8,3
C3DBT	–	962,2	135,0	113,7	224,3	19,4
Ph	16,1	13,5	5,9	5,6	4,5	15,3
C1Ph	124,8	104,3	17,4	17,0	22,1	18,5
C2Ph	583,1	889,4	113,5	149,4	84,5	26,8
C3Ph	911,5	1791,2	292,0	387,9	239,6	26,5
C4Ph	591,1	1287,8	257,3	290,6	384,7	19,1
A	9,9	10,8	3,2	2,4	1,9	7,1
Fl	22,0	31,2	7,4	10,6	13,6	69,2
Py	56,9	59,0	27,1	28,8	23,3	77,4
C1Py	246,0	207,9	147,7	114,7	70,2	59,9
C2Py	256,9	316,4	358,0	138,5	144,2	33,5
B(a)A	29,4	55,0	14,8	18,3	29,1	70,1
Ch	48,8	61,6	32,5	27,5	25,0	56,9
C1Ch	160,5	252,0	8,2	87,5	119,7	44,1
C2Ch	254,1	363,3	223,8	157,9	198,5	21,3
B(b)Fl	17,8	32,0	11,5	14,9	17,9	52,5
B(k)Fl	5,7	18,3	4,3	7,1	6,7	43,4
B(e)Py	19,7	31,9	17,1	21,7	20,1	35,6
B(a)Py	14,8	33,6	11,9	15,1	22,7	56,6
Per	10,5	23,3	7,2	8,0	16,7	23,6
I	23,1	22,4	14,8	8,4	15,1	49,2
DB(ah)A	13,3	19,9	13,4	4,7	7,6	10,4
B(ghi)Pe	21,9	24,2	20,3	10,2	15,6	44,4

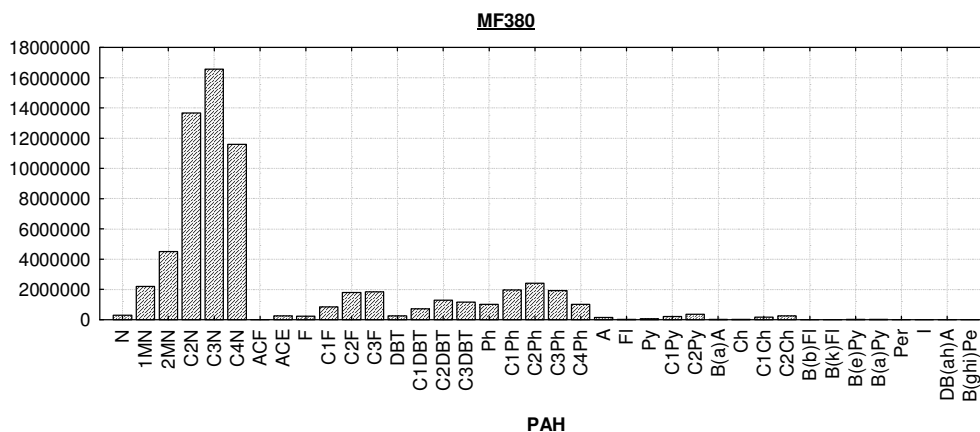
Tabela 2. Concentrações, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, de cada composto HPA nas amostras de Nova Orleans e Piedade.

É válido observar que a concentração de HPA totais na área de controle de Piedade é abaixo de $1.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Dessa forma, a concentração total de acima de $300.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ em novembro de 2000 na área do manguezal de Suruí (S1) corrobora a severa contaminação do ambiente devido ao derramamento de óleo na Baía de Guanabara. Já em Nova Orleans, a concentração total de HPA pouco acima de $5.000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ no mesmo período (NO1) indica uma área menos afetada, embora ainda revele um ambiente contaminado.

A **figura 2** mostra a grande diferença na distribuição da concentração individual de cada composto HPA entre o MF380 e Piedade. Na composição do óleo, pode ser observada a predominância de compostos homólogos alquilados (C₁–C₄), especialmente de naftalenos. Já em Piedade, há a predominância de compostos pertencentes ao grupo dos 16 HPA prioritários da USEPA, e os crisenos são os compostos das séries de homólogos alquilados que mais se

destacam. Os naftalenos e seus homólogos alquilados estão entre os compostos de menor significância nas amostras de Piedade. De fato, no MF380, as cinco séries de alquilados constituem 98 % de sua composição, ao passo que, em Piedade, esse valor é de 34 %. A proporção dos 16 HPA prioritários sobre o total de HPA, por sua vez, se manifesta de uma maneira inversa: 59 % em Piedade, e apenas 3 % no óleo; o que é compreensível, já que nenhum dos compostos homólogos alquilados pertence a esse grupo. Já os compostos que constituem o grupo de (outros HPA 3–6 anéis) aparecem em uma proporção de apenas 0,8% do total de HPA do MF380. Em Piedade, esse valor é de 51 %. Estas diferenças de proporção refletem-se diretamente nos valores obtidos para a razão diagnóstica $\sum (\text{outros HPA 3–6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$. Para as amostras do óleo, tal valor foi 0,008 – bem abaixo do valor de parâmetro 0,05. Já para as amostras de Piedade, o valor de tal índice foi 1,47 – um indicador de resíduos de origem pirolítica.

A



B

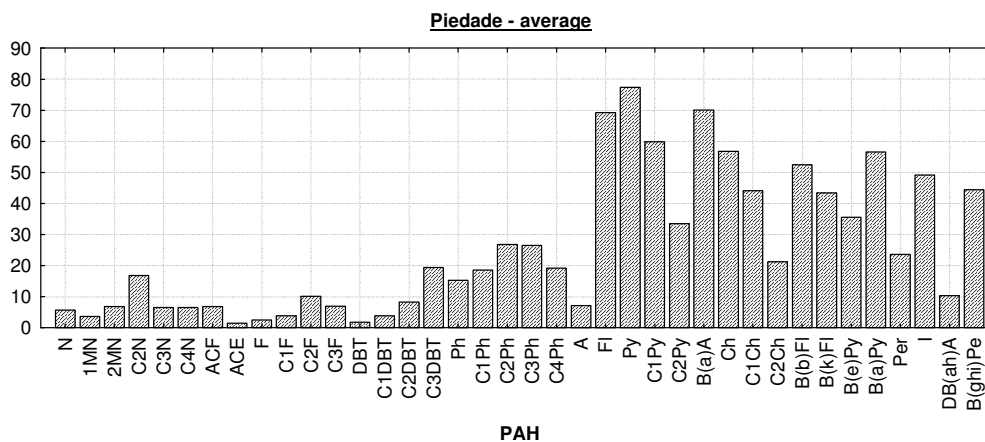


Figura 2. Distribuição das concentrações, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, de HPA individuais no (A) MF380 e em (B) Piedade.

No entanto, é válido ressaltar que, em valores absolutos, as concentrações de todos os compostos avaliados são maiores no óleo do que em Piedade; inclusive aquelas de compostos de baixa proporção, como os 16 HPA prioritários da USEPA.

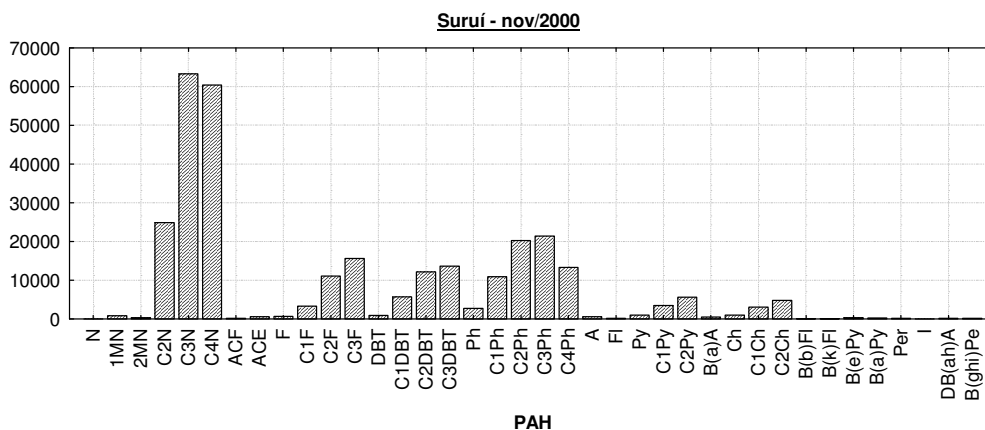
S1, S2 e S3

A grande influência do derramamento de óleo no ambiente em S1, S2 e S3 pode ser confirmada pela abundância de compostos pertencentes às cinco séries de alquilados em relação ao total de HPA – 96 %, 96 % e 90 %, respectivamente – e pela baixa significância de

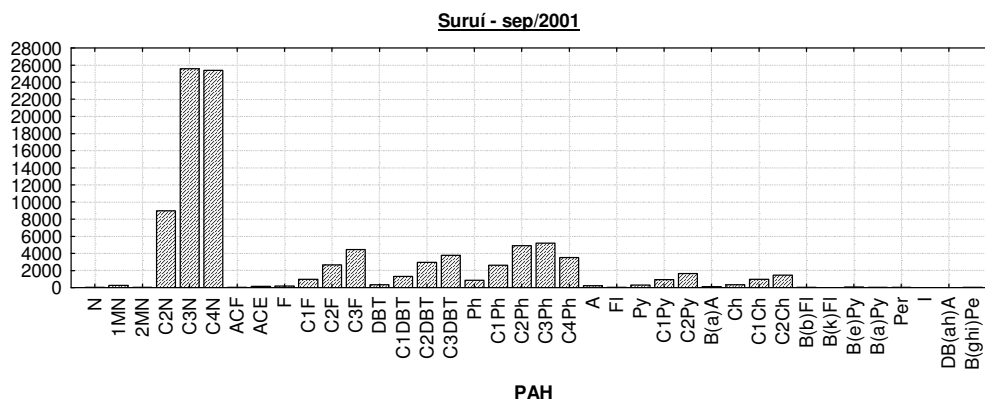
compostos do grupo (outros HPA 3–6 anéis) em relação ao total de HPA – 1,2 %, 1,0 % e 1,8 %, respectivamente. Esses números são extremamente próximos àqueles calculados para o óleo. Em valores absolutos, no entanto, tais compostos também são encontrados em maior quantidade nessas amostras de Suruí do que nas amostras de Piedade. Os níveis de HPA totais também são extremamente mais altos em S1, S2 e S3 do que na área de controle.

A **figura 3** mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA nessas amostras. A similaridade com a distribuição do MF380 é notória.

A



B



C

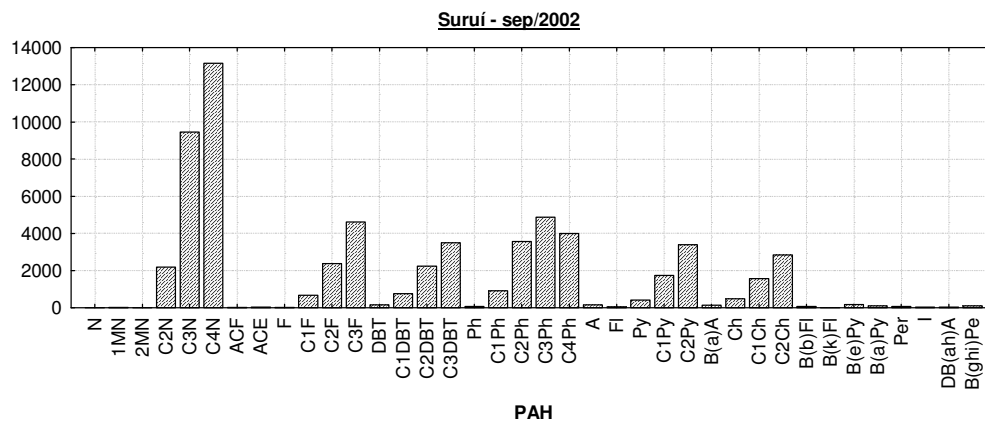


Figura 3. Distribuição das concentrações, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, de HPA individuais em (A) S1, em (B) S2 e em (C) S3.

Assim como no óleo, é evidente a predominância de compostos homólogos alquilados do naftaleno, principalmente C₃ e C₄. De fato, do total de compostos das cinco séries de alquilados, os naftalenos perfazem 52 %, 60 % e 43 %, em S1, S2 e S3, respectivamente. No MF380, tal relação é de 74 %, e em Piedade, 14 %.

Dessa maneira, pode-se afirmar que o ambiente encontra-se, até então, ainda muito afetado pelo derramamento de óleo.

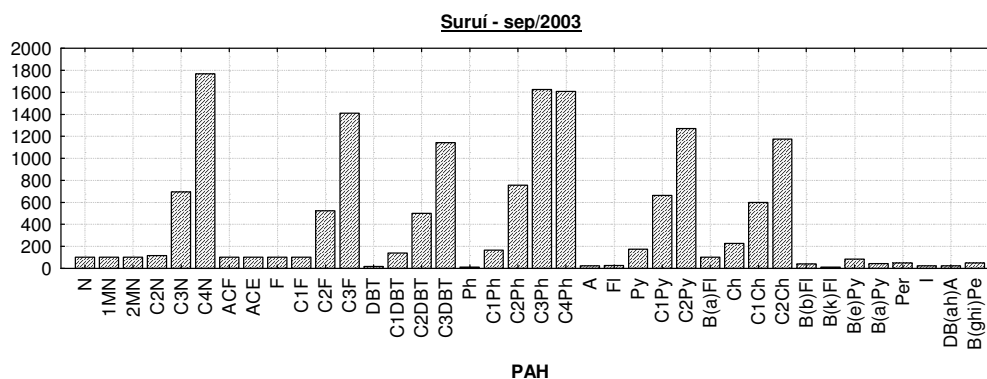
O índice $\sum (\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ foi calculado em 0,013 para S1; 0,011 para S2; e 0,020 para S3 – todos os valores abaixo de 0,05.

Ainda para comprovar a influência majoritária dos naftalenos nas amostras dessas fases, o índice foi calculado com a desconsideração hipotética de tal série de alquilados. Dessa maneira, os valores encontrados para a razão diagnóstica $\sum (\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ foram 0,026, 0,028 e 0,036 em S1, S2 e S3, respectivamente. Ou seja, os valores praticamente dobrariam. O coeficiente de correlação de Pearson entre a série alquilada dos naftalenos e o índice em questão foi calculado em -0,949 (P<0,05) para os dados avaliados nessas amostras.

S4 e S5

A **figura 4** mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA nas amostras S4 e S5.

A



B

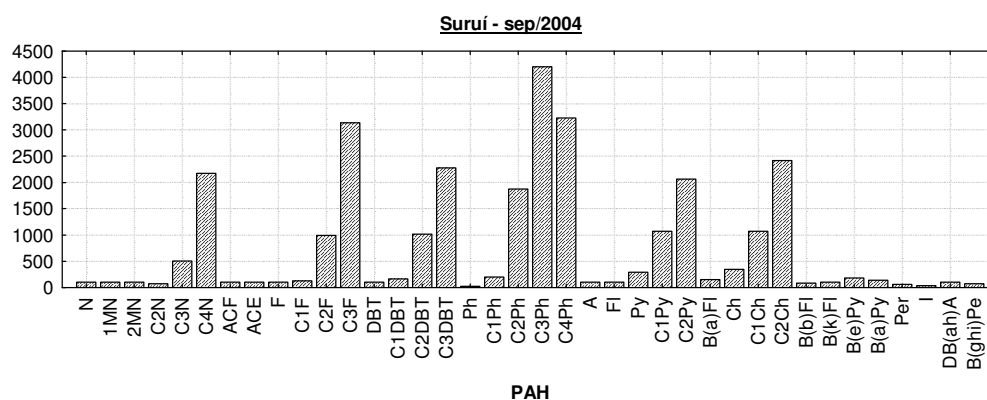


Figura 4. Distribuição das concentrações, em µg.kg⁻¹, de HPA individuais em (A) S4 e em (B) S5.

As amostras evidenciam que, nesse estágio do processo de recuperação do ambiente, as proporções dos compostos das cinco séries alquiladas são relativamente semelhantes. As formas alquiladas C₂ e C₃ de fluorenos, dibenzotiofenos e crisenos; as formas C₃ e C₄ de naftalenos; e também as formas C₂, C₃ e C₄ de fenantrenos são bastante significantes. As

percentagens de tais compostos representam mais de 80% de todos os HPA em cada uma das amostras. Os valores absolutos de HPA totais também são ainda muito altos em relação àqueles em Piedade, o que corrobora que ainda há influência da contaminação pelo óleo.

É notório, no entanto, que, embora os naftalenos ainda estejam em níveis de relativa expressão, em valores absolutos, as suas concentrações caíram muito em relação às amostras anteriores. Como os naftalenos são os mais leves dentre todos os cinco HPA das séries alquiladas, são os primeiros a sofrer processos de volatilização, degradação e intemperismo em geral e, dessa forma, a predominância absoluta desses compostos não deve perdurar.

Além disso, os compostos alquilados C₁ e C₂ do pireno também estão presentes de maneira considerável, embora não pertençam nem ao grupo das cinco séries alquiladas, nem ao grupo de (outros HPA 3–6 anéis).

Os valores do índice $\sum (\text{outros HPA } 3\text{--}6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ são 0,034 e 0,032 em S4 e S5, respectivamente – ainda abaixo do valor de observação 0,05.

S6, S7 e S8

A **figura 5** mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA nas amostras S6, S7 e S8. As proporções de distribuição dos compostos são muito semelhantes às apresentadas pelas amostras S4 e S5. Embora fenantrenos se tornem ainda mais importantes, fluorenos, dibenzotiofenos, crisenos, naftalenos e pirenos ainda dividem importância.

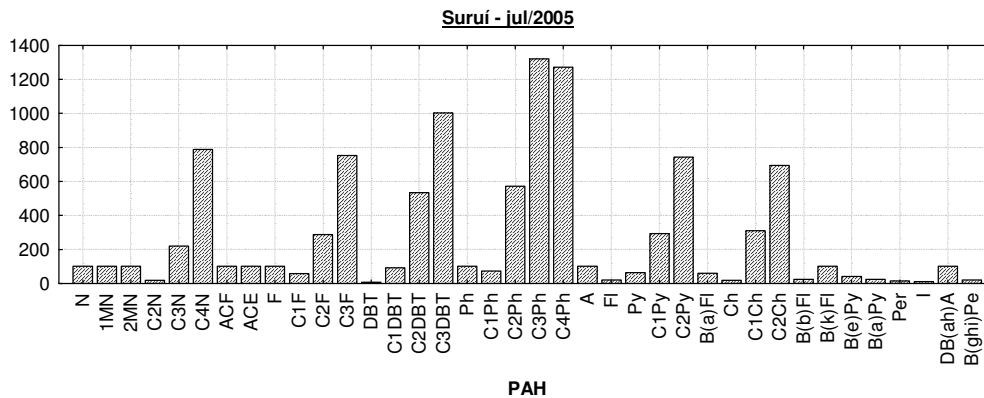
Apesar disso, em valores absolutos, as concentrações de HPA totais caíram consideravelmente em relação às amostras anteriores. Nesses estágios, as concentrações dos compostos pertencentes ao grupo de (outros HPA 3–6 anéis) é inclusive menor em Suruí do que em Piedade.

Os compostos das cinco séries de alquilados, porém, ainda são muito elevados quando comparados ao valor obtido para a área de referência, representando ainda mais de 80% do total de HPA em cada uma das amostras. Dessa forma, embora seja inegável que os efeitos do óleo ainda estão bastantes presentes, o processo de recuperação do ambiente passa a ser mais explícito.

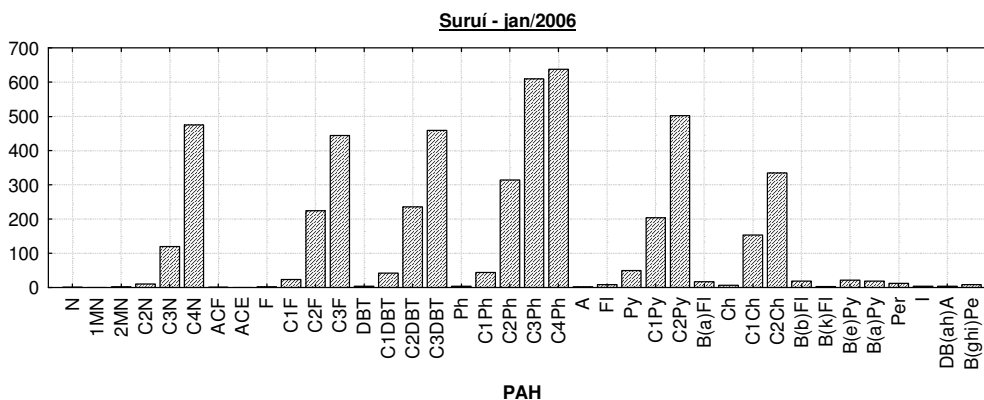
Os valores do índice $\sum (\text{outros HPA } 3\text{--}6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ para as amostras S6, S7 e S8 são, respectivamente, 0,028, 0,033 e 0,048. De fato, embora os valores ainda sejam menores que 0,05, a tendência de comportamento crescente da razão diagnóstica começa a se consolidar.

Da mesma maneira como para os naftalenos nas amostras S1, S2 e S3, verificou-se a importância relativa dos fenantrenos no cálculo do índice desconsiderando-se as concentrações da série alquilada. Os seguintes valores seriam obtidos: 0,046, 0,054, 0,075 em S6, S7 e S8, respectivamente. Isto é, a perda de fenantrenos tem um peso médio de cerca de 1,6 vezes sobre o valor do índice. Vale notar que os C4-fenantrenos são os compostos mais estáveis, conforme constatado por Farias et al (2008), com taxas de degradação comparáveis àquelas de HPAs pesados não substituídos.

A



B



C

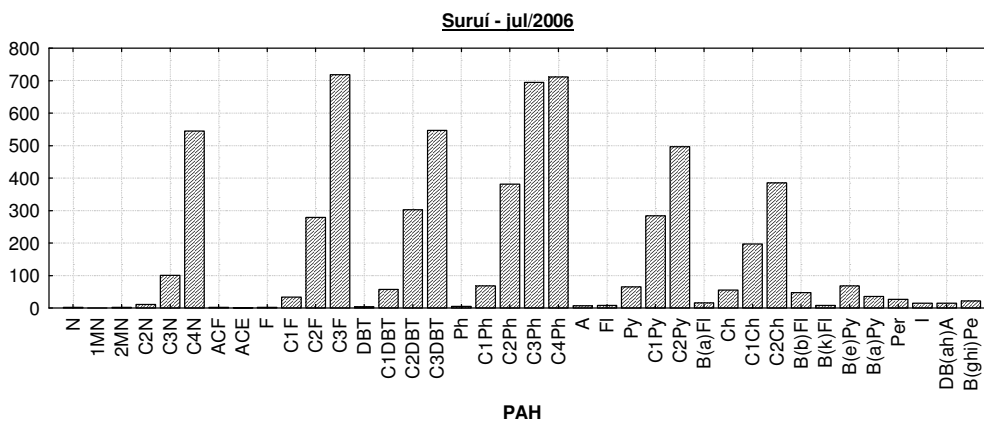


Figura 5. Distribuição das concentrações, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, de HPA individuais em (A) S6, em (B) S7 e em (C) S8.

NO1

A **figura 6** mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA na amostra NO1. Na primeira amostra de Nova Orleans, as concentrações totais de HPA são mais de cinco vezes maiores que as de Piedade. Além disso, 85 % dos HPA são de compostos pertencentes

às cinco séries de homólogos alquilados. Embora os efeitos do óleo não sejam tão severos quanto em Suruí, eles, ainda assim, são evidentes.

A predominância de fenantrenos é notória, principalmente de suas formas alquiladas C₂, C₃ e C₄. Tais compostos constituem 44 % do total de HPA. C₂ e C₃ fluorenos e C₄ naftalenos também possuem considerável significância. Os homólogos C₁ e C₂ dos crisenos e dos pirenos também não devem ser ignorados.

Já os compostos pertencentes ao grupo de (outros HPA 3–6 anéis) estão presentes em menor concentração do que em Piedade. Mesmo assim, sua proporção é maior que a apresentada pelas amostras acima, representando 4,5 % do total de HPA da amostra.

Dessa forma, em NO1, o valor do índice $\sum (\text{outros HPA 3-6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ é 0,051, muito próximo ao valor de parâmetro 0,05.

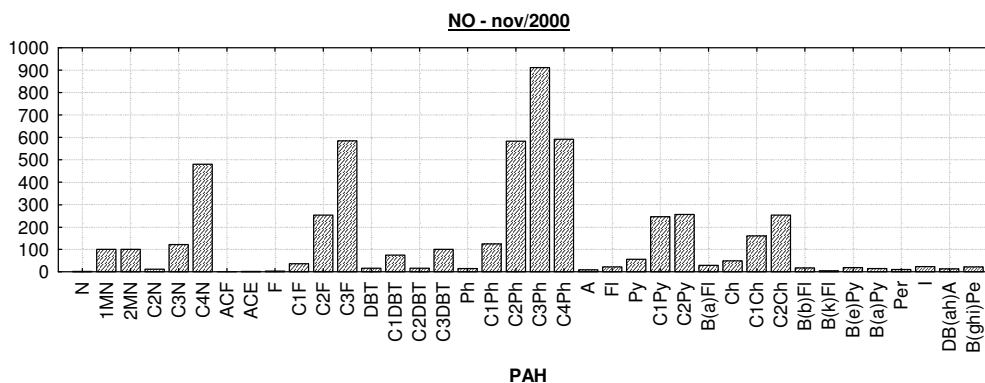


Figura 6. Distribuição das concentrações, em µg.kg⁻¹, de HPA individuais em NO1.

NO2

A figura 7 mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA nas amostras S9, NO3, NO4 e NO5.

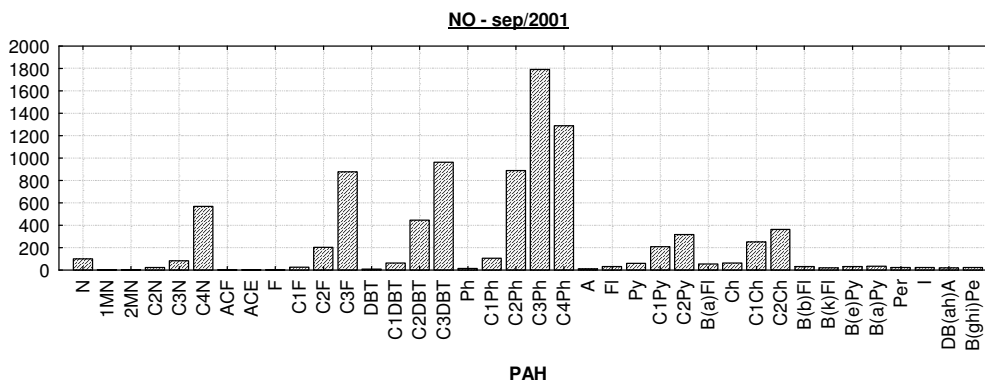


Figura 7. Distribuição das concentrações, em µg.kg⁻¹, de HPA individuais em NO2.

Considerando apenas o valor do índice $\sum (\text{outros HPA 3-6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados}) = 0,039$, a amostra NO2 pode ser incluída no mesmo grau de contaminação das S4 a S8. As concentrações de HPA totais, assim como as dos compostos das cinco séries dos alquilados, também são extremamente altas. 90% do total de HPA em NO2 são compostos homólogos alquilados. Além disso, a percentagem de 3,5 de (outros HPA 3–6 anéis) em relação ao total de HPA também está incluída na faixa de valores calculados para S4, S5, S6, S7 e S8.

No entanto, a significância de fenantrenos em NO₂ é até mesmo maior do que nas amostras intermediárias de Suruí: 46 % do total de HPA em NO₂ são de fenantrenos e seus homólogos. Já em relação ao total das cinco séries alquiladas, essa proporção é de mais de 50 %. Aqui a influência de tais compostos sobre o valor do índice estudado é significativa e caso não fossem considerados no cálculo da razão diagnóstica $\sum (\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$, o valor deste seria o dobro (0,079).

Além disso, naftalenos e crisenos encontram-se em menor significância em NO₂ do que em S4, S5, S6, S7 e S8.

S9, NO3, NO4 e NO5

A **figura 8** mostra a distribuição das concentrações individuais de HPA nas amostras S9, NO3, NO4 e NO5. Em S9, a tendência crescente do índice $(\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ observada anteriormente para as amostras de Suruí é corroborada pelo seu valor igual a 0,058. Segundo as conclusões apresentadas por Wang et al., (1999), valores como esse, na faixa entre 0,05 e 0,8 indica a mistura de produtos de origem pirolítica e petrogênica.

Realmente, pelos valores absolutos das concentrações de HPA das cinco séries de compostos alquilados, a influência de resíduos de óleo no ambiente pode ser constatada, uma vez que ainda são mais de dez vezes superiores às encontradas nas amostras de Piedade.

Em NO3, NO4 e NO5, os valores para a razão $(\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ são 0,098, 0,086 e 0,103, respectivamente. Tais índices também apontam a presença de mistura entre resíduos de origem pirolítica e petrogênica.

O estágio mais avançado de intemperismo dos resíduos sugerido pelo índice para as amostras de Nova Orleans – uma vez que seus valores são mais altos para NO3, NO4 e NO5 do que para S9 – também pode ser observado pelas concentrações mais baixas, em valores absolutos, de HPA totais. No entanto, tais valores ainda são praticamente o dobro do valor calculado para a área de referência de Piedade, o que leva a crer que a influência do óleo, de fato, ainda se faz presente, mesmos passados mais de quatro anos do vazamento.

O Suruí, mesmo passados sete anos do acidente, ainda apresenta mais do que o dobro do nível de HPA que foi constatado em Nova Orleans, quatro anos após o derramamento.

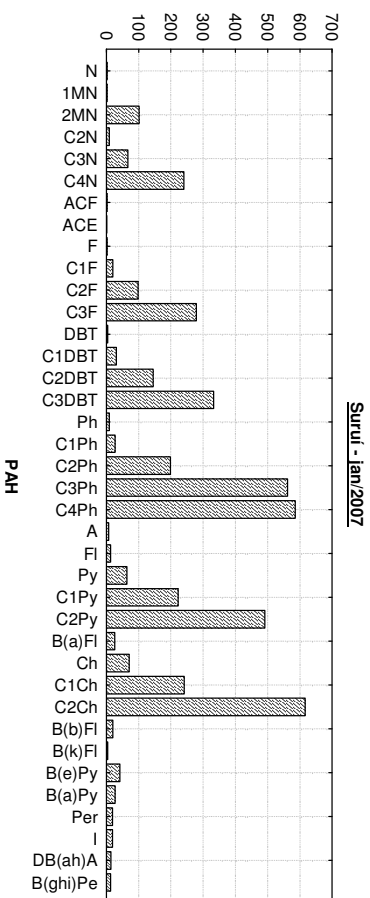
As percentagens dos compostos das cinco séries alquiladas em relação ao total de HPA são 78 %, 67 %, 78 % e 79 % em S9, NO3, NO4 e NO5, respectivamente. É importante, no entanto, observar que esta proporção está obedecendo a uma tendência decrescente em comparação aos valores calculados para as amostras anteriores.

As percentagens de (outros HPA 3–6 anéis) em relação ao total de HPA em NO3, NO4 e NO5 são consideravelmente mais elevadas do que as calculadas para as outras amostras: 6,6 %, 6,7 % e 8,1 %, respectivamente. Essa proporção mais alta também contribui para a elevação do índice $(\text{outros HPA } 3-6 \text{ anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ para essas amostras.

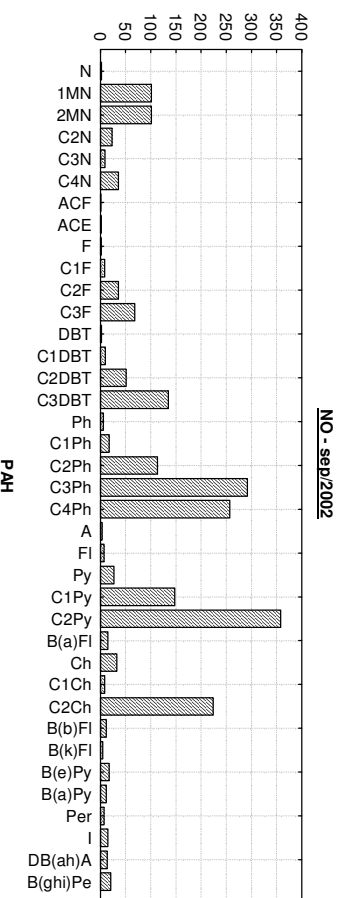
Os fenantrenos se confirmam, nessas amostras, como os compostos predominantes. Novamente, se sua série de homólogos alquilados não fosse considerada no cálculo do índice, o valor deste para S9 seria 0,095; para NO3 e NO5, os respectivos valores praticamente dobrariam: 0,203 e 0,204. A mais significativa variação seria obtida para NO4: 0,22 – 2,5 vezes maior do que o valor original.

Também pode ser observada a consolidação da tendência crescente na proporção de crisenos em relação ao total de HPA. Esse fato, aliado a uma maior notoriedade de pirenos e a uma proporção crescente de compostos pertencentes a (outros HPA 3–6 anéis), mostra que a distribuição de HPA nas áreas afetadas de Suruí e Nova Orleans tendem a tomar uma forma similar àquela de Piedade, ou seja, característica de contaminação pirogênica.

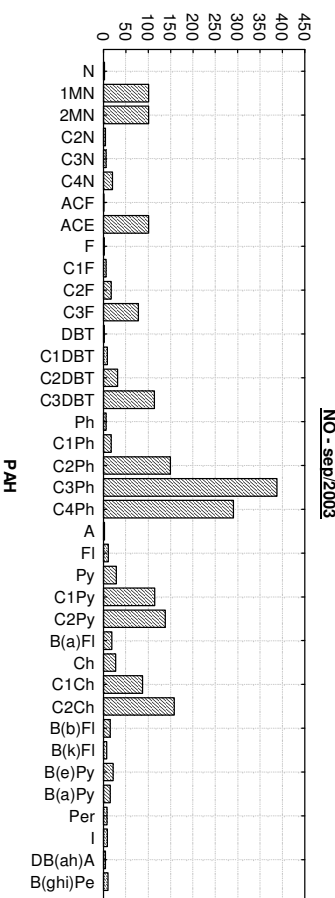
A



B



C



D

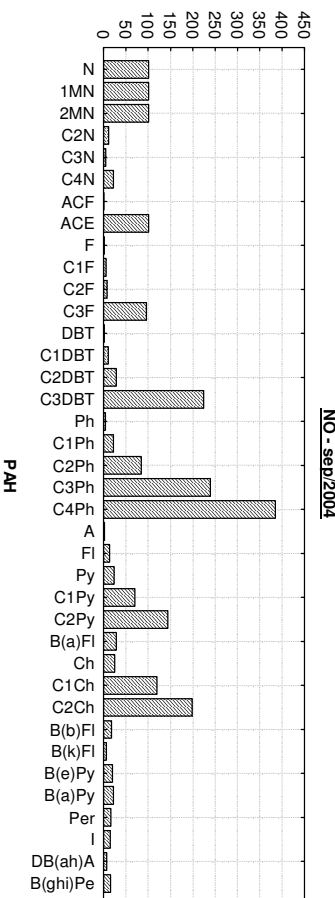


Figura 8. Distribuição das concentrações, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, de HPA individuais em (A) S9, em (B) NO3, em (C) NO4 e em (D) NO5.

Observações Gerais

Os valores da razão $\sum (\text{outros HPA 3-6 anéis}) / \sum (5 \text{ séries dos alquilados})$ em cada amostra de Suruí e de Nova Orleans são sempre consideravelmente abaixo do valor de Piedade. A **figura 9** mostra o comportamento desta relação, separadamente, em função do tempo em ambas as áreas afetadas. Apesar de ser notado um comportamento crescente, os valores ainda estão muito distantes daquele calculado a partir das amostras da região de controle.

Pode ser notado também que as três últimas amostras de Nova Orleans, assim como a última amostra de Suruí, apresentaram valores para o índice entre a faixa de 0,05 e 0,8. Segundo Wang et al., (1999), tais razões indicam misturas de resíduos de origem pirolítica e petrogênica.

De fato, o valor final de HPA totais obtido em S9 ainda é mais de quatro vezes superior ao valor de HPA totais de Piedade. Quando observados somente os compostos pertencentes ao grupo das cinco séries de HPA homólogos alquilados, as concentrações em S9 ainda são mais de 10 vezes maiores do que na área de controle. Em NO3, NO4 e NO5, as concentrações de HPA totais ainda são praticamente o dobro do valor de Piedade. No que se refere aos compostos das cinco séries dos alquilados (predominantes no óleo), as concentrações são em torno de quatro vezes mais altas nos dados momentos em Nova Orleans do que na área de controle.

Por outro lado, o aumento da representatividade de compostos como crisenos e pirenos nessas amostras leva a crer que a tipologia dos HPA tende a tomar uma forma semelhante à de Piedade.

Pode ser observado que as primeiras sete amostras de Suruí apresentam valores do índice diagnóstico abaixo do mínimo calculado para Nova Orleans. O manguezal de Suruí levou quase seis anos para alcançar as mesmas características do cenário mais severo de Nova Orleans. No entanto, pode ser observado que as concentrações de HPA totais no manguezal do Suruí decaíram mais de 67 vezes entre a primeira amostra e a última – e a tendência é que continuem a decrescer – revelando um processo de recuperação do ambiente.

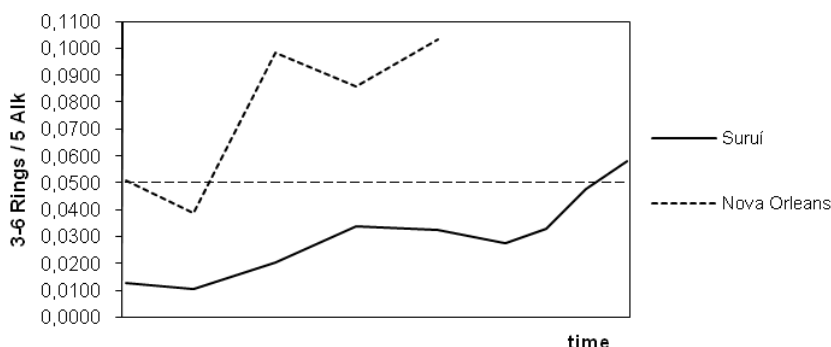
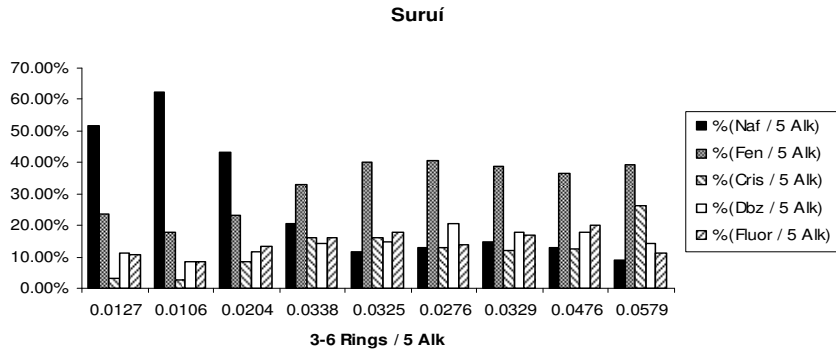


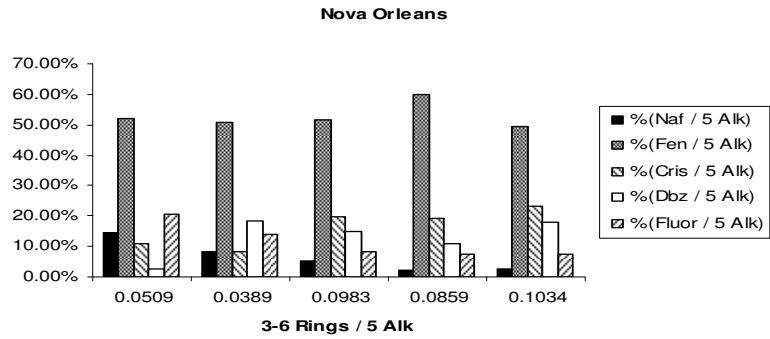
Figura 9. $\Sigma (\text{Outros HPA 3-6 Anéis}) / \Sigma (5 \text{ séries dos alquilados})$ em Suruí e em Nova Orleans em função do tempo.

A **figura 10** mostra a evolução da representatividade de cada série dos homólogos alquilados ao longo das amostras em Suruí e em Nova Orleans.

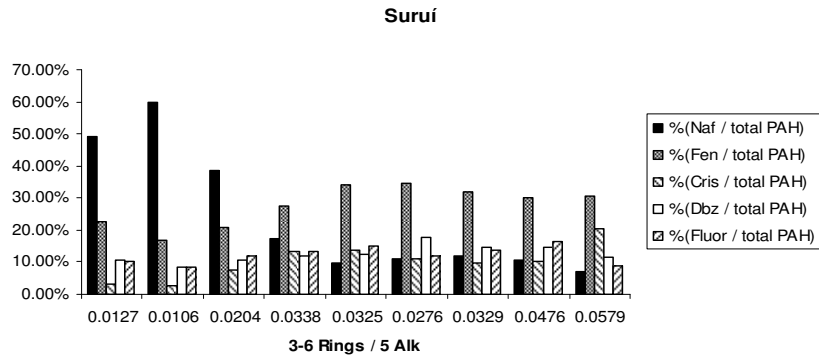
A



B



C



D

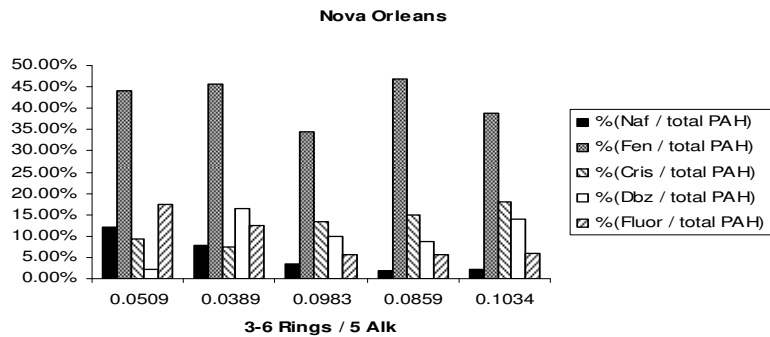


Figura 10. Percentagem dos compostos alquilados em relação ao total das cinco séries de homólogos alquilados em (A) Suruí e em (B) Nova Orleans. Percentagem dos homólogos alquilados em relação ao total de HPA em (C) Suruí e em (D) Nova Orleans.

Como já observado, a grande representatividade da série de alquilados dos naftalenos nas amostras iniciais do Suruí e a sua perda brusca de significância nas amostras seguintes são notórias. Além disso, é importante constatar a predominância de fenantrenos a partir das amostras intermediárias e a sua manutenção de importância até as amostras finais. Também nas últimas amostras, tanto de Suruí quanto de Nova Orleans, há um aumento na proporção da série de alquilados dos crisenos, o que poderia ser tomado como resultante de uma diagênese precoce.

A importância dos compostos citados acima pode ainda ser comprovada pela **figura 11**, que ilustra a influência de cada série de homólogos alquilados no cálculo da razão diagnóstica (*outros HPA 3–6 anéis*) / \sum (5 séries dos alquilados). A desconsideração de naftalenos influencia fortemente os índices calculados nas primeiras amostras de Suruí, assim como no MF380. A influência dos fenantrenos a partir das amostras intermediárias é bastante notável.

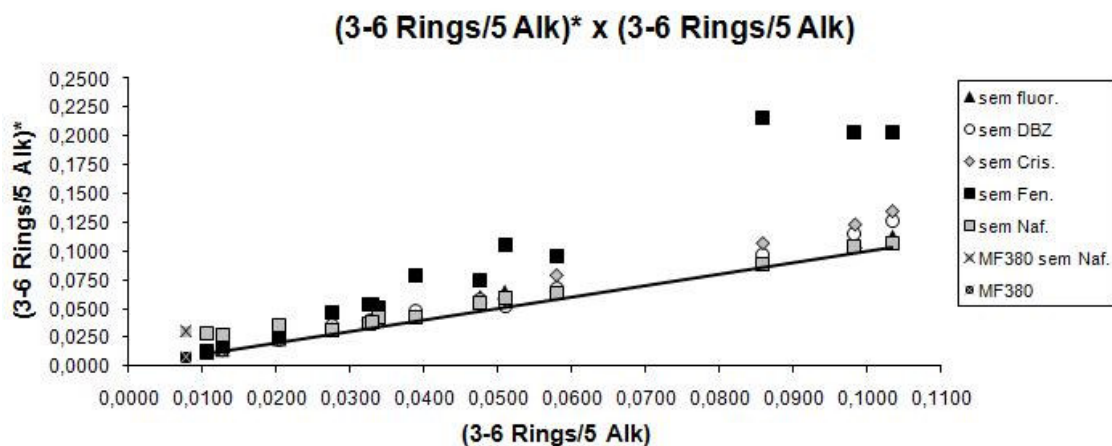


Figura 11. Comparação entre o índice Σ (*Outros HPA 3–6 Anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados) calculado como proposto (eixo das abcissas) e com a desconsideração hipotética de séries alquiladas (eixo das ordenadas).

Outra observação a se fazer é relacionada ao grupo dos 16 HPA prioritários da USEPA. Como os compostos pertencentes ao grupo de (*outros HPA 3–6 anéis*) estão entre os 16 HPA, é possível concluir que a percentagem deste grupo em relação ao total de HPA em uma amostra é fortemente correlacionada à razão diagnóstica (*outros HPA 3–6 anéis*) / \sum (5 séries dos alquilados), como ilustrado pela linha de tendência do gráfico mostrado na **figura 12**. O coeficiente de correlação de Pearson entre as duas variáveis é igual a 0,995 ($p < 0,05$), i.e. muito próximo de 1.

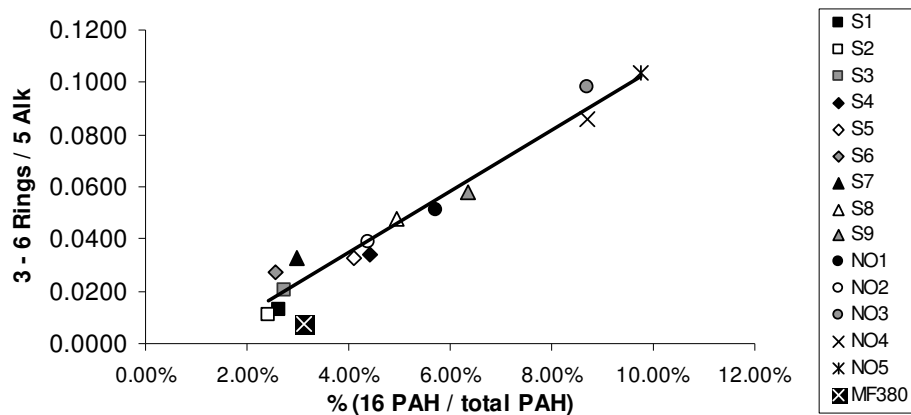


Figura 12. Gráfico entre % (16 HPA / HPA total) e Σ (Outros HPA 3–6 Anéis) / Σ (5 séries dos alquilados).

Outros índices auxiliares

Após a obtenção e estudo dos valores da razão diagnóstica (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados) e da análise do comportamento das concentrações individuais de cada composto HPA, é possível elaborar, testar e avaliar outros índices indicadores para servir como complemento de avaliação.

Como naftalenos mostraram extrema importância na avaliação dos impactos nas primeiras amostras de Suruí, e como fenantrenos passaram a ser predominantes a partir das amostras intermediárias do Suruí e de Nova Orleans, ambas as séries de homólogos alquilados foram testadas como índices indicadores. A proporção de naftalenos e fenantrenos totais em relação ao total de HPA e em relação às concentrações totais de compostos das cinco séries de alquilados encontra-se na [tabela 3](#).

Amostra	3-6 Anéis / 5 Alq.	(fen + naf) / total HPA	(fen + naf) / 5 Alq.
S1	0,013	0,71	0,75
S2	0,013	0,76	0,79
S3	0,020	0,59	0,66
S4	0,034	0,44	0,53
S5	0,032	0,43	0,51
S6	0,028	0,45	0,53
S7	0,033	0,44	0,53
S8	0,048	0,40	0,49
S9	0,058	0,37	0,48
NO1	0,051	0,56	0,66
NO2	0,039	0,53	0,59
NO3	0,098	0,37	0,56
NO4	0,086	0,48	0,62
NO5	0,103	0,40	0,52
P	1,473	0,15	0,46
MF380	0,008	0,85	0,87

Tabela 3. Comparação entre Σ (Outros HPA 3–6 Anéis) / Σ (5 séries dos alquilados) e (Naftalenos + Fenantrenos) / HPA totais e (Naftalenos + Fenantrenos) / Σ (5 séries dos alquilados).

É válido notar a tendência decrescente de ambos os índices ao longo dos anos nas mesmas regiões. Quando a soma de fenantrenos e naftalenos é comparada aos compostos das cinco séries de alquilados, tanto os valores das amostras de Suruí quanto de Nova Orleans parecem se aproximar do valor calculado para Piedade (0,46).

Como crises passam a ganhar notoriedade a partir das últimas amostras de Suruí e de Nova Orleans, e como são compostos de bastante significância na distribuição das

concentrações dos HPA de Piedade, essa série de homólogos alquilados também foi incluída no teste de um novo índice. A **figura 13** mostra a proporção de naftalenos, fenantrenos e crisenos totais sobre o total de HPA das cinco séries de alquilados e a relaciona com a razão diagnóstica estudada (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados).

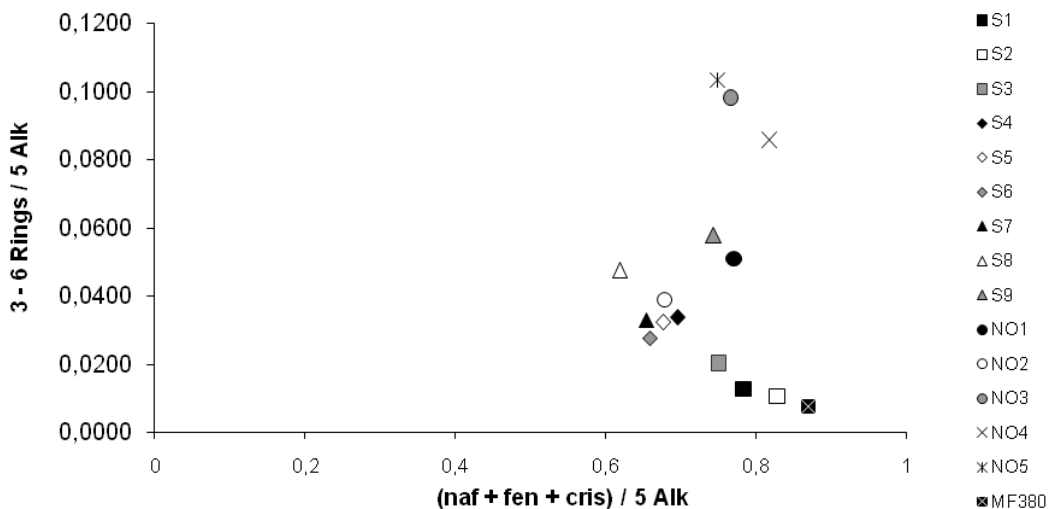


Figura 13. Gráfico entre (Naftalenos + Fenantrenos + Crisenos) / HPA totais e Σ (*Outros HPA 3–6 Anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados).

É possível notar que a soma entre naftalenos, fenantrenos e crisenos, e seus homólogos alquilados, sempre somam mais de 60% do total de HPA das cinco séries.

É notório também que as amostras S1, S2, S3, além do óleo MF380, apresentam o índice (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados) mais baixo. Nestas amostras os naftalenos são predominantes. A soma das três séries alquiladas em questão para essas amostras é sempre maior que 75%.

A faixa de valores no gráfico referente às amostras S4, S5, S6, S7, S8 e NO2 representam predominância de fenantrenos. Nesses casos, as amostras possuem a proporção (Naftalenos + Fenantrenos + Crisenos) sobre o total das cinco séries alquiladas dentro da faixa de valores de 60% a 70%. Tais amostras apresentam o índice (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados) sempre menores do que 0,05; mas nunca em valores tão baixos quanto os apresentados por S1, S2 e S3.

S9 e NO1 possuem valores para o índice ligeiramente acima de 0,05. Nesses casos, as somas das séries de alquilados dos três compostos são 74 % em S9, e 77 % em NO1. Os fenantrenos também são predominantes nessas amostras.

As amostras NO3, NO4 e NO5, por sua vez, apresentam valores de (Naftalenos + Fenantrenos + Crisenos) em 77 %, 82 % e 75 % do total das cinco séries alquiladas, respectivamente. São essas as amostras que possuem os valores mais altos do índice (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados). Foi observado nesses casos que, embora os fenantrenos sejam os compostos predominantes, essas amostras estão entre as que os crisenos possuem maior significância. Como os crisenos são os compostos pertencentes às cinco séries dos alquilados de maior presença em Piedade, é possível supor que tais amostras, de fato, já mostrem indícios de HPA de origem pirolítica.

Finalmente, como os pirenos também ganham notoriedade a partir das últimas amostras de Suruí e, principalmente, nas amostras de Nova Orleans – além de apresentarem bastante importância na composição das amostras de HPA de Piedade – estes compostos também

foram avaliados como indicadores. A **tabela 4** mostra a soma de pireno e suas formas alquiladas C₁ e C₂ sobre o total de HPA de cada amostra.

Amostra	3-6 Anéis / 5 Alq.	Pirenos / total HPA
S1	0,013	0,033
S2	0,011	0,029
S3	0,020	0,086
S4	0,034	0,140
S5	0,032	0,123
S6	0,028	0,118
S7	0,033	0,150
S8	0,048	0,136
S9	0,058	0,172
NO1	0,059	0,111
NO2	0,039	0,065
NO3	0,098	0,267
NO4	0,086	0,155
NO5	0,103	0,125
P	1,473	0,177
MF380	0,008	0,009

Tabela 4. Comparação entre Σ (Outros HPA 3–6 Anéis) / Σ (5 séries dos alquilados) e Pirenos / HPA totais.

Dos índices alternativos analisados, esse é o mais independente da razão diagnóstica (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados), uma vez que os homólogos alquilados C₁ e C₂ do pireno, não pertencem a nenhum dos dois grupos chave da relação.

Observando os dados referentes às amostras de Suruí, é possível ver que a relação de pirenos sobre o total de HPA acompanha exatamente as oscilações de crescimento e de queda do índice estudado até aqui. No entanto, é possível constatar uma tendência de ascensão da proporção de pirenos. É importante observar também que, em S9, a razão de pirenos sobre o total de HPA assume o valor de 0,172; muito próximo do valor obtido para esta mesma razão em Piedade (0,177). Tal fato corrobora a crescente tipologia pirolítica dos HPA já apontada pelo índice (*outros HPA 3–6 anéis*) / Σ (5 séries dos alquilados) = 0,058 para essa mesma amostra. A **figura 14** ilustra os dados expostos na **tabela 4**.

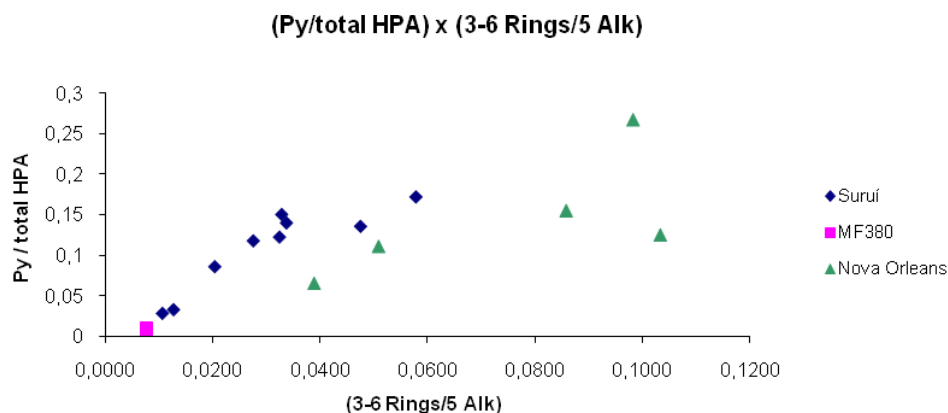


Figura 14. Gráfico entre Σ (Outros HPA 3–6 Anéis) / Σ (5 séries dos alquilados) e Pirenos / total HPA.

Conclusões

O ambiente quente e úmido da região onde se encontram os manguezais em questão, favorece a ação de degradação dos sedimentos pela ação de microorganismos, dada também a grande oferta de nutrientes no meio. Efeitos da maré e da correnteza, assim como outros fatores de “intemperismo” também podem exercer grande influência no comportamento dos

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no ambiente e, conseqüentemente, nos índices de estudo.

De uma maneira geral, os resultados apresentados ao longo desse relatório se mostraram bastante satisfatórios. O índice indicador inicialmente apresentado por Wang et al., (1999) mostrou-se adequado como indicador da presença de óleo durante pelo oito anos após a contaminação massiva do manguezal. É, portanto, um indicador robusto para esta situação de derrame, o que pode não ocorrer quando há mistura de outras fontes em proporções elevadas. Justamente pela escassez de informações e pelo desconhecimento da validade de determinados índices indicadores em ambientes de clima semelhante àquele no qual se inseri da Baía de Guanabara, o estudo sistemático de razões diagnósticas faz-se fundamental para identificação e diferenciação da origem de HPA em ambientes marinhos.

É válido ressaltar que todo conteúdo apresentado nesse projeto poderá ser usado como fonte de dados e de complementação e atualização de informação em futuros estudos que envolvam técnicas de identificação e de diferenciação da origem de HPA em amostras ambientais.

Referências

- Budzinski, H., Garrigues, P., Bernard, G., Bellocq, J., Hinrichs, K., Rullkötter, J., 1997. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Amazon Fan: occurrence and diagenetic evolution. Em: Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., Peterson, L.C. (Eds), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v.155, pp. 555-564.
- Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil M., Catoggio J.A., 1989. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. Environmental & Science Technology 23, 888-894.
- Farias, C.O., Hamacher, C., Wagener, A. de L.R., Scofield, A. de L., 2008. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. Organic Geochemistry 39, 289-307.
- Garrigues, P., Budzinski, H., Mantiz, M.P., Wise, S.A., 1995. Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution. Polycyclic Aromatic Compounds 7, 275-284.
- Ignácio, G.M. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil). Rio Grande, 2007. 82p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- Kaplan, I.R., Galperin, Y., Lu, S.T., Lee, R.P., 1997. Forensic Environmental Geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. Organic Geochemistry v.27, n.5/6, 289-317.
- Lapiatou, E, Saliot, A., 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. Marine Chemistry 32, 51-71.

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 81–97.

Neff, J.M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources; Fates and Biological Effects. Barking:Alied Science Publishers, 262 pp.

Soclo, HH, Garrigues, PH, 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* 40, 387–96.

Venkatesan, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27

Wang, Z.D., Fingas, M., Shu, Y.Y., Landriault, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J., 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residues and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 mobile burn study. *Environmental Science and Technology* 33, 3100-3109.

Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843, 369-411.

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