

Rodrigo Ornellas Meire

**“Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos  
Aromáticos (HPAs) em áreas de proteção  
permanente no sudeste brasileiro”**

*Dissertação apresentada à coordenação de pós-graduação do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (UFRJ) como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Biológicas, (Biofísica).*

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Machado Torres



Programa de Biofísica Ambiental  
Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca  
Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS (HPAS) AROMÁTICOS EM  
ÁREAS DE PROTEÇÃO PERMANENTE NO SUDESTE BRASILEIRO.

Rodrigo Ornellas Meire

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Machado Torres

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (UFRJ) como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Biológicas (Biofísica).

Aprovado por:

---

Dr. Olaf Malm (UFRJ)  
(Presidente da banca)

---

Dr. Josino Costa Moreira (FIOCRUZ)

---

Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (UENF)

---

Dr. João Paulo Machado Torres (orientador)

---

Dr. Mauro de Freitas Rebelo (Revisor)

Rio de Janeiro

2006

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ornellas Meire, Rodrigo

Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos (HPAs) Aromáticos em áreas de proteção permanente - sudeste brasileiro.

Pgs. xi+ 53 pp: 12 figuras e 10 tabelas.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho.

1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
2. Sedimento
3. Solo
4. Parques Nacionais
5. Sudeste brasileiro

*“Dedico esta dissertação a  
minha maravilhosa família pelo  
carinho e apoio de todas as  
horas”.*

*Obrigado !!*

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Dr. João Paulo Torres pela oportunidade e apoio quase paternal durante esses anos de Radioisótopos. “*A tese é de quem*” ?!

Ao Prof. Olaf Malm pelos preciosos ensinamentos dentro e fora do laboratório.

Ao Prof. Jean Remmy por sempre estar solícito e paciente as minhas dúvidas mais avulsas.

Ao Prof. Mauro pela valia ajuda nos ensinamentos estatísticos e pelo ótimo convívio dentro e fora do Radioiso.

A Madá pelo amor e carinho eternamente adquiridos nesses anos de convívio.

Ao amigo Antônio por me mostrar o mundo da cromatografia líquida. Valeu totonho !!

Aos parceiros de laboratório Ricardinho e Petrus, pela pronta ajuda e inúmeras risadas entre as atividades de rotina.

Ao Márcio pela troca de idéias e ajuda imensurável no computador.

As meninas super poderosas Michelle, Marcela, Luciana e Marianna na ajuda conjunta tanto em campo como dentro do lab. O que seria de mim...

Ao apoio da Márcia, Claudio, Eliza, Lailson, Paulo, Milena, Elizabeth, Márlon, Giselle, Rejane, Dani, Helena, Tércia, Amanda, Renato Cruz, D´amato e aos novos alunos. Muito Obrigado !!

Ao apoio e torcida das professoras Valéria e Sandra Azevedo.

Aos funcionários do IBCCF, em especial Valdir e Carlinhos pelo apoio e ótima convivência.

Ao IBAMA e seus funcionários pelo acesso aos Parques Nacionais, em especial Cecília, Ernesto e ao Dr. Léo Nascimento.

Ao amigo Murilo e ao projeto ECOLAGOAS pelo acesso a Restinga de Jurubatiba e ajuda na coleta de material.

A CAPES e a FAPERJ pelo financiamento a pesquisa.

## LISTA – SIGLAS

ACEN – Acenaftileno  
ANTR – Antraceno  
B[a]A – Benzo[a]antraceno  
B[b]F – Benzo[b]fluoranteno  
B[k]F – Benzo[k]fluoranteno  
B[ghi]P – Benzo[ghi]perileno  
COS – Contaminantes orgânicos semivoláteis  
DB[ah]A – Dibenzo[ah]antraceno  
EPA – *US Environmental protection agency*  
FEN – Fenantreno  
FLUO – Fluoreno  
FLUOR – Fluoranteno  
HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
IND[123]P – Indeno[1,2,3 cd]pireno  
OCs – Organoclorados  
NAF – Naftaleno  
PCBs – *Polychlorinated biphenyls*  
PNIT – Parque nacional de Itatiaia  
PNJUB – Parque nacional da restinga de Jurubatiba  
PNSB – Parque nacional da Serra da Bocaina  
PNSO – Parque nacional da Serra dos Orgãos  
OFs – Poluentes organofosforados  
POPs – Poluentes orgânicos persistentes  
STPs – Substâncias tóxicas persistentes  
UNEP – *United nations environmental programme*

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e suas fontes, em áreas de proteção permanente do sudeste brasileiro. Amostras de sedimentos e solos foram coletadas em quatro Parques Nacionais: Parque Nacional do Itatiaia (PNIT), Parque Nacional da Serra da Bocaina (PNSB), Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO) e Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba (PNJUB). Os Parques Nacionais estudados compreendem regiões de Mata Atlântica, campos de altitude e ambientes de restinga, abrangendo os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. As coletas foram realizadas durante os anos de 2002 e 2004, entre os meses de Junho a Setembro. Em geral, os valores de HPAs encontrados ( $36\text{-}372\text{ ng.g}^{-1}$  p.s.) são considerados semelhantes a regiões remotas do globo. O PNJUB apresentou as maiores medianas de HPAs total para sedimentos ( $112,8\text{ ng.g}^{-1}$ ), seguido do PNIT ( $108,3\text{ ng.g}^{-1}$ ), PNSO ( $64,1\text{ ng.g}^{-1}$ ) e PNSB ( $53,7\text{ ng.g}^{-1}$ ). Os mais elevados valores de solo foram verificados para PNSO ( $146,6\text{ ng.g}^{-1}$ ), seguidos do PNIT ( $48,9\text{ ng.g}^{-1}$ ), PNSB ( $38,6\text{ ng.g}^{-1}$ ) e do PNJUB ( $34,6\text{ ng.g}^{-1}$ ). Níveis extremos de HPAs total ( $576\text{ ng.g}^{-1}$  e  $24.254\text{ ng.g}^{-1}$ ) observados, podem estar relacionados a fontes pontuais de contaminação. Para o perfil de HPAs, a predominância de 2 e 3 anéis foi verificada no PNSB e no PNIT, enquanto HPAs de 3 a 4 anéis foram predominantes no PNSO e no PNJUB. A predominância de fenantreno nas amostras pode estar indicando a influência biogênica de síntese. Tendências de origem petrogênicas encontradas neste estudo podem ser explicadas pela proximidade de centros urbanos, rodovias e/ou atividades industriais, situados próximo aos Parques Nacionais (PNIT e PNSO). Fatores como a frequência de queimadas em florestas e campos, além de atividades agrícolas também influenciam a dinâmica de contaminação nessas áreas (PNJUB e PNIT). Em princípio, a composição de HPAs não apresenta relação entre as Ecozonas aqui estudadas.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Parques Nacionais, Serra da Bocaina, Serra dos Órgãos, Itatiaia, Restinga de Jurubatiba, sedimento, solo, Sudeste Brasileiro.



## ABSTRACT

The aim of this work was to assess the levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the environment and its sources to protected areas of southeastern Brazil. Samples of sediments and soils were collected at four National Parks: Itatiaia National Park (PNIT), Serra da Bocaina National Park (PNSB), Serra dos Órgãos National Park (PNSO) and Jurubatiba National Park (PNJUB). The National Parks studied comprises rainforests, altitudinal fields and 'restinga' environments located at Minas Gerais, São Paulo and Rio de Janeiro states. The sampling was conducted between 2002 and 2004 from June to September. In general, the environmental levels of PAHs (36-372 ng.g<sup>-1</sup> p.s.) were similar to other remote areas around the globe. The PNJUB exhibited the highest levels of total PAHs in sediment (112,8 ng.g<sup>-1</sup>), followed by PNIT (108,3 ng.g<sup>-1</sup>), PNSO (64,1 ng.g<sup>-1</sup>) and PNSB (53,7 ng.g<sup>-1</sup>). The PNSO exhibited the highest levels of total PAHs in soil (146,6ng.g<sup>-1</sup>), followed by PNIT (48.9 ng.g<sup>-1</sup>), PNSB (38,6 ng.g<sup>-1</sup>) and PNJUB (34,6 ng.g<sup>-1</sup>). The highest levels of total PAHs (24.254,0 ng.g<sup>-1</sup>) could be associated to a source point contamination. At PNSB and PNIT the PAH profiles were richer in 2 and 3 rings compounds, whereas at PNSO and PNJUB profiles were exhibited with 3 and 4 rings compounds. The phenantrene predominance in most samples could indicate the influence of biogenic synthesis. These samples with a petrogenic pattern found in this study could be associated to the vicinity of major urban areas, highway traffic and/or industrial activities close to the PNSO and PNIT. At PNIT and PNJUB, forests fires, slash and burn agricultural practices may drive the results towards a pyrolytic pattern. In this study, ecozones apparently do not interfere in the PAHs profiles.

Keywords: Polycyclic Hydrocarbons Aromatic, National Parks, Serra da Bocaina, Serra dos Órgãos, Itatiaia and Restinga of Jurubatiba, sediment, soil, and Southeast Brazil.

# SUMÁRIO

Páginas

	Folha de rosto	i
	Folha de aprovação	ii
	Ficha catalográfica	ii
	Dedicatória	iii
	Agradecimentos	iv
	Lista de siglas	v
	Resumo	vi
	Abstract	viii
	Sumário	ix
	Índice de tabelas	xi
	Índice de figuras	xii
1.	Introdução	1
1.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	4
1.1.1	Características gerais	4
1.1.2	Características físico-Químicas	6
1.2.3	Aspectos toxicológicos	7
1.2.4	Caracterização de fontes de emissão	10
2.	Objetivos	13
2.1	Objetivos específicos	14
3.	Área de estudo	14
4.	Materiais & métodos	16
4.1	Amostragem	16
4.2	Tratamento das amostras	16
4.3	Limpeza do material	17
4.4	Solventes e reagentes	17
4.5	Soluções padrão	17
4.6	Experimental	19
4.6.1	Extração	19
4.6.2	Purificação	20
4.6.3	Fracionamento	20
4.6.4	Condições cromatográficas	21
4.6.5	Quantificação	22
4.7	Teor de matéria orgânica	22
4.8	Qualidade analítica	23
4.8.1	Precisão	23
4.8.2	Exatidão	24
4.8.3	Limite de detecção	25
4.9	Análise estatística	26
5.	Resultados e Discussão	26
5.1	Matéria orgânica	26

5.2	Parques Nacionais (níveis ambientais)	26
5.3	Frequência de HPAs	28
5.4	Caracterização de fontes e origens	34
5.5	Ecozonas	35
6.	Conclusões	39
7.	Referências bibliográficas	40
	ANEXO (Curvas de calibração)	51

## ÍNDICE DE TABELAS

Páginas

Tabela 1	Propriedades físico-químicas dos HPAs	7
Tabela 2	Evidências carcinogênicas dos HPAs em camundongos (IARC 1983)	8
Tabela 3	Caracterização de origens de HPAs (razões de HPAs não alquilados)	11
Tabela 4	Pontos de coleta, coordenadas (LAT e LOG); altitude (m), temperatura da água (°C) teor de matéria orgânica (%), Ecozonas estudadas.	18
Tabela 5	Repetibilidade do método (14 HPAs). Coeficiente de Variação (%)	23
Tabela 6	Recuperação do método (14 HPAs). REC (%)	24
Tabela 7	Limite de Detecção - LD ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	25
Tabela 8	Valores de HPAs em amostras de solos e sedimentos para os quatro Parques Nacionais estudados ( $\text{ng.g}^{-1}$ p.s.)	29
Tabela 9	Níveis de HPA total (sedimento) encontrados no mundo, de acordo com a literatura disponível.	30
Tabela 10	Valores centrais (mediana), mínimos e máximos para HPAs nas ecozonas estudadas.	37

## ÍNDICE DE FIGURAS

Páginas

Figura 1	Formula estrutural plana dos 16 HPAs prioritários para o monitoramento ambiental de acordo com a <i>US Environmental Protection Agency</i>	4
Figura 2	Esquema simplificado da ativação enzimática do Benzo[a]pireno, na formação de adutos de DNA.	9
Figura 3	Esquema contendo as ecozonas estudadas e fotos dos quatro Parques Nacionais visitados.	15
Figura 4	Imagem satélite - Área de estudo	16
Figura 5	Esquema simplificado da metodologia utilizada	22
Figura 6	Distribuição de HPA total em solo e sedimento para os quatro Parques Nacionais.	27
Figura 7	Distribuição de HPAs em solos e sedimentos, Parque Nacional da Serra da Bocaina (PNSB).	31
Figura 8	Distribuição de HPAs em solos e sedimentos, Parque Nacional do Itatiaia (PNIT).	31
Figura 9	Distribuição de HPAs em solos e sedimentos, Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO).	32
Figura 10	Distribuição de HPAs em solos e sedimentos, Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba (PNJUB).	32
Figura 11	Estimativa de origem de HPAs em sedimentos.	34
Figura 12	Análise de Componentes Principais em amostras de sedimento	36

## 1. Introdução

Nos dois últimos séculos, o acelerado crescimento populacional, sustentado por avanços científicos e tecnológicos, provocou uma expansão nos padrões de consumo por parte da sociedade humana. O aumento da produção industrial, de alimentos e serviços, muitas vezes geram efeitos negativos ao meio ambiente, como por exemplo, a utilização de fertilizantes e pesticidas. O consumo desenfreado de combustíveis fósseis para produção de energia também contribui para originar rejeitos nocivos à saúde do meio ambiente.

A degradação ambiental decorrente afeta não só os grandes centros urbanos, mas também áreas isoladas e/ou protegidas das atividades humanas. A poluição vem atingindo proporções globais. A contaminação de compartimentos ambientais (atmosfera, oceanos, solos e rios) por poluentes persistentes apresenta tendências cumulativas e efeitos tóxicos aos organismos.

Recentemente o problema da contaminação ambiental por Substâncias Tóxicas Persistentes (STPs) vem sendo investigado em sistemas aquáticos (Neff, 1984; Colombo *et al.*, 2000; Warren *et al.*, 2003). STPs são compostos orgânicos resistentes à degradação ambiental, que apresentam relativa toxicidade e elevado potencial dispersivo, podendo atingir desta maneira, regiões distantes de sua origem (UNEP, 2003). As STPs abrangem o grupo dos chamados Poluente Orgânicos Persistentes (POPs), também conhecidos como micropoluentes orgânicos. Esse grupo é constituído principalmente por três sub-grupos: Pesticidas Organoclorados (OCs), Bifenilas Policloradas (PCBs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). A maior parte desses compostos (sub-divididos em vinte uma categorias) tem utilização proibida ou restrita e sua produção controlada na maioria dos países do mundo. Desde 2001 a comunidade internacional alerta para o controle dessas substâncias, tendo determinado seu banimento global através da Convenção de Estocolmo. Isso se deve as

características de alta estabilidade química e relativa lipofilicidade, que determinam entre outros efeitos deletérios, altas taxas de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (Neff, 1984; Macdonald *et al.*, 2002), tornando os STPs perigosos para a saúde e o ambiente.

A ampla distribuição desses compostos também está relacionada com sua relativa volatilidade, tendo como principal via de transporte o meio atmosférico, sob duas formas principais: forma gasosa ou de vapor e sob a forma particulada associada principalmente ao material particulado fino (Cereceda-Balic *et al.*, 2002; Bodnár *et al.*, 2005). Dessa forma a poluição atmosférica é um importante fator exógeno que contribui para deposição desses contaminantes em ecossistemas remotos (Wickstrom e Tolonen, 1987; Nizzeto *et al.*, 2006).

Nos últimos 20 anos, diferentes estudos vem comprovando a amplificação de STPs em regiões remotas do globo, como nos círculos polares Ártico e Antártico (Wania e Mackay, 1995; Brink, 1997; Kelly e Gobas, 2003). Esses estudos corroboram a teoria mais aceita hoje de que a temperatura direciona as taxas de deposição e evaporação desses compostos. A “condensação fria” (ou “destilação global”) seria uma forma de entender melhor a translocação dos mesmos de áreas mais quentes para áreas mais frias do globo sob um comportamento translatitudinal de dispersão (Wania e Mackay, 1993). Com base nisso, baixas latitudes próximas aos trópicos apresentariam uma elevada taxa de dispersão, enquanto regiões de elevada latitude próxima aos pólos manteriam uma elevada taxa de deposição.

Devido à ampla variabilidade dessa classe de substâncias e as características ambientais envolvidas, se torna cada vez mais necessária à elucidação de diferentes aspectos relacionados com a origem, transporte, acúmulo e efeitos tóxicos desses compostos para um entendimento em esfera global. Em ambientes tropicais existe pouca informação a respeito do comportamento e destino final dessas substâncias, principalmente em ecossistemas considerados remotos ou protegidos (Grimalt *et al.*, 2004). O estudo de ecossistemas

protegidos é importante não só para um melhor entendimento do trânsito desses poluentes, como também na comparação da qualidade ambiental dessas áreas com regiões degradadas (e.g. regiões urbanas e industriais).

Regiões de montanha vêm recebendo um maior interesse com relação ao estudo de contaminantes orgânicos, quanto ao transporte e deposição. Isso porque, essas regiões recebem uma considerável influência deposicional por material atmosférico de origem alóctone (Fernández, *et al.* 1999), o que as tornam áreas consideradas sentinelas da qualidade atmosférica. Contaminantes orgânicos Semivoláteis (COS), Bifenilas Policloradas (PCBs), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Pesticidas Organofosforados (OFs) e outras substâncias vem sendo estudadas principalmente em montanhas da Europa e no oeste da América do Norte. Poucos estudos são reportados em outras regiões, como nas montanhas do Himalaia e em áreas subtropicais da América do Sul (Pozo *et al.*, 2004; Daly e Wania, 2005; Quiroz *et al.*, 2005).

Calamari e colaboradores (1991) estudaram a distribuição de pesticidas clorados (OCs) em fungos, líquens e na biomassa vegetal de folhas de manga ao longo de um gradiente latitudinal e verificaram um comportamento similar de partição destes compostos, entre as áreas de elevada latitude e em montanhas tropicais. Os autores apontam para a influência de fatores intrínsecos como a temperatura e a topografia das áreas de montanha na deposição desses contaminantes.

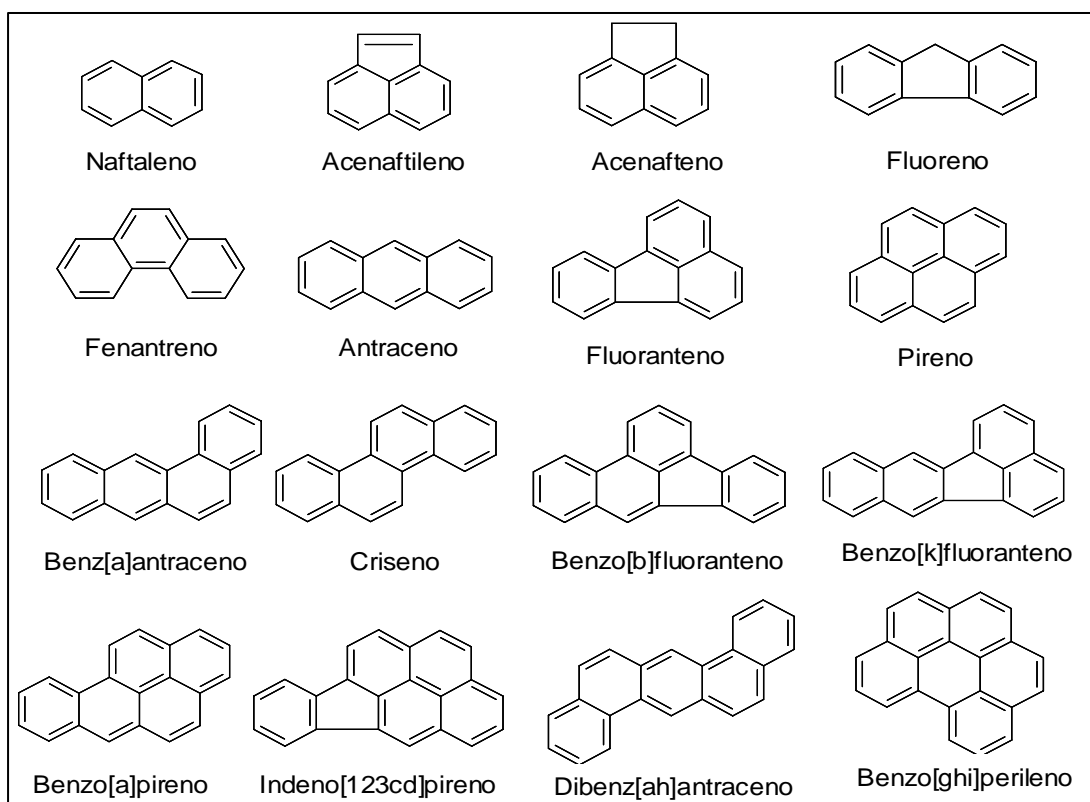
Daly e Wania (2005), numa revisão de contaminantes orgânicos em áreas de montanha concluem que “Correntes atmosféricas diurnas associadas a baixas temperaturas e elevadas taxas de precipitação, aumentam a deposição de contaminantes orgânicos em altitudes elevadas, em particular compostos mais voláteis, que parecem obter uma correlação inversa com a altitude”, e sugerem a necessidade de estudos em regiões tropicais, principalmente no hemisfério sul, para o melhor entendimento do trânsito global dessas substâncias.



## 1.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

### 1.1.1 Características Gerais

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais, sendo alguns desses contaminantes descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (WHO, 1983). HPAs são compostos aromáticos fusionados entre si, formados por dois ou mais anéis polinucleados constituídos por átomos de carbono e hidrogênio (figura 1), organizados sob forma linear, angular ou agrupada (Netto *et al.*, 2000).



**FIGURA 1** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Nesta figura estão os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1987).

A formação desses contaminantes tem sua origem na combustão incompleta da matéria orgânica, origem essa influenciada principalmente por fatores como temperatura e

pressão que direcionam o perfil constituinte de HPAs (Page *et al.*, 1999). Deste modo, incêndios florestais e de campos, assim como a queima de combustível fóssil, seriam as principais fontes de HPAs, para o meio ambiente. Porém, as maiores emissões de HPAs provem de processos industriais ligados a produção de aço e alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito e por resíduos sólidos industriais. Atividades petroquímicas como o processo e refino na produção de óleo diesel e petróleo também elevam os níveis de HPAs no ambiente (Yunker *et al.*, 2002; Sisinni *et al.*, 2003).

Alguns HPAs, podem ser produzidos por processos biológicos, como por exemplo, no tecido de plantas ou impregnados nas paredes de cupinzeiros como fungicidas naturais (Wilcke *et al.*, 2003 e Krauss *et al.*, 2005). Contudo, essas fontes naturais são produzidas de forma restrita no ambiente.

A translocação de HPAs no ambiente se dá principalmente sob via atmosférica de transporte associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos. Uma vez emitidos na atmosfera, esses poluentes podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) em sistemas aquáticos e terrestres (Garban *et al.*, 2002; Rose e Rippey, 2002). Alguns processos de distribuição e transformação direcionam o destino de HPAs. O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são processos importantes na distribuição de HPAs no ambiente. Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos (e.g. octanol) e água. Isso nos permite prever processos cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos (ricos em matéria orgânica adsorvida), assim como na bioacumulação de determinados organismos aquáticos bentônicos, como no caso de invertebrados marinhos (Neff, 1984).

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são degradados por processos fotooxidativos, por atividade microbiana (Hwang e Cutright, 2002) e principalmente pela biotransformação em vertebrados como mamíferos e aves (Warshawsky, 1999). O processo de biotransformação de HPAs é crucial na ativação e formação de possíveis agentes tumorais e carcinogênicos (Hall *et al.*, 1989). As propriedades carcinogênicas e mutagênicas de alguns HPAs conferem a esses contaminantes a razão para a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países no mundo (WHO, 1983; EPA, 1987).

### *1.1.2 Características Físico-Químicas*

De acordo com a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) 16 hidrocarbonetos poliaromáticos são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos persistentes (EPA, 1987): acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-cd]pireno, naftaleno e pireno (Figura 1). Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos e peso molecular (*PM*) variando entre 128 e 278 g/mol. Características físico-químicas dos HPAs, como solubilidade (*S*) e pressão de vapor (*PV*), são fatores importantes que direcionam a distribuição desses poluentes entre as fases solúveis e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (Tabela 1). A solubilidade dos HPAs varia entre os altamente insolúveis (e.g. benzo[g,h,i]perileno: 0,003 mg/L) a pouco solúveis (e.g. naftaleno, 31 mg/L) enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (naftaleno) e relativamente pouco voláteis (dibenzo[a,h]antraceno).

**TABELA 1:** Propriedades físico-químicas dos HPAs. Número de anéis aromáticos; *PM*, peso molecular ( $\text{g.mol}^{-1}$ ); *S*, solubilidade ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); *PV*, pressão de vapor (Pa – Pascal); *H*, constante de Henry ( $\text{Pa m}^3.\text{mol}^{-1}$ ); *Log K<sub>oa</sub>*, coeficiente de partição (octanol/água). Adaptado de Latimer e Zheng (2003).

<i>HPAs</i>	<b>No. de anéis</b>	<b><i>PM</i> (<math>\text{g.mol}^{-1}</math>)</b>	<b><i>S</i> (<math>\text{mg.L}^{-1}</math>)</b>	<b><i>PV</i> (Pa)</b>	<b><i>H</i> (<math>\text{Pa m}^3.\text{mol}^{-1}</math>)</b>	<b><i>Log</i> <i>K<sub>oa</sub></i></b>
Naftaleno	2	128	31	10,4	43,01	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	8,4	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	12,17	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	7,87	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	3,24	4,57
Antraceno	3	178	0,045	0,001	3,96	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	1,037	5,22
Pireno	4	202	0,132	0,0006	0,92	5,18
Benz[a]antraceno	4	228	0,011	0,011	0,581	5,91
Criseno	4	228			0,065	5,86
Benz[b]fluoranteno	5	252	0,0015	0,00015		5,80
Benz[k]fluoranteno	5	252	0,0008	0,0008	0,016	6,00
Benzo[a]pireno	5	252	0,0038	0,0038	0,046	6,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	278			0,003	
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	0,0006	0,0006		6,75
Benzo[g,h,i]perileno	6	268	0,00026	0,00026	0,075	6,50

Como pode ser observado na Tabela 1, o peso molecular esta inversamente relacionado com a solubilidade dos HPAs, que diminui com o aumento do número de anéis. Com relação às características lipofílicas dos HPAs, seus constituintes são classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis, apresentando coeficientes logarítmicos de partição octanol-água ( $\log K_{oa}$ ) entre 3,37 e 6,75. O mesmo pode ser relacionado com a volatilidade dessa classe de substâncias, onde compostos com menor peso molecular apresentam elevada pressão de vapor e conseqüentemente ampla dispersão (Netto *et al.*, 2000; Brito *et al.*, 2005).

### 1.2.3 Aspectos Toxicológicos

Um dos primeiros casos de câncer de pele relacionados a produtos de combustão orgânica, foi documentado em 1775 (Londres), em limpadores de chaminé. O mesmo foi também retratado com trabalhadores alemães no início do século 19, que manipulavam carvão e piche (Eisler 1987 *apud* Douben 2003).

Posteriormente, matrizes como carvão e óleo bruto (e seus derivados) foram testados em animais de laboratório e apresentaram efeitos cancerígenos e tumorais (Thomson e Muller, 1989). Apesar da complexidade das misturas testadas em laboratório, com a presença significativa de diferentes Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), os estudos identificaram principalmente o Benzo[a]pireno como um dos principais princípios ativos cancerígenos (tabela 2). Porém, a presença condicional dos HPAs nas matrizes, não representava, em alguns casos, efeitos tóxicos aparentes nos sistemas biológicos (Netto *et al.*, 2000) sugerindo uma ação indireta dos HPAs na toxicidade aos organismos.

**TABELA 2** – Evidências carcinogênicas de Hidrocarbonetos Poliaromáticos em camundongos de acordo com a agência internacional de estudos sobre o câncer (IARC).

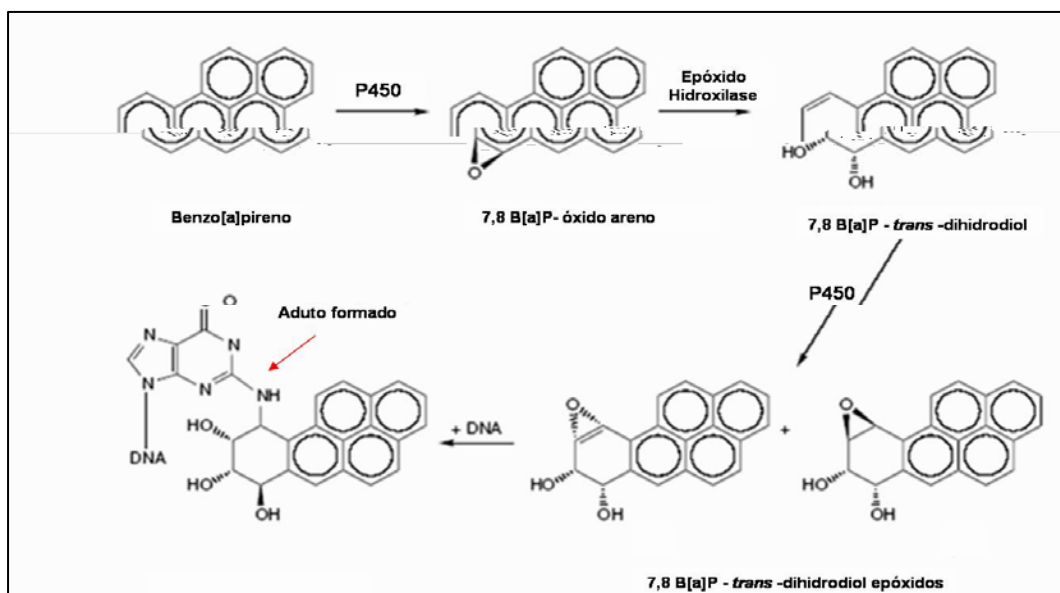
HPAs	IARC
Fluoreno	<i>Insuficiente</i>
Fenantreno	<i>Insuficiente</i>
Antraceno	-
Fluoranteno	<i>Insuficiente</i>
Pireno	-
Criseno	<i>Limitada</i>
Benzo[a]Antraceno	<i>Suficiente</i>
Benzo[b]Fluoranteno	<i>Suficiente</i>
Benzo[k]Fluoranteno	<i>Suficiente</i>
Benzo[a]pireno	<i>Suficiente</i>
Dibenzo[a,h]antraceno	<i>Suficiente</i>
Benzo[g,h,i]perileno	<i>Insuficiente</i>
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<i>Suficiente</i>

(-) Sem evidência

Uma vez absorvido pelos tecidos, os HPAs são metabolicamente ativados e, desta maneira, tornam-se reativos a grupos nucleofílicos presentes em macromoléculas celulares. A formação de adutos de DNA é considerada essencial na carcinogenicidade química desses xenobiontes. A biotransformação dos HPAs abrangem uma série de reações de oxidação,

redução, hidrólise e de conjugação que são realizadas principalmente no fígado por enzimas do sistema de monooxigenases de função mista da super família dos Citocromos P450 (Klaassen, 1996)

A oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diol-epóxidos é considerado um dos mecanismos mais aceitos atualmente na literatura (Figura 2). A ativação desses compostos é conduzida pela enzima citocromo P450, especialmente sob duas isoformas principais: P4501A1 e P4501A2 (Hall *et al.*, 1989). Contudo, existem outros mecanismos que também explicam a ativação de HPAs, como a produção de radicais catiônicos, a formação de ésteres benzílicos e a produção de quinonas (Netto *et al.*, 2000). Acredita-se que a elevada produção de adutos de DNA nas células, implica em potenciais efeitos mutagênicos (Akcha *et al.*, 2000). Um desses indícios está na mutação da proteína p53 quando exposta, por exemplo, ao benzo[a]pireno, proteína esta responsável pelo controle da proliferação celular em mamíferos (Binková *et al.*, 2000).



**FIGURA 2** – Esquema simplificado da ativação enzimática do Benzo[a]pireno em diol epóxidos, na formação de adutos de DNA. Adaptado de Akcha *et al.*, 2000.

#### 1.2.4 Caracterização de fontes de emissão

A emissão de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no meio ambiente pode ocorrer através de três possíveis fontes: pirolítica, petrogênica e diagênica. HPAs de origem pirolítica, resultam da combustão incompleta de matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. Acredita-se que esses HPAs são formados pela “quebra” ou “rompimento” da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (Neff, 1979; Meyer e Ishiwatari, 1993). Os HPAs de origem petrogênica são formados por processos diagênicos, que neste caso, remetem a condições de baixa temperatura relativa, sobre escalas geológicas de tempo. Essas condições influenciam a composição primária de moléculas alquiladas, onde HPAs são derivados principalmente de material vegetal fóssil (Neff, 1979). Processos diagênicos também podem formar HPAs através de precursores biogênicos, como por exemplo os terpenos, derivados de material vegetal e que potencialmente geram hidrocarbonetos polinucleados como os retenos, crisenos e alguns compostos derivados de fenantreno (Meyer e Ishiwatari, 1993; Silliman *et al.*, 1998). Porém a principal emissão de HPAs no meio ambiente está nas atividades humanas presentes em grandes centros urbanos e complexos industriais (Pereira *et al.*, 2002; Torres *et al.*, 2002; Garban *et al.*, 2002).

Diferentes estudos vem demonstrando a presença humana e os níveis de HPAs em diferentes compartimentos ambientais como ar, solo e sedimento (Rose e Rippey, 2002; Motelay-Massei *et al.*, 2005; Barra *et al.*, 2005). Hafner e colaboradores (2005), verificaram uma estreita relação ( $r^2 = 0,92$ ) entre a densidade populacional e a concentração de HPAs na atmosfera. Japenga e colaboradores (1988), num estudo pioneiro de poluentes orgânicos persistentes na costa brasileira, também atribuíram a presença de HPAs no sedimento com atividades urbanas e industriais nas proximidades dos locais de coleta.

Contudo, a avaliação de HPAs em matrizes ambientais, quanto a identificação de origens específicas, é limitada. Isso porque muitas vezes os HPAs ocorrem no ambiente em misturas complexas (Yunker *et al.*, 2002). Assim a tentativa de avaliar a concentração desses contaminantes, com relação ao seu perfil característico é parcialmente bem sucedida. Na maioria dos casos a caracterização desses perfis, está voltada para a identificação de HPAs com origens petrogênicas ou de combustão (Page *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002). A utilização de razões entre seus constituintes é umas das ferramentas mais exploradas na identificação de HPAs (Tabela 3).

**TABELA 3** – Caracterização de origens de HPAs através das razões entre compostos não alquilados.

Razões <sup>1</sup>	Caracterização de origem		Referências
	Petrogênico	Pirolítico	
Fen./Antr.	>15	< 10	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
Fluor./Pir.	< 1	> 1	Readman <i>et al.</i> , 2002
Naf./Fen.	>>1		Steinhauer e Boehm, 1992
Ind./B[ghi]P.	>1	< 1	Wasserman <i>et al.</i> , 2001
Fluor./(Fluor.+ Fen.)	< 0.1	>0.1	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Fluor./(Fluor.+ Pir.)	< 0.5	>0.5	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Ind./(Ind. + B[ghi]P.)	< 0.2	>0.5	Yunker <i>et al.</i> , 2002

<sup>1</sup>Fen. – Fenantreno; Antr. – Antraceno; Fluor. – Fluoranteno; Pir. – Pireno; Naf. – Naftaleno; Ind. – Indeno[123cd]pireno; B[ghi]P. – Benzo[ghi]perileno.

Em geral a contribuição de HPAs de diferentes origens em complexas misturas caracterizam fontes não pontuais de contaminação. Já HPAs de origem petrogênica podem está associados a contaminações locais, como proximidade de refinarias, rodovias e rotas marítimas de navegação (Mantis *et al.*, 2005). HPAs petrogênicos são constituídos predominantemente por 2 e 3 anéis aromáticos (e.g. naftaleno, fluoreno e fenantreno), enquanto HPAs originários de queima apresentam uma maior freqüência relativa para



compostos com 4 a 6 anéis (e.g. fluoranteno, pireno, benzo[b,k]fluorantenos e benzo[g,h,i]perileno). HPAs diagênicos (e.g. reteno e perileno) ocorrem principalmente em áreas consideradas remotas das demais fontes, em grande parte sob condições de anaerobiose (Silliman *et al.*, 1998).

A interação dos HPAs com outras moléculas orgânicas pode amplificar a persistência desses compostos no ambiente. No processo de pirólise por exemplo, outros produtos como os carbonos de fuligem (“soot carbon”) são produzidos, formando aglomerados de HPAs condensados. Esses produtos apresentam alta afinidade por HPAs pirolíticos e permanecem sob forma estável no ambiente, direcionando de forma significativa processos, como a partição e a biodisponibilidade dos HPAs (Neff, 1979).

Uma quarta fonte potencial de HPAs, está na síntese biogênica desses compostos. Acredita-se que a síntese de HPAs por microorganismos, plantas e animais seja uma fonte considerável em áreas remotas (Krauss *et al.*, 2005). Em especial estão as regiões tropicais, que apesar de poucos dados com relação às zonas temperadas, parecem obter misturas distintas de HPAs (Wilcke *et al.*, 1999; 2000).

Wilcke e colaboradores (1999), identificaram fortes evidências de fontes biológicas na planície Amazônica. A presença de HPAs como naftaleno, perileno e fenantreno foram detectados em tecidos de plantas, solo e nas paredes de cupinzeiros do gênero *Nasutitermes sp.* Naftaleno também pode ser encontrado em extratos de folha de *Magnólia* (Azuma *et al.*, 1996) e em fungos endofíticos como na espécie *Muscolor vitigenus*, este último presente na Amazônia Peruana (Daisy *et al.*, 2002). Outros Biomas como o cerrado, caatinga, pantanal e florestas de mata atlântica, também apresentam evidências de fontes naturais de HPAs (Wilcke *et al.*, 2003). Fontes biológicas podem estar relacionadas principalmente com a síntese de metabólitos secundários, agindo como uma estratégia de defesa contra a herbivoria e ações parasitoides. A presença de HPAs como naftaleno e fenantreno é controversa em

ambientes tropicais, tendo em vista suas características voláteis e de fácil degradação ambiental com relação aos HPAs mais pesados. (Wilcke *et al.*, 2000). Esse paradoxo fortalece ainda mais a hipótese de fontes intrínsecas de HPAs nessas regiões.

Wilcke e Amelung (2000) verificaram que a composição de HPAs em solos superficiais é alterada pelo clima em pradarias norte americanas. Acredita-se que as características de paisagens para diferentes biomas ou “ecozonas” possam modificar os padrões de HPAs encontrados (Wilcke *et al.*, 2003). Características essas muitas vezes influenciadas por fatores como temperatura, precipitação, radiação solar e umidade. A contribuição, por exemplo, do naftaleno no total de HPAs pode diminuir com o aumento anual da temperatura, já que elevadas temperaturas aumentariam suas taxas de volatilização e dispersão (Wania e Mackay, 1993).

A distribuição ambiental de HPAs é influenciada por diferentes características físico químicas, dentre elas, a elevada partição octanol-água desses compostos, que nos permite prever a adsorção dos mesmos em matrizes ricas em matéria orgânica. Matrizes ambientais como solo e sedimento são ferramentas importantes, que nos permitem avaliar o comportamento biogeoquímico de poluentes orgânicos persistentes (POPs) (Barra *et al.*, 2005). Sedimentos e solos superficiais são matrizes que podem caracterizar a contaminação recente de HPAs em sistemas aquáticos e terrestre respectivamente (Warren *et al.*, 2003; Barra *et al.*, 2005).

## **2. Objetivo**

O presente trabalho consiste na avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) quanto a persistência e distribuição em amostras de solo e sedimento, em quatro áreas

de proteção permanente entre os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo, a fim de caracterizar as possíveis fontes de contaminação por essas substâncias.

## 2.1 Objetivos específicos

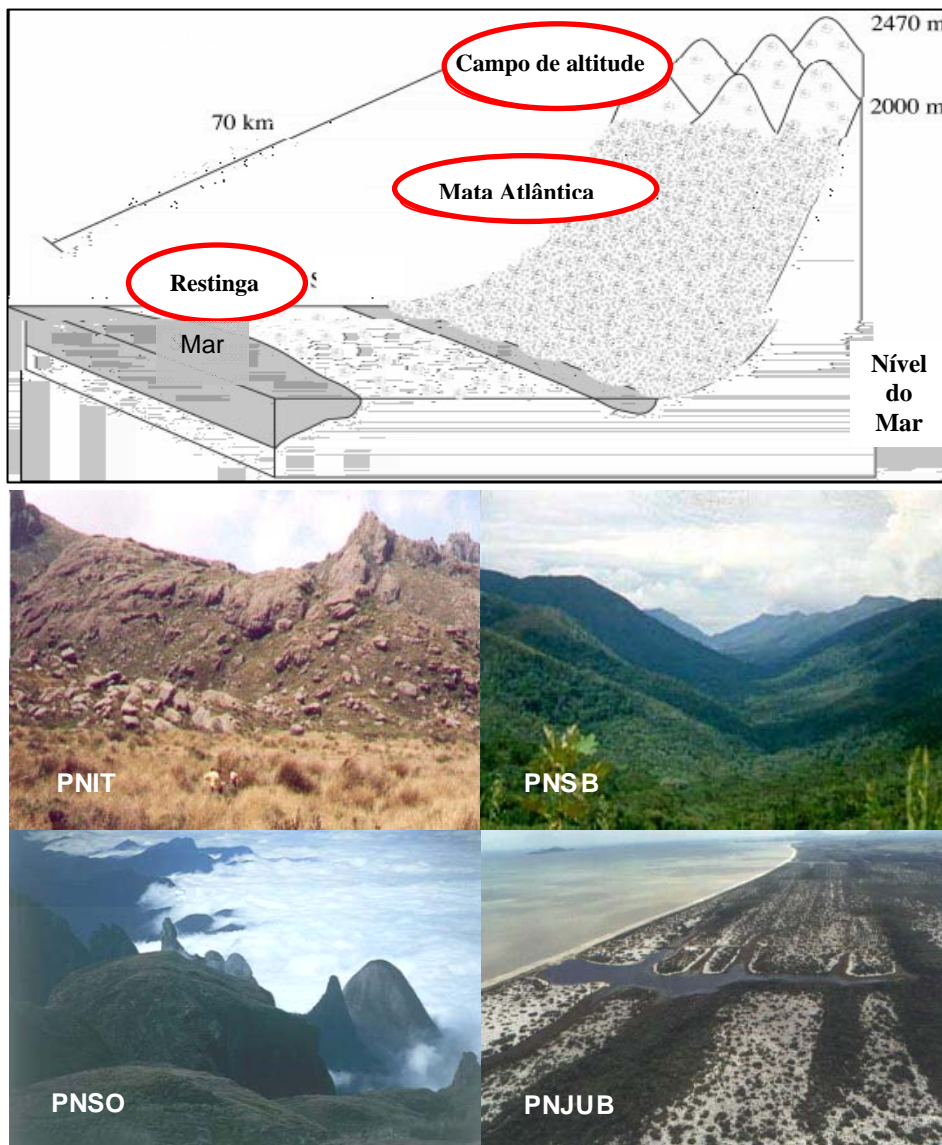
1. Determinar HPAs em solos e sedimentos nos Parque Nacionais do Itatiaia, Serra dos Órgãos, Serra da Bocaina e na Restinga de Jurubatiba.
2. Investigar a distribuição de HPAs em cada Parque Nacional considerando as diferentes Ecozonas de mata atlântica, campos de altitude, restinga e campos abertos.

## 3. Áreas de estudo

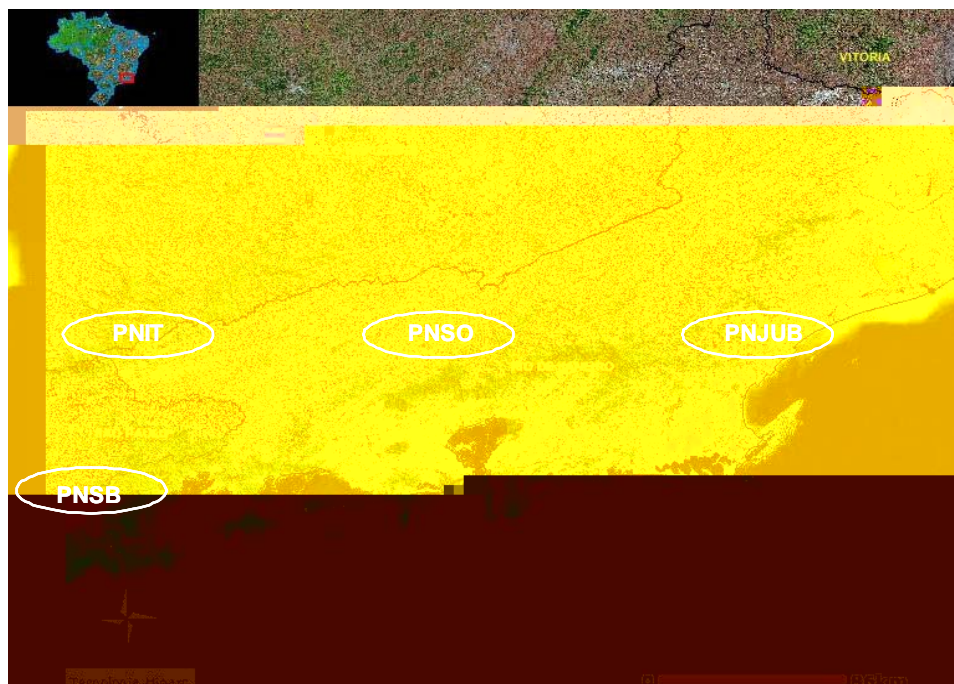
As áreas de estudo escolhidas no âmbito da Mata Atlântica situam-se entre a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira, tendo como interesse principal, as nascentes dos principais afluentes do Rio Paraíba do Sul (sistema Rio Paraíba do Sul - Guandu), fonte insubstituível de água para abastecimento do Grande Rio (mais de 12 milhões de pessoas) principalmente os reservatórios ou grandes lagos naturais, que atendem a outras atividades, como geração de energia e a pesca. A restinga de Jurubatiba localizada na planície quaternária do norte fluminense apresenta um complexo sistema lagunar abrangendo os municípios de Macaé, Carapebus e Quissamã, considerada uma das poucas áreas preservadas de restinga e a única estabelecida como Parque Nacional.

Os Parques Nacionais estudados compreendem regiões de Mata Atlântica, campos de altitude e ambientes de restinga (figura 3), abrangendo os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. O Parque Nacional da Serra da Bocaina (PNSB), Parque Nacional do Itatiaia (PNIT) e o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO) estão situados na Serra do Mar, atingindo altitudes acima de 2.200 metros. O PNJUB compreende um complexo sistema de lagoas costeiras, situado ao norte do estado do Rio de Janeiro (Figura 4). Esses

ecossistemas são considerados como regiões prioritárias em ações conservacionistas, tendo em vista a elevada biodiversidade e endemismo de espécies. (Myers *et al.*, 2000; Scarano, 2002).



**Figura 3:** Parques Nacionais e Ecozonas estudadas (adaptado de Scarano, 2002).



**Figura 4:** Áreas de estudo (fonte: site - [www.brasildasaguas.com.br](http://www.brasildasaguas.com.br))

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 Amostragem

As coletas foram realizadas entre os meses de Junho a Setembro, entre os anos de 2002 e 2004. Amostras compostas de sedimento foram coletadas ao longo de rios, córregos, lagoas e alagados nos quatro Parques Nacionais estudados. Para cada amostra composta, foram coletadas de 03 a 04 sub-amostras com o intuito de aumentar a representatividade amostral. Amostras compostas de solo foram coletadas próximas às coletas de sedimento. Parâmetros como altitude, matéria orgânica e temperatura da água, também foram reportados neste estudo. Na tabela 4 estão representados os pontos de coleta para cada Parque Nacional.

### 4.2. Tratamento das amostras

No campo as amostras de sedimento e solo foram coletadas em potes de vidro previamente lavados com Acetona P.A. Após a coleta, os potes foram selados com folha de

**TABELA 4:** Localidade dos pontos coletados neste estudo, coordenadas GPS (LAT e LOG); altitude (metros), temperatura da água (°C) para coletas em sedimento, porcentagem de matéria orgânica (MO%) e ecozonas estudadas (Mata Atlântica, campo aberto, campo de altitude e Restinga).

	<b>Parques Nacionais</b>	<b>Pontos de Coleta</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>T. água (°C)</b>	<b>M.O.(%)</b>	<b>Matriz</b>	<b>Ecozonas</b>
1	Itatiaia	Rio Campo Belo (Maromba)	22 25'45"S	44 37'10"W	1.100	15	1,2	Sedimento	M. Atlântica
2	Itatiaia	Rio Campo Belo (Lago Azul)	22 27'07"S	44 36'48"W	827	15	0,3	Sedimento	M. Atlântica
3	Itatiaia	Rio Tapera (Afluente C.B.)	22 27'16"S	44 36'25"W	813	-	1,8	Sedimento	C. aberto
4	Itatiaia	Brejo da Lapa (meio)	22 21'30"S	44 44'13"W	2.136	13,7	0,7	Sedimento	C.aberto
5	Itatiaia	Brejo da Lapa (margem)	22 21'30"S	44 44'13"W	2.136	13,7	0,4	Sedimento	C.altitude
6	Itatiaia	Geladeira turfa (afluente Campo Belo)	22 22'38"S	44 41'35"W	2.421	11	2,3	Sedimento	C.altitude
7	Itatiaia	Geladeira (turfa exposta)	22 22'38"S	44 41'35"W	2.421	-	3,2	Solo	C.altitude
8	Itatiaia	Ponte (afluente Campo Belo)	22 22'47"S	44 41'19"W	2.415	11,2	0,9	Sedimento	C.altitude
9	Itatiaia	Rio Campo Belo (Alagado)	22 22'52"S	44 41'10"W	2.422	10,9	0,7	Sedimento	C.altitude
10	Itatiaia	Rio Campo Belo (abrigo rebouças-barragem)	22 23'06"S	44 40'16"W	2.413	11,4	1,1	Sedimento	C.altitude
11	Itatiaia	Rio Campo Belo (abrigo rebouças-lama seca)	22 23'06"S	44 40'16"W	2.413	-	1,8	Solo	C.altitude
12	Itatiaia	Mauá (cachoeirinha)	22 17'44"S	44 36'49"W	1.800	16,2	1,5	Sedimento	M.Atlântica
13	Serra dos Orgãos	Ponto 1 - Cachoeira 1	22 27'15"S	43 00' 34"W	903	17	0,8	Sedimento	M.Atlântica
14	Serra dos Orgãos	Ponto 2 - Cachoeira 2	22 27'28"S	43 01' 21"W	1.886	15,5	0,7	Sedimento	M.Atlântica
15	Serra dos Orgãos	Ponto 3 -Vale das Antas	22 27'33"S	43 02' 23"W	2,036	14	0,7	Sedimento	M.Atlântica
16	Serra dos Orgãos	Ponto 4 - Pedra do Sino	22 27' 55"S	43 02' 25"W	2.100	-	2,4	Solo	C.aberto
17	Serra dos Orgãos	Ponto 5 - Camping - Represa Montante	22 27'34"S	43 01'40"W	2.062	15,2	3,1	Sedimento	C.aberto
18	Serra dos Orgãos	Ponto 6 - Camping - Represa Jusante	22 27'34"S	43 01'40"W	2.062	15,2	0,9	Sedimento	C.aberto
19	Serra dos Orgãos	Ponto 7 - cachoeira barragem- sede (Rio Beija-flor)	22 27'06" S	43 00'02" W	1892	16,3	0,4	Sedimento	M.Atlântica
20	Serra dos Orgãos	Ponto 8 - Sede Guapi (Rio Soberbo)	22 29'16" S	43 59'59"W	-	18,4	0,3	Sedimento	M.Atlântica
21	Serra dos Orgãos	Ponto 8 - Sede Guapi	22 29'16" S	43 59'59"W	-	-	0,3	Solo	M.Atlântica
22	Serra da Bocaina	Ponto 2 - Rio Mambucaba	22 44'32" S	44 42'44" W	1532	13,8	0,6	Sedimento	M.Atlântica
23	Serra da Bocaina	Ponto 3 - Rio Paraitinga	22 44'12" S	44 42'44" W	1574	14,4	0,4	Sedimento	C.aberto
24	Serra da Bocaina	Ponto 4 - Alagado	22 44'39" S	44 40'57" W	1564	13,8	0,3	Sedimento	M.Atlântica
25	Serra da Bocaina	Ponto 5 - Rio Paraitinga jusante de Pt. 3	22 47'46" S	44 42'31" W	1520	12,3	0,8	Sedimento	M.Atlântica
26	Serra da Bocaina	Ponto 1 (sede)	-	-	-	-	0,4	Solo	M.Atlântica
27	Serra da Bocaina	Rio Mambucaba	22 44'32" S	44 42'44" W	1532	-	0,6	Solo	M.Atlântica
28	Serra da Bocaina	Rio Paraitinga	22 44'12" S	44 42'44" W	1574	-	1,0	Solo	M.Atlântica
29	Serra da Bocaina	Rio Paraitinga	22 47'46" S	44 42'31" W	1520	-	0,6	Solo	C.aberto
30	Serra da Bocaina	próximo ao rio Paraitinga	22 45' 50" S	44 41'52" W	1524	-	1,9	Solo	C.aberto
31	R. de Jurubatiba	Lagoa Cabiúnas	22 17'59" S	41 04' 24" W	Nível do Mar	22,3	-	Sedimento	Restinga
32	R. de Jurubatiba	Lagoa Cabiúnas	22 17'59"S	41 04'24" W	Nível do Mar	22,3	1,5	Sedimento	Restinga
33	R. de Jurubatiba	Lagoa Cabiúnas	22 17'59" S	42 04' 24" W	Nível do Mar	22,3	2,0	Sedimento	Restinga
34	R. de Jurubatiba	Mata de Restinga	22 17'55"S	41 41'45" W	Nível do Mar	-	-	Solo	Restinga
35	R. de Jurubatiba	Lagoa Comprida	-	-	Nível do Mar	23	0,8	Sedimento	Restinga
36	R. de Jurubatiba	Lagoa Comprida	-	-	Nível do Mar	23	9,7	Sedimento	Restinga
37	R. de Jurubatiba	Carapebus	22 17'59" S	42 04' 24" W	Nível do Mar	-	1,8	Solo	Restinga
38	R. de Jurubatiba	Carapebus	22 19' 36"S	41 35'53" W	Nível do Mar	-	2,2	Solo	C.aberto
39	R. de Jurubatiba	Lagoa de Carapebus	22 19' 36"S	41 35'53" W	Nível do Mar	23,1	1,3	Sedimento	C.aberto
40	R. de Jurubatiba	Lagoa de Carapebus	22 19' 36"S	41 35'53" W	Nível do Mar	24	1,5	Sedimento	Restinga
41	R. de Jurubatiba	Lagoa de Carapebus	22 19' 36"S	41 35'53" W	Nível do Mar	24	1,0	Sedimento	Restinga
42	R. de Jurubatiba	Carapebus (canavial)	-	-	Nível do Mar	-	2,3	Solo	C.aberto

(-) dado não adquirido.

papel alumínio e identificados para o transporte dos mesmos. No laboratório as amostras foram catalogadas e armazenadas sob refrigeração (9°C). Consecutivamente, as amostras foram peneiradas e separadas em partículas mais finas, com granulometria menor que 0,074 mm. Após a separação, as amostras foram secas em estufa por 35°C, durante 48 horas e armazenadas em recipientes de vidro para futuras análises.

### 4.3 Limpeza do Material

Toda vidraria utilizada no experimento foi lavada com detergente comum em água corrente e posteriormente lavada em banho de imersão de *Detertec - Vetec*<sup>®</sup> (neutro a 5%) por aproximadamente 12 horas. Após o banho a vidraria foi enxaguada em água deionizada e seca em estufa por aproximadamente 150°C ao longo de 12 horas. Por fim, antes da análise, as mesmas foram previamente limpas com Acetona P.A.

### 4.4 Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes utilizados para o experimento foram: Acetona P.A. Tedia<sup>®</sup>, n-Hexano (Ommisolv.) Tedia<sup>®</sup>, Isooctano (Omnisolv.) Tedia<sup>®</sup>, Éter dietílico, Acetonitrila (HPLC) Tedia<sup>®</sup>, Água MilliQ, Sílica gel Merck<sup>®</sup>, Óxido de Alumínio, Sulfito de Sódio, Hidróxido de Sódio.

### 4.5 Soluções Padrão

A solução padrão contendo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos utilizado nos experimentos é proveniente da SUPELCO (Sigma-Aldrich Co.). No. 49156.

## 4.6 Experimental

As análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em solo e sedimento se baseiam em técnicas cromatográficas de separação e estão divididas em quatro etapas principais (Figura 5): Extração, purificação, fracionamento e determinação dos poluentes por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, do inglês “HPLC”). Para cada bateria de amostras, foi analisado um branco de reagentes, o qual acompanhou todas as etapas acima descritas.

### 4.6.1 Extração

Matrizes como solo e sedimento, apresentam uma gama de substâncias orgânicas associadas, principalmente adsorvidas as partículas minerais. Para um melhor desempenho na extração de poluentes orgânicos com polaridades distintas, se faz necessário a utilização de solventes orgânicos com polaridades intermediárias. Solventes como, Acetona, Diclorometano, n-Hexano e Acetonitrila são amplamente utilizados na extração desses contaminantes (Pastor *et al.*, 1997; Torres *et al.*, 1999).

Neste estudo foram pesadas entre quatro a seis gramas de peso seco (p.s.) de amostra de solo ou sedimento em tubos de vidro rosqueados. Os tubos foram vedados com tampas de Teflon e identificados. Cada amostra foi extraída, adicionando-se uma mistura de 12 mL de n-Hexano/Acetona (3x 20 minutos) utilizando um aparelho de Ultra-Som em banho quente (~90°C). Para cada extração a proporção da mistura era alterada da seguinte forma: 1) 1:4 v/v n-Hexano/Acetona; 2) 1:1 v/v n-Hexano/Acetona; 3) 4:1 v/v n-Hexano/Acetona. Foi adicionado 1 mL de Isooctano para cada etapa. Após cada extração as amostras foram centrifugadas a 1800 rpm por 15 minutos e posteriormente transferidas para balões de vidro.



#### 4.6.2 Purificação

O extrato, adquirido das matrizes contém poluentes como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, mas também outros compostos (e.g. compostos húmicos e Enxofre) que podem aumentar o ruído analítico, dificultando a quantificação cromatográfica futura. O enxofre elementar, por exemplo, é um interferente abundante em sedimentos, gerado em anaeróbiose por diversos microorganismos (Torres *et al.*, 1999). Japenga *et al.*, (1987) desenvolveu técnicas cromatográficas de purificação para poluentes orgânicos, utilizando reagentes com ação dessulfurizante (adaptado por Torres *et al.*, 1999). Este agente é composto por uma mistura de Oxido de Alumínio impregnado por uma solução aquosa de Sulfito de Sódio e Hidróxido de Sódio, em uma quantidade mínima de água (11%). A técnica se baseia na reação de íons sulfito com o enxofre elementar da amostra, formando desta maneira o Tiosulfato, que permanece retido na coluna cromatográfica.

Para a etapa de purificação, os extratos foram previamente concentrados em evaporador rotatório para 0,5 mL. Após, concentrado cada extrato foi transferido para uma coluna cromatográfica aberta, empacotada com 7 gramas de agente dessulfurizante. Primeiramente, a coluna foi ativada pela eluição de 15 mL de n-Hexano. O primeiro solvente eluído é descartado. A coluna foi eluída posteriormente com 20 mL de n-Hexano. Por fim o eluato purificado foi recolhido e avolumado em balões volumétricos de 50 mL. As amostras foram armazenadas em freezer (-10°C), para a etapa seguinte.

#### 4.6.3 Fracionamento

O fracionamento é uma etapa de separação, que tem o intuito de eliminar outras substâncias orgânicas que dificultam a análise e posterior quantificação das substâncias em estudo. A outra vantagem da técnica de fracionamento é preservar o equipamento

cromatográfico contra possíveis compostos mais reativos, principalmente a coluna do aparelho (CLAE-FL).

Para o fracionamento dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, uma alíquota de 25 mL de cada amostra foi retirada. Consecutivamente as amostras purificadas foram concentradas em evaporador rotatório para 0,5 mL e transferidas para uma coluna cromatográfica aberta, contendo 3 gramas de Sílica gel. A Sílica gel foi previamente lavada com n-Hexano em Ultra-Som por 20 min. e seca em estufa a 60°C durante 12 horas. Duas eluições foram realizadas: A primeira, foi eluída com 7 mL de n-hexano e posteriormente descartada. Este procedimento tem o objetivo de retirar qualquer outro contaminante orgânico que possa atrapalhar a identificação futura de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Na segunda eluição foi usado 35 mL de n-Hexano/Éter (9:1 v/v). Ao fim da eluição, as amostras foram concentradas em evaporador rotatório até a secura e solubilizados em 0,5 mL de Acetonitrila .

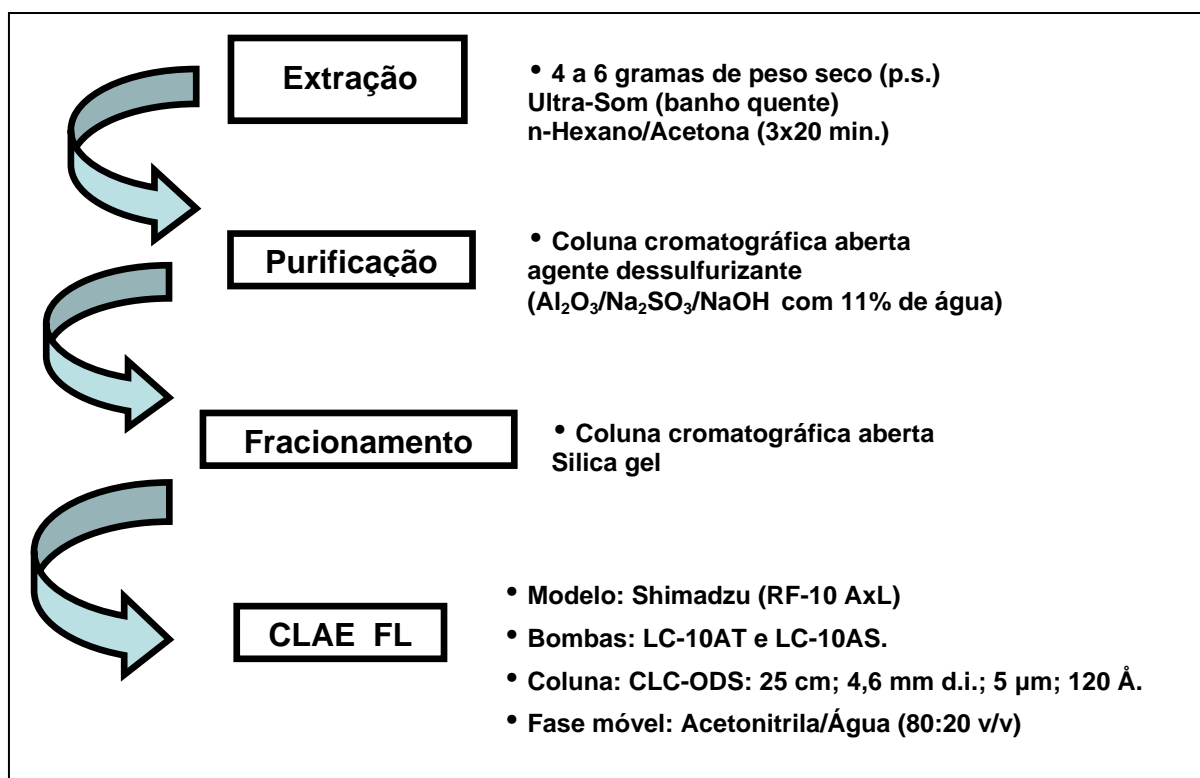
#### *4.6.4 Condições Cromatográficas*

As amostras foram analisadas num cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado a um detector de fluorescência, modelo Shimadzu (RF-10 AxL) com duas bombas LC-10AT e LC-10AS. Coluna CLC-ODS: 25 cm; 4,6 mm d.i.; partícula com 5 µm e poro de 120 Å. A fase móvel é composta por uma mistura de Acetonitrila/Água (80:20 v/v) com fluxo isocrático de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. O detector foi programado em nove etapas de comprimento de onda para Excitação/Emissão: 255/325; 253/350; 333/390; 237/462; 280/430; 294/404 300/500 e 300/421. Para análise de cada amostra, foi injetada uma alíquota de 20 µL. Foram analisados 14 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos neste estudo: Naftaleno (NAF), Fluoreno (FLUO), Acenaftileno (ACEN), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANTR), Fluoranteno (FLUOR), Pireno (PIR), Benzo[a]Antraceno (B[a]A), Benzo[b]Fluoranteno

(B[b]F), Benzo[k]Fluoranteno (B[k]F), Benzo[a]Pireno (B[a]P), Dibenzo[ah]Antraceno (DB[ah]A), Indeno[123cd]Pireno (IND[123]P) e Benzo[ghi]Perileno (B[ghi]P).

#### 4.6.5 Quantificação

Utilizou-se o *software* Borwin 1.2 para a integração dos cromatogramas e cálculo de concentração dos compostos. Para a identificação dos compostos comparou-se o tempo de retenção de cada um com o cromatograma de uma solução padrão. A quantificação dos HPAs foi baseada na curva de calibração de uma solução padrão (ANEXO).



**Figura 5:** Esquema da metodologia utilizada

#### 4.7 Teor de Matéria orgânica

Foram pesadas 0,5 gramas de amostras de solo e sedimento e levadas a mufla a 450<sup>0</sup>C, por 48 horas. O teor de matéria orgânica foi mensurado gravimetricamente, sendo o resultado expresso em porcentagem do peso inicial da amostra.

## 4.8 Qualidade Analítica

Para avaliar a qualidade analítica do método, parâmetros como precisão, exatidão e limite de detecção do aparelho foram testados. Amostras de sedimento marinho para exercícios de intercalibração, provenientes da Agencia Internacional de Energia Atômica (IAEA-417) foram analisados como material de referência.

### 4.8.1 Precisão

A precisão é o parâmetro pelo qual se avalia a proximidade entre várias medidas adquiridas de uma mesma amostra (Leite, 1996; Chasin *et al.*, 1998). Neste estudo a precisão foi avaliada em condições de repetibilidade. Essa condição é concebida através da obtenção de resultados independentes com a utilização do mesmo método para todas as replicas do padrão, no mesmo laboratório, com o mesmo operador e para o mesmo aparelho (Chasin *et al.*, 1998). A repetibilidade do método foi testada com base no coeficiente de variação (tabela 5).

**TABELA 5** – Repetibilidade do método para 14 HPAs estudados. CV – Coeficiente de variação. n= 3

<i>HPAs</i>	<i>CV (%)</i>
Naftaleno	10,2
Fluoreno	12,0
Acenaftileno	3,7
Fenantreno	0,5
Antraceno	10,3
Fluoranteno	0,6
Pireno	0,6
Benzo[a]Antraceno	1,0
Benzo[b]Fluoranteno	1,3
Benzo[k]Fluoranteno	0,8
Benzo[a]Pireno	0,4
Dibenzo[a,h]Antraceno	2,0
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	4,9
Benzo[g,h,i]Perileno	4,5

#### 4.8.2 Exatidão

A exatidão de um método é a diferença expressa entre o valor real presente na amostra e o valor encontrado na análise (Leite, 1996; Chasin *et al.*, 1998). A exatidão implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência). Esta tendência pode ser avaliada através da recuperação analítica, expresso pela razão, valor observado pelo valor esperado (INMETRO 2002. DOQ-CGCRE-008).

Logo,

$$REC_{(\%)} = (\text{Conc.}_i \times \text{Conc.}_{ii}^{-1}) \times 100$$

Onde,  $REC_{(\%)}$  é o valor da recuperação analítica expresso em porcentagem;  $\text{Conc.}_i$ , é o valor da concentração encontrada e  $\text{Conc.}_{ii}$ , é o valor da concentração esperada. Na tabela 3 estão dispostos os valores percentuais de recuperação encontrados para amostra IAEA-417.

(tabela 6)

**TABELA 6** – Recuperação analítica do método. (\*) Valores expressos em porcentagem; n=3.

<i>HPAs</i>	<i>REC(%)*</i>
Naftaleno	71,5
Fluoreno	86,4
Acenaftileno	178,9
Fenantreno	89,0
Antraceno	76,2
Fluoranteno	83,5
Pireno	93,2
Benzo[a]Antraceno	84,2
Benzo[b]Fluoranteno	98,1
Benzo[k]Fluoranteno	89,1
Benzo[a]Pireno	117,3
Dibenzo[a,h]Antraceno	57,6
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	66,7
Benzo[g,h,i]Perileno	44,6

### 4.8.3 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção é a menor concentração ou quantidade de uma substância química que pode ser identificada por um procedimento analítico ou que possa ser estatisticamente diferenciada do ruído (Chasin *et al.*, 1998).

Existem alguns procedimentos para o cálculo do limite de detecção, cada um com um objetivo estabelecido. Para este estudo, foi utilizado o Limite de Detecção do instrumento (CLAE-FL). Este limite é definido como a concentração de uma determinada substância química, que produz um sinal maior que três vezes o desvio padrão do branco das amostras.

Logo,

$$LD_{\text{INSTRUMENTO}} = 3 \times DP_{\text{BRANCO}}$$

Onde LD, é o limite de Detecção do aparelho e DP o desvio padrão. Na tabela 7, seguem abaixo o Limite de Detecção para 14 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, aqui estudados:

**TABELA 7:** Limite de Detecção (LD) dos 14 HPAs estudados. (\*) – ng.g<sup>-1</sup>

<i>HPAs</i>	<i>LD*</i>
Naftaleno	1,306
Fluoreno	0,228
Acenaftileno	0,192
Fenantreno	0,468
Antraceno	0,155
Fluoranteno	0,701
Pireno	0,351
Benzo[a]Antraceno	0,023
Benzo[b]Fluoranteno	0,383
Benzo[k]Fluoranteno	0,057
Benzo[a]Pireno	0,007
Dibenzo[a,h]Antraceno	0,405
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	0,002
Benzo[g,h,i]Perileno	0,056

## 4.9 Análise Estatística

Foi realizado o teste não paramétrico de Mann Whitney ( $p < 0,05$ ) para a mediana dos valores de HPAs total em sedimento para os quatro Parques Nacionais estudados, afim de verificar uma possível diferença significativa entre os mesmos. Neste estudo também foi aplicado a Análise de Componentes Principais (ACP) com base no perfil e nos níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para as ecozonas aqui caracterizadas.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 – *Matéria Orgânica*

Os teores de matéria orgânica (% peso/peso) encontrados para os quatro Parques Nacionais em amostras de sedimento, estão dispostos entre 0,3 e 9,7 % (tabela 4). Matrizes como sedimentos são considerados ricos em matéria orgânica, quando o seu valor (em porcentagem) é igual ou superior a 0,5 de peso seco de amostra (Gomes e Azevedo, 2003). As amostras de solo apresentaram valores de matéria orgânica entre 0,3 e 3,2 % p/p. Os valores encontrados aqui podem estar representando boas condições de material orgânico preservado (Fernández *et al.*, 1999).

### 5.2 – *Parques Nacionais (níveis ambientais)*

Na tabela 8 estão dispostos os valores de mediana e o intervalo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) encontrados para sedimento e solo, nos quatro Parques estudados. No geral, o PNJUB, apresentou as maiores medianas de HPAs total para sedimento ( $112,8 \text{ ng.g}^{-1}$ ), seguido do PNIT ( $108,3 \text{ ng.g}^{-1}$ ), PNSO ( $64,1 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e PNSB ( $53,7 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Os mais elevados valores de solo foram reportados para PNSO ( $146,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ), seguidos do PNIT ( $48,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ), PNSB ( $38,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e do PNJUB ( $34,6 \text{ ng.g}^{-1}$ ).

A figura 6 apresenta a distribuição em “box plot” de HPA total para sedimento e solo. No gráfico podemos observar que as maiores variações estão contidas no PNIT, assim como o valor extremo que atinge até mil vezes ( $24.254,0 \text{ ng.g}^{-1}$ ), superiores aos outros valores reportados neste estudo.

**FIGURA 6:** Distribuição de HPA total em solo e sedimento para os quatro Parques Nacionais (a,b) – Diferenças significativas pelo Teste U de Mann Whitney ( $p < 0,05$ ), (\*) – Valores extremos de HPA total.

De acordo com o teste não paramétrico de Mann Whitney ( $p < 0,05$ ), o PNIT apresentou, em sedimento, concentrações de HPAs totais s0exne ne4(Pores aue ao)]TJ-20.335 02.3 TI oatractriozaa poslcdproxi1(i)odoeo pesquisaa es



parque, possivelmente mais sujeita as fontes locais de contaminação decorrentes principalmente da presença humana como atividades agrícolas e produção de lixo doméstico. Pereira e colaboradores (2004a), avaliaram a deposição atmosférica de HPAs no PNIT e também atribuíram as maiores concentrações encontradas com a proximidade de fontes locais de contaminação. Barra e colaboradores (2005), também verificaram tendências semelhantes de contaminação para solos coletados em montanhas andinas, próximo a instalações industriais.

Quando comparamos os resultados do nosso estudo com a literatura internacional, verificamos que os nossos valores de HPAs podem ser considerados baixos comparáveis a regiões remotas do globo (tabela 9). Comparados a áreas urbanas e/ou industriais os níveis de HPAs nos parques são menores em até duas ordens de grandeza. Torres e colaboradores (2002), reportaram concentrações de até 40.000 ng.g<sup>-1</sup> p.s. de HPA total em sedimento do Rio Paraíba do Sul, situado próximo as áreas de elevada atividade industrial. Para as amostras de solo, as concentrações de HPAs (34,6-146,6 ng.g<sup>-1</sup> p.s.) são consideradas basais de acordo com a classificação proposta por Maliszewska-Kordybach (1996). O autor classifica solos pouco contaminados entre intervalos de 200 ng.g<sup>-1</sup> p.s. a 600 ng.g<sup>-1</sup> p.s. e solos altamente contaminados por HPAs acima de 1.000 ng.g<sup>-1</sup> p.s.

### 5.3 – Frequência de HPAs

Nas figuras abaixo (figuras 7 a 10) observamos os perfis dos HPAs encontrados em solos e sedimentos dos quatro parques nacionais. Os perfis estão dispostos, de acordo com a proporção relativa de cada composto em relação ao total de HPAs analisados. Para sedimentos, PNSB e PNIT apresentaram predominância de HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos. NAF (48 e 19%) e FEN (25 e 30%) foram os mais elevados para o PNSB e PNIT respectivamente.

**TABELA 8:** Concentração de HPAs (ng.g<sup>-1</sup> peso seco) em amostras de solo e sedimento para os quatro Parques Nacionais estudados. Os valores se referem a mediana, máximo e mínimo.

	<b>PNIT</b>		<b>PNSB</b>		<b>PNSO</b>		<b>PNJUB</b>	
	<i>n=10</i>	<i>n=2</i>	<i>n=5</i>	<i>n=4</i>	<i>n=7</i>	<i>n=2</i>	<i>n=8</i>	<i>n=4</i>
	<b>sedimento</b>	<b>solo</b>	<b>sedimento</b>	<b>solo</b>	<b>sedimento</b>	<b>solo</b>	<b>sedimento</b>	<b>solo</b>
<b>Naftaleno</b>	<b>15,9<sup>2</sup></b> (5,8-155,7)	<b>10,9</b> (5,8-16,0)	<b>8,2</b> (0,3-48,1)	<b>10,2</b> (4,3-15,7)	<b>4,7</b> (2,1-10,6)	<b>13,0</b> (10,2-15,7)	<b>9,1</b> (2,2-26,5)	<b>&lt;LD</b> (<LD-9,3)
<b>Fenantreno</b>	<b>28,5</b> (3,5-3257,8)	<b>13,6</b> (3,5-23,8)	<b>9,3</b> (3,5-33,8)	<b>10,9</b> (1,1-26,8)	<b>25,7</b> (1,1-35,8)	<b>39,5</b> (21,9-57,2)	<b>28,1</b> (8,0-111,3)	<b>11,4</b> (3,2-41,4)
<b>Fluoreno</b>	<b>1,7</b> (0,9-48,6)	<b>1,3</b> (0,6-2,1)	<b>2,6</b> (0,1-4,41)	<b>2,1</b> (0,8-3,8)	<b>1,6</b> (0,3-2,0)	<b>2,5</b> (1,0-3,9)	<b>3,0</b> (1,2-5,9)	<b>1,3</b> (<LD-3,9)
<b>Acenaftileno</b>	<b>&lt;LD<sup>3</sup></b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>
<b>Antraceno</b>	<b>0,8</b> (0,3-172,8)	<b>0,5</b> (0,3-0,7)	<b>0,8</b> (0,1-13,0)	<b>1,2</b> (0,7-12,9)	<b>0,8</b> (0,3-1,3)	<b>7,3</b> (0,8-13,8)	<b>1,2</b> (0,53-15,5)	<b>1,4</b> (0,7-5,3)
<b>Fluoranteno</b>	<b>17,1</b> (1,3-5763,0)	<b>6,8</b> (1,3-12,3)	<b>1,4</b> (0,9-6,56)	<b>5,0</b> (1,4-9,1)	<b>7,2</b> (2,1-14,6)	<b>19,5</b> (14,5-24,4)	<b>16,4</b> (3,0-155,9)	<b>6,4</b> (3,1-40,3)
<b>Pireno</b>	<b>10,2</b> (0,6-4501,7)	<b>3,5</b> (0,6-6,4)	<b>4,0</b> (0,5-5,6)	<b>3,6</b> (<LD-6,2)	<b>5,8</b> (1,1-13,6)	<b>10,0</b> (9,7-10,2)	<b>16,8</b> (1,3-103,9)	<b>11,9</b> (4,0-19,2)
<b>Benzo[a]antraceno</b>	<b>4,3</b> (0,2-2566,3)	<b>1,1</b> (0,2-2,0)	<b>0,3</b> (<LD-1,55)	<b>0,6</b> (0,4-0,8)	<b>0,9</b> (0,7-2,5)	<b>31,3</b> (<LD-62,7)	<b>1,6</b> (0,5-17,4)	<b>1,4</b> (<LD-11,4)
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>	<b>10,9</b> (1,4-2366,0)	<b>6,2</b> (1,4-11,1)	<b>0,7</b> (0,2-1,7)	<b>1,8</b> (0,2-2,3)	<b>3,1</b> (1,7-6,8)	<b>6,1</b> (3,2-9,0)	<b>2,9</b> (0,6-27,1)	<b>1,2</b> (0,4-6,7)
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>	<b>2,9</b> (0,1-1466,4)	<b>1,3</b> (0,1-2,4)	<b>0,3</b> (<LD-1,3)	<b>0,9</b> (<LD-1,3)	<b>0,9</b> (0,7-2,5)	<b>4,0</b> (4,3-3,7)	<b>2,9</b> (1,3-14,1)	<b>2,4</b> (1,4-3,3)
<b>Benzo[a]pireno</b>	<b>0,9</b> (0,1-2603,0)	<b>0,8</b> (0,1-1,6)	<b>&lt;LD</b>	<b>0,2</b> (<LD-0,4)	<b>1,4</b> (0,8-5,2)	<b>6,5</b> (4,6-8,3)	<b>1,1</b> (0,1-27,7)	<b>0,5</b> (<LD-3,0)
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	<b>1,4</b> (1,1-11,3)	<b>0,2</b> (<LD-0,4)	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>0,7</b> (0,4-1,0)	<b>0,7</b> (0,3-1,1)	<b>1,2</b> (0,6-2,1)	<b>&lt;LD</b>
<b>Indeno[1,2,3-cd]Pireno</b>	<b>1,0</b> (0,6-9,7)	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>4,6</b> (2,7-6,6)	<b>0,3</b> (<LD-0,6)	<b>2,4</b> (0,3-21,5)	<b>0,7</b> (<LD-1,7)
<b>Benzo[g,h,i]Perileno</b>	<b>2,2</b> (0,12-1508,4)	<b>2,6</b> (<LD-5,1)	<b>&lt;LD</b>	<b>0,8</b> (<LD-1,5)	<b>&lt;LD</b>	<b>6,0</b> (<LD-11,9)	<b>&lt;LD</b>	<b>2,6</b> (<LD-42,2)
<b>HPA total</b>	<b>108,3</b> (13,9-24253,7)	<b>48,9</b> (13,9-84,0)	<b>53,7</b> (8,9-68,8)	<b>38,6</b> (21,8-65,5)	<b>64,1</b> (33,8-91,0)	<b>146,6</b> (137,5-155,7)	<b>112,8</b> (47,2-576,4)	<b>34,6</b> (26,7-187,6)

<LD- Abaixo do limite de detecção

HPAs com 3 a 4 anéis foram mais representativos para PNSO e PNJUB, onde FEN (27%) e FLUOR (14%) predominaram para o PNSO, e FLUOR (26%) e FEN (23%) no PNJUB. O perfil de HPAs para solos foram similares em sedimentos, com exceção do B[a]A para o PNSO. A complexa mistura de HPAs no ambi

### PNSB

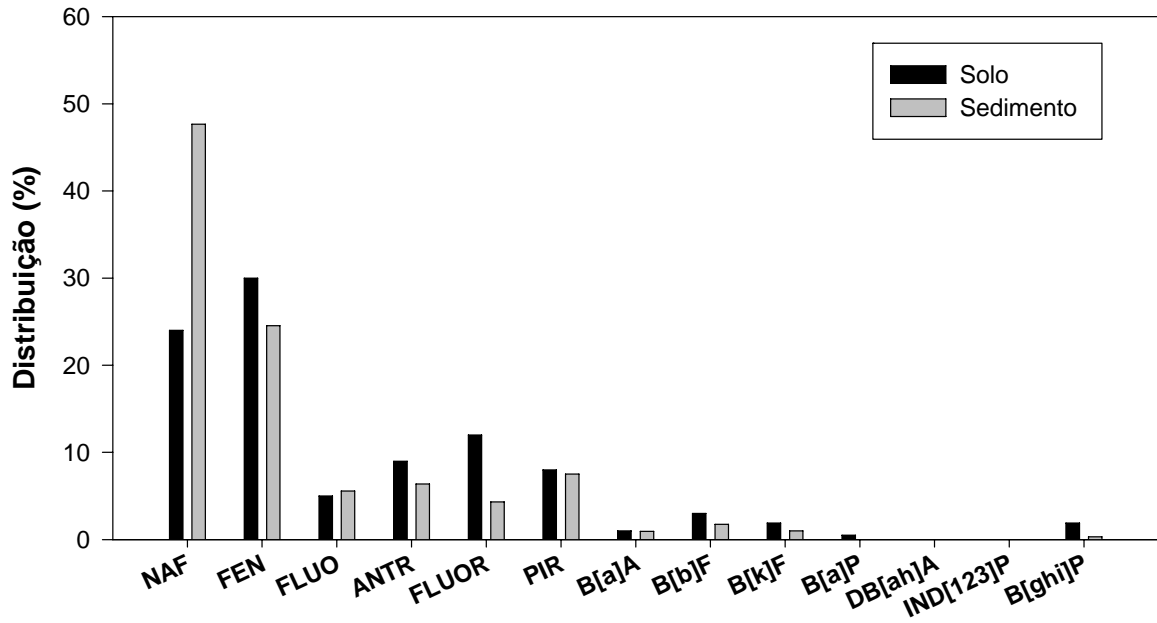


FIGURA 7 – Distribuição de HPAs em solos e sedimentos do Parque Nacional da Serra da Bocaina (PNSB).

### PNIT

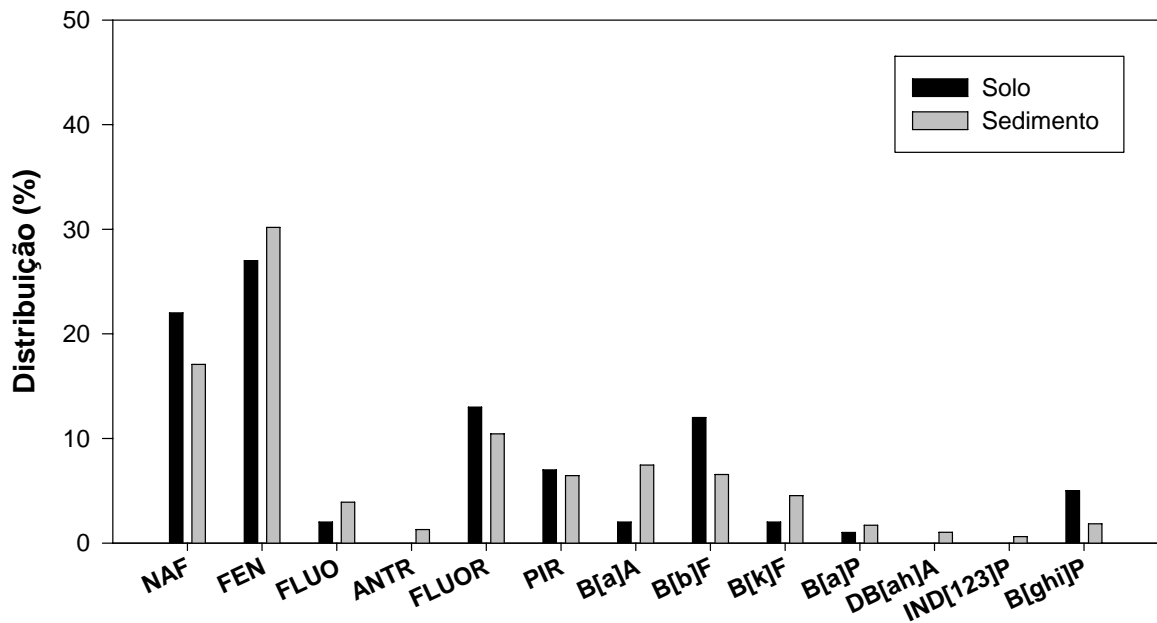


FIGURA 8 – Distribuição de HPAs em solos e sedimentos do Parque Nacional do Itatiaia (PNIT).

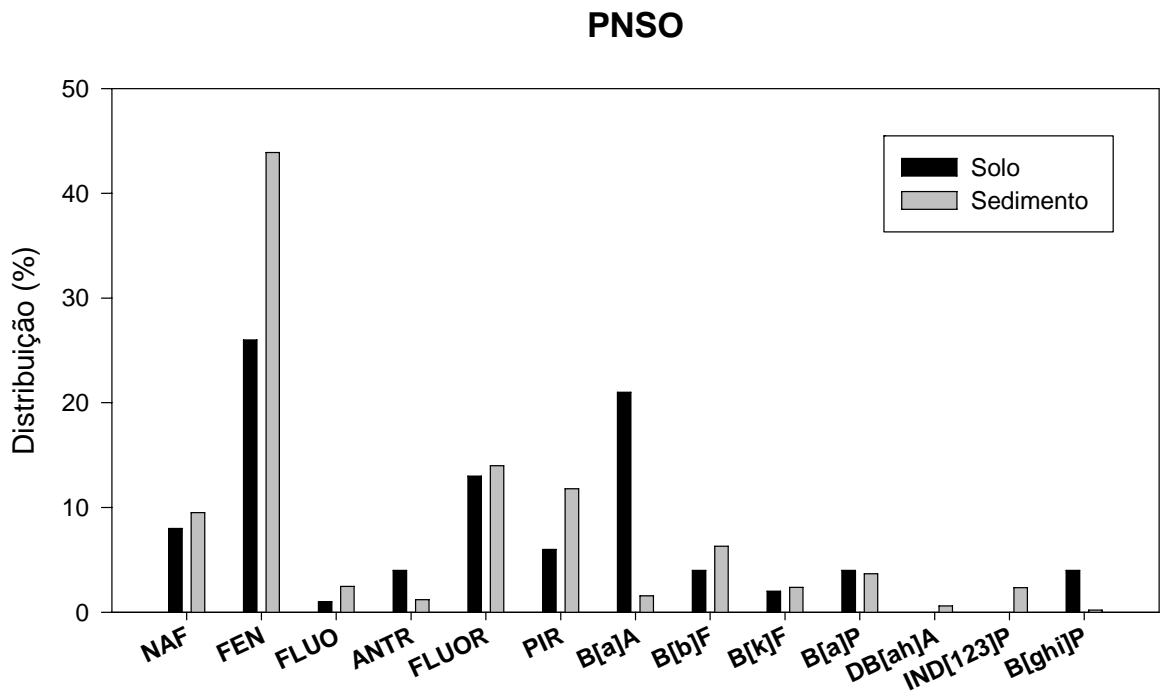


FIGURA 9 – Distribuição de HPAs em solos e sedimentos do Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PNSO).

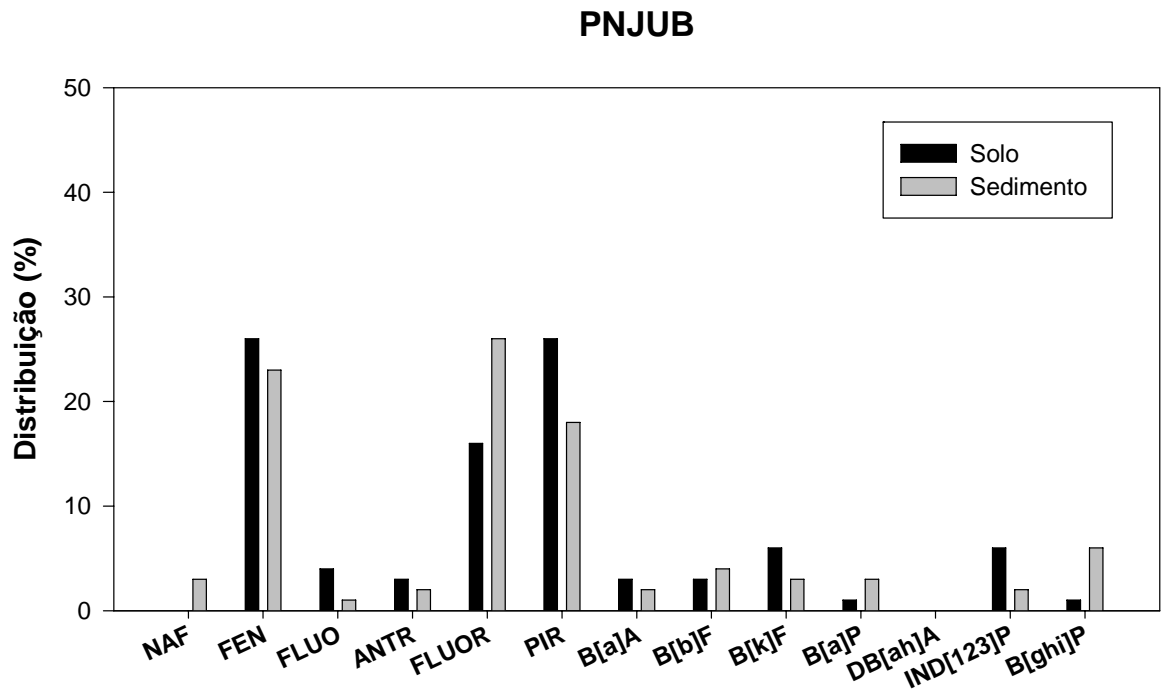


FIGURA 10 – Distribuição de HPAs em solos e sedimentos do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba (PNJUB).

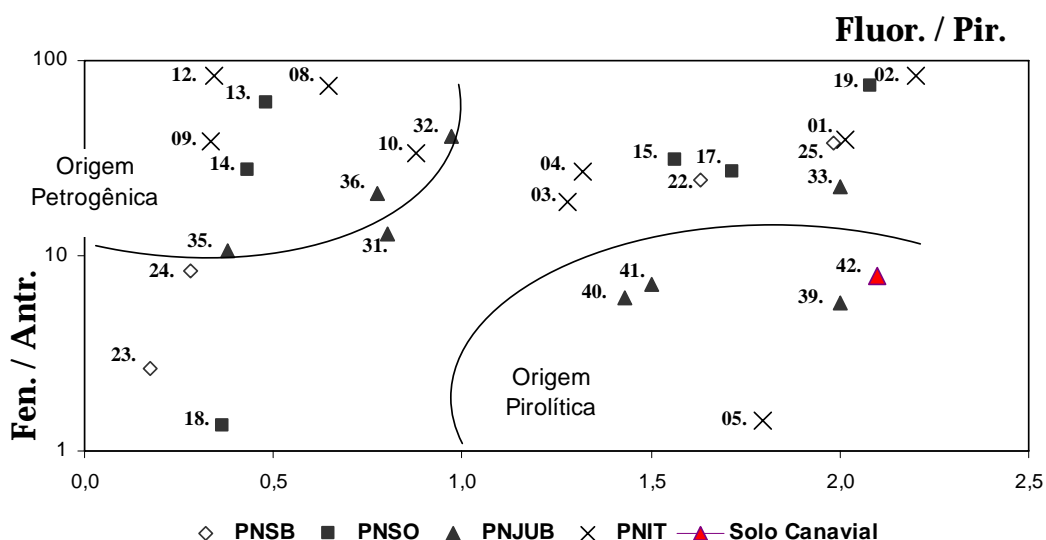
Pereira e colaboradores (2004b), também verificaram a predominância de naftaleno e fenantreno na deposição atmosférica de aerossóis para o PNIT. Os autores remetem esse perfil à queima de combustíveis fósseis como a principal influência de HPAs na região. De acordo com alguns autores (Hoffman *et al.*, 1984; Brito *et al.*, 2005), a predominância de 2 e 3 anéis para o PNSB e o PNIT podem caracterizar fontes de origem petrogênica, enquanto que a para o PNSO e o PNJUB a maior frequência de 3 e 4 anéis possivelmente explique a contribuição tanto de fontes petrogênicas, como pirolítica.

Acredita-se, entretanto que HPAs como naftaleno, fenantreno e perileno sejam importantes indicadores de sínteses naturais desses compostos (Azuma *et al.*, 1996; Wilcke *et al.*, 2000; Krauss *et al.*, 2005). Isso se torna mais evidente em áreas isoladas ou remotas de fontes antropogênicas de contaminação. Chen e colaboradores (1998), demonstraram que o naftaleno é um importante mediador químico na comunicação da espécie de cupim *Coptotermes formosanus* e Wright e colaboradores (2000), verificaram que a presença de naftaleno em cupinzeiros inibe o crescimento do fungo (patógeno aos mesmos) *Metarhizium anisopliae*.

Uma outra possível evidência é a presença constante de fenantreno em todos os Parques Nacionais aqui estudados (com exceção do sedimento do PNIT). O fenantreno pode ser sintetizado a partir de precursores biogênicos como os Alquil fenantrenos, encontrados principalmente em tecidos vegetais (Sims e Overcash, 1983). Wilcke e colaboradores (2003), verificaram uma alta frequência relativa de fenantreno em relação aos demais HPAs, em solos de florestas de Mata Atlântica, que neste trabalho ficam evidenciados para os Parques Nacionais estudados.

## 5.4 – Caracterização de fontes e origens

A fim de estimar as origens de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para cada Parque Nacional, foi plotado um gráfico (figura 11) entre as razões de alguns HPAs como Fenantreno/Antraceno (Fen./Antr.) e Fluoranteno/Pireno (Fluor./Pir.). Existem diferentes estudos sobre razões de HPAs como indicadores de origem (Budzinski *et al.*, 1997; Page *et al.*, 1999; Readman *et al.*, 2002). Para a correta interpretação desses gráficos é importante levar em consideração a estabilidade termodinâmica dos HPAs, assim como, suas características de origem e o comportamento ambiental entre a fonte de emissão e as matrizes alvo; como sedimento, solo e aerossóis (Brito *et al.*, 2005; Mantis *et al.*, 2005).



**FIGURA 11:** Gráfico entre as razões de Fenantreno/Antraceno (Fen./Antr.) e Fluoranteno/Pireno (Fluor./Pir.) para estimativa de origem de HPAs em sedimentos.

Na figura 11, não foi possível identificar claramente a origem de HPAs para todas as amostras analisadas, porém algumas tendências são importantes para caracterizar algumas áreas. No caso do PNJUB, a lagoa de Carapebus reporta influências de origem pirolítica (Fluor./Pir. >1; Fen./Antr <15) para as estações de coleta #39, #40 e #41 (tabela 4), o que neste caso, possivelmente caracterize fontes pontuais de contaminação. Parte da lagoa é margeada por uma extensa plantação de cana e a queima nessa monocultura faz parte do

processo tradicional de cultivo da mesma. Atividades agrícolas como a queima da cana, são caracterizadas como fontes importantes de HPAs de combustão, em sistemas aquáticos através do transporte atmosférico (Azevedo *et al.*, 2002; Gomes e Azevedo, 2003). No PNSO é interessante ressaltar a possível influência das rodovias que cruzam o Parque Nacional, onde amostras próximas à sede (estações #13 e #14) reportam razões de origem petrogênica de contaminação (Fluor./Pir. <1; Fen./Antr >15). O mesmo acontece com o PNIT para amostras próximas as sedes e sub-sedes do parque, como reportados para as estações de coleta #08, #09, #10 e #12. Possivelmente a eventual queima de floresta também influencia as razões de origem pirolítica no parque (estação #05). O PNSB não apresentou nenhuma tendência para origem petrogênica ou pirolítica (#22, #23, #24 e #25). O turismo nos parques também tem de ser considerado, já que essas atividades geram resíduos como os deixados, por exemplo, por fogueiras ou fogareiros. As fontes de HPAs emitidas por essas atividades podem levar a conclusões equivocadas quando o desenho amostral não for bem planejado.

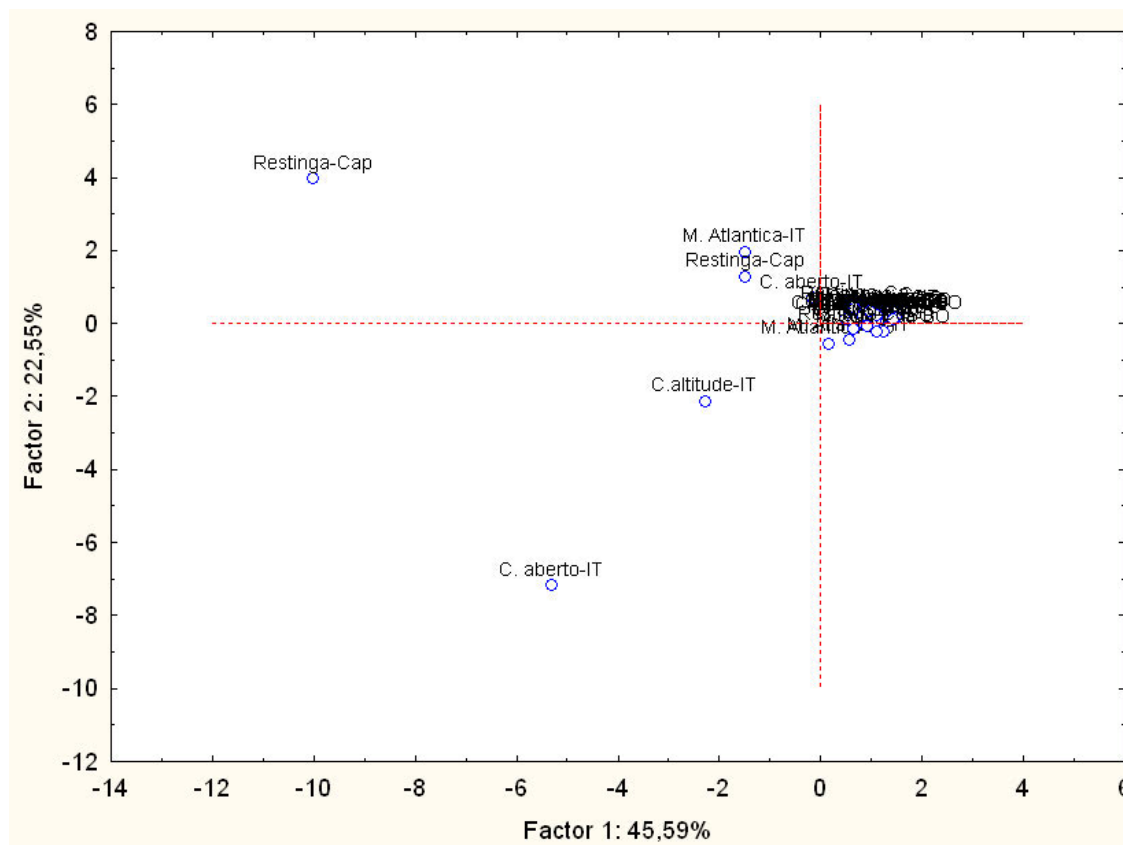
### 5.5 - Ecozonas

Com o intuito de estimar diferenças e similaridades para os HPAs determinados nas ecozonas estudadas (tabela 4), foi realizada uma análise de componentes principais (ACP) em amostras de sedimento. O limite de detecção para cada HPA foi considerado o mínimo valor mensurado, que neste trabalho representou 21% de todos os valores reportados. A fim de reduzir a influência dos níveis de concentração absoluta de cada HPA, os dados foram padronizados: os valores de cada HPA (e.g. naftaleno, fenantreno, pireno) foram divididos pelo seu respectivo maior valor, produzindo dados variando entre o intervalo de 0 a 1. Segundo Shen e colaboradores (2006), esse tipo de transformação evita a indução de



características estatísticas que possam alterar a relação entre as variáveis estudadas, como no caso de padronizações percentuais ou de proporção.

De acordo com a figura 12, a maioria das ecozonas estão em intervalos entre  $0 \pm 2$  para os fatores 1 (22,55 %) e 2 (45,59 %), com exceção para três pontos (Restinga-cap, C.aberto-It). Isso indica que em geral, as ecozonas estudadas não apresentam uma diferenciação clara no perfil para os 13 HPAs analisados no sedimento. Os pontos caracterizados como restinga de Carapebus (Restinga-cap) e campo aberto, Itatiaia (C.aberto-It) estão situados bem acima do intervalo  $0 \pm 2$  para os fatores 1 e 2, o que podem estar caracterizando fontes pontuais de contaminação.



**FIGURA 12:** Análise de Componentes Principais em amostras de sedimento para as Ecozonas aqui estudadas. 'Ecozona-(Parque Nacional respectivo)'

A ausência de diferença entre as ecozonas pode estar relacionada principalmente com as baixas concentrações de HPAs encontradas nos parques. Os pontos que apresentam uma diferenciação um pouco maior se relacionam com amostras onde alguns HPAs tiveram concentrações extremas. Na tabela 10, podemos verificar a mediana e os valores mínimos e máximos (ng.g

As baixas temperaturas associadas a elevadas precipitações dos campos de altitude, podem contribuir para a convergência e deposição de compostos voláteis como o naftaleno (Daly e Wania, 2005). Valores máximos de fenantreno também são encontrados nessas áreas (170,2 ng.g<sup>-1</sup>), entretanto concentrações próximas também são encontradas em áreas de restinga (111,3 ng.g<sup>-1</sup>). Isso pode ser explicado pela influencia de fontes pontuais de contaminação, como a lagoa de Carapebus, lagoa essa margeada pelo cultivo de cana. O mesmo pode ser observado para os valores extremos de fluoranteno (155,9 ng.g<sup>-1</sup>), pireno (103,9 ng.g<sup>-1</sup>), benzo[k]fluoranteno (155,9 ng.g<sup>-1</sup>), benzo[a]pireno (27,7 ng.g<sup>-1</sup>), indeno[1,2,3-cd]pireno (21,5 ng.g<sup>-1</sup>) e benzo[g,h,i]perileno (47,6 ng.g<sup>-1</sup>) também na mesma lagoa. A predominância de fenantreno para todas as ecozonas, pode estar indicando a influência biogênica de origem (Wicke *et al.*, 1999, 2003). É importante ressaltar, que a variabilidade dos dados encontrados, associado ao reduzido número de amostras coletadas para algumas ecozonas, podem dificultar conclusões mais abrangentes dos dados. A elevada variabilidade encontrada nos dados também pode representar eventos pontuais isolados de contaminação, como para os valores encontrados de fluoreno em sedimentos de mata atlântica (1,1-89,6 ng.g<sup>-1</sup>) e para benzo[a]antraceno em sedimentos de campo aberto (<LD- 100,4 ng.g<sup>-1</sup>). Esses eventos isolados de contaminação podem estar associados a atividades como a queima de floresta e campos, assim como com a presença de estradas ou rodovias próximas aos pontos de coleta.

## 6. Conclusões

Os Valores de HPAs (36-372 ng.g<sup>-1</sup> p.s.) de solo e sedimento encontrados no presente estudo podem ser considerados semelhantes às regiões remotas do globo, o que caracteriza a baixa contaminação de HPAs nos Parques Nacionais estudados. Quando comparados em especial com áreas industriais e urbanas, os níveis de HPAs apresentam valores de até 2 a 3 ordens de grandeza inferiores. Níveis extremos de HPAs (576-24.254 ng.g<sup>-1</sup>) foram observados em alguns pontos deste estudo. Estes podem estar relacionados a fontes pontuais de contaminação, influenciados principalmente por atividades humanas próximas ou ao redor dos Parques Nacionais. Com relação aos perfis de HPAs, a importante contribuição de fenantreno em amostras de todos os parques estudados pode caracterizar a influencia de fatores intrínsecos, como a síntese biogênicas de HPAs. O perfil de HPAs aqui reportado (NAF e FEN) foi, em geral, similar a outros biomas brasileiros como Amazônia, Cerrado e Mata Atlântica. Tendências petrogênicas de origem encontradas neste estudo podem ser explicadas pela proximidade de grandes cidades, rodovias e/ou atividades petroquímicas próximo aos Parques Nacionais (PNIT e PNSO). Fatores como a frequência de queimadas de florestas e campos, além de atividades agrícolas também direciona fontes de contaminação nessas áreas (PNJUB e PNIT). Em princípio a composição de HPAs não apresenta uma diferenciação entre as ecozonas aqui estudadas.

## 7. Referências Bibliográficas

1. **Akcha, F.; Izuel, C.; Budzinski, H.; Burgeot, T.; Narbonne, J.F. 2000.** Enzymatic biomarker measurement and study of DNA adduct formation in B[a]P-contaminated mussel, *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*. 49: 269-287.
2. **Azevedo, D.A.; Santos, C.Y.M.; Neto, F.R.A. 2002.** Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campo dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*. 36: 2383-2395.
3. **Azuma, M.; Toyota, Y.A.; Kawato, S. 1996.** Naphtalene – a constituent of *Magnólia* flowers. *Phytochemistry*. 42: 999-1004.
4. **Barra, R.; Popp, P.; Quiroz, R.; Bauer, C.; Cid, H.; Timpling, W.V. 2005.** Persistent toxic substances in soils and waters along na altitudinal gradient in the Laja river basin, central southern Chile. *Chemosphere* 58: 905-915.
5. **Beniston, M. 2000.** Environmental change in mountains and uplands. *Great Britain*. Londres. editores: Bradley, R. S.; Martin, N. R. e Williams, A. J. ISBN: 0-340-70638-4. 171 pp.
6. **Binková, B.; Giguère, Y.; Rössner-Jr, P. Dostál, M.; Srám. R. 2000.** The effect of dibenzo[a,h]pyrene and benzo[a]pyrene on human diploid lung fibroblasts: the induction of DNA adducts, expression of p53 and p21<sup>WAF1</sup> proteins and cell cycle distribution. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*. 471(1-2): 57-70.
7. **Bodnár E.; Klára P.; Hlavay J. 2005.** Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton. *Microchemical Journal*. 79: 221– 230

8. **Brink, N.W.V. 1997.** Directed transport of volatile organochlorine pollutants to polar regions: the effect on the contamination pattern of Antarctic seabirds. *The science of the total environment*. 198: 43-50.
9. **Brito, E.M.S.; Vieira, E.D.R.; Torres, J.P.M.; Malm, O. 2005.** Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, Brazil, *Quimica Nova*, 28(6): 941-942.
10. **Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérard, C.; Garringues, P. 1997.** Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*. 58: 85-97.
11. **Calamari, D.; Bacci, E.; Focardi, S.; Gaggi, C.; Morosini, M.; Vighi, M. 1991.** Role of Plant Biomass in the Global Environmental Partitioning of Chlorinated Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*. 25: 1489-1495.
12. **Catallo, W.J.; Schlenker, M.; Gambrell, R.P.; Shane, B.S. 1995.** Toxic chemicals and trace metals from urban and rural Louisiana lakes: recent historical profiles and toxicological significance. *Environmental Science and Technology*. 29: 1436-1445.
13. **Chasin, A.A.M.; Nascimento, E.S; Ribeiro-neto, L.M.; Siqueira, M.E.P.B.; Andraus, M.H.; Salvadori, M.C.; Fernícola, N.A.G.; Gorni, R.; Salcedo, S. 1998.** Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. *Revista Brasileira de toxicologia*. 11(1): 1-6.
14. **Cereceda-Balic, F.; Kleist, E.; Prast, H.; Schlimper, H.; Engel, H.; Gunther K. 2002.** Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere*. 49: 331–340.
15. **Chen, J.; Henderson, G.; Grimm, C.C.; Lloyd, S.W.; Laine, R.A. 1998.** Termites formigate their nest with naphthalene. *Nature*. 392: 558.

16. **Colombo, J.C.; C. Bilos; M.R. Lenicov, D.; Colautti, P.; Landoni, C.; Brochu. 2000.** Detritivorous fish contamination in the Río de la Plata estuary: a critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*. 57: 1139-1150.
17. **Cranwell, P.A.; Koul, V.K. 1989.** Sedimentary record of Polycyclic Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons in the Windermere catchment. *Water research*. 23: 275-283.
18. **Daisy, H.B.; Strobel, G.A.; Castillo, U.; Ezra, D.; Sears, J.; Weaver, D.K.; Runyon, J.B. 2002.** Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodor vitigenus*, a novel endophytic fungus. *Microbiology*, 148: 3737–3741
19. **Daly, G.L.; Wania, F. 2005.** Organic Contaminants in Mountains, *Environmental Science and Technology*. 39(2): 385-398.
20. **Douben, P.E.T. 2003.** PAHs: An Ecotoxicological perspective. Inglaterra. editores: Weeks, J.M.; O'Hare, S.; Rattner, B.A. *John Wiley & Sons, Ltda.* ISBN 0-471-56024-3. 389 pp.
21. **EPA 1987.** Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
22. **Fernández, P.; Vilanova, R.M.; Grimalt, J.O. 1999.** Sediment fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science and Technology*. 33: 3716-3722.
23. **Furlong, E.T.; Cessar, L.R.; Hites, R.A. 1987.** Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in acid sensitive lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51: 2965-2975.
24. **Garban, B.; Blanchoud, H.; Motalay-Massei, A.; Chevreuil, M.; Ollivon, D. 2002.** Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*. 36: 5395-5403.

25. **Gomes, A.O.; Azevedo, D.A. 2003.** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campo dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal Brazillian Chemistry Society*. 14(3): 358-368.
26. **Grimalt, J.O.; Borghini, F.; Hernandez, J.C.S-; Barra, R.; Garcia, C. J., T.; Focardi, S. 2004.** Temperature dependence of the distribution of organochlorine compounds in the mosses of the Ande mountains. *Environmental Science and Technology*. 38: 5386-5392.
27. **Hafner, W. D.; Carlson, D.L.; R. A. Hites. 2005.** Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations. *Environmental Science and Technology*. 39(19): 7374 -7379.
28. **Hall, M.; Forrester, L.M.; Parker, D.K.; Grover, P.L.; Wolf, C.R. 1989.** Relative contribution of various forms of cytochrome P450 to the metabolism of benzo[a]pyrene by human liver microsomes. *Carcinogenesis*. 10: 1815-1821.
29. **Hoffman, E.J.; Mills, G.L.; Latimer, J.S.; Quinn, J.G. 1984.** Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 18: 580–586.
30. **Hwang, S.; Cutright, T.J. 2002.** Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere*. 47: 891-899.
31. **INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) 2002.** Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. 31 pp.
32. **Japenga, J.; Wagenaar, W.J.; Smedes, F.; Salomons W. 1987.** A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; application in two European estuarine sediment studies. *Environmental Technology Letters*. 8: 9-20.



33. **Japenga, J.; Wagenaar, W.J.; Salomons, W.; Lacerda, L.D.; Patchineelam, S.R.; Leitão-Filho, C.M. 1988.** Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 75: 249-259.
34. **Kelly, B.C.; Gobas F.A.P.C. 2003.** An Arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* .37: 2966-2974.
35. **Klaassen, C.D. 1996.** Casarett & Doull's. Toxicology – the basic science of poisons. Estados Unidos da América. editores: Curtis D. Klaassen, Mary O. Amdur e John Doull. 5ª edição. ISBN 0-07-105476-6. 1051 pp.
36. **Krauss, M.; Wilcke, W.; Christopher, M.; Adelmar, G. B.; Marcos, V.B.G.; Wulf, A. 2005.** Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*. 135: 143–154.
37. **Latimer, J.S.; Zheng, J. 2003.** The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. *John Wiley & Sons, Ltd.* ISBN: 0-471-56024-3. 9-33. 389 pp.
38. **Leite, F. 1996.** Validação em análise química. *Editores Átomo*, Campinas-SP. 124 pp.
39. **Macdonald, R.; Mackay, D.; Hickie, B. 2002.** Contamination amplification in the environment. *Environmental science & technology*. (A): 457-462
40. **Maliszewska-Kordybach, B. 1996.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*. 11: 121-127.
41. **Mantis, J.; Chaloulakou, A.; Samara, C. 2005.** PM10-bound polycyclic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59: 593-604.

42. **Motelay-Massei, A.; Harner, T.; Shoeib, M.; Diamond, M.; Stern, G.; Rosenberg, B. 2005.** Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistence organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology*. 39: 5763-5773.
43. **Meyer, P.A.; Ishiwatari, R. 1993.** Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*. 20: 867-900.
44. **Myers, N.; Mittermeier, R.A.; Mittermeier, C.G.; Fonseca, G.A.B.; Kent, J. 2000.** Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature*. 403: 853-858.
45. **Neff, J.M. 1979.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects. Applied Science Publishers, London.
46. **Neff, J.M. 1984.** Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 319:132-136.
47. **Netto, A.D.P.; Dias, J.C.M.; Arbilla, G.; Oliveira, L.F.; Barek, J. 2000.** Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica, *Química Nova*. 23(6): 765-773.
48. **Nizzeto, L.; Cassani, C.; Di Guardo, A. 2006.** Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 63(1):75-83.
49. **Page, D.S.; Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Bence, A.E.; Burns, W.A.; Mankiewicz, P.J. 1999.** Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution bulletin*. 38: 247-266.

50. **Pastor, A.; Vásquez, E.; Ciscar, R.; Guardia, M. 1997.** Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Analytica Chimica Acta*. 344: 241-249.
51. **Pereira, M.S., Heitmann, D., Meire, R.O., Silva, L. S., Malm, O., Torres, J.P.M., Pimentel, L.C., Reifenhäuser, W., Körner, W. 2004a.** PCB and PAH in atmospheric deposition and biomonitors in Volta Redonda, RJ State - Part I: Environmental levels. (Atmospheric pollution) 67-69. *4th International Symposium on Geochemistry of Tropical Countries, Búzios, Brazil*.
52. **Pereira, M.S., Heitmann, D., Meire, R.O., Silva, L. S., Malm, O., Torres, J.P.M., Pimentel, L.C., Reifenhäuser, W., Körner, W. 2004b.** PCB and PAH in atmospheric deposition and biomonitors in Volta Redonda, RJ State - Part II: Congener patterns and source recognition. (Atmospheric pollution) 70-71. *4th International Symposium on Geochemistry of Tropical Countries, Búzios, Brazil*.
53. **Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B.; Miguel, A.H. 2002.** Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*. 4: 558-561.
54. **Pozo, K.; Harner, T.; Shoeib, M.; Urrutia, R.; Barra, R.; Parra, O.; Focardi, S. 2004.** Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science and Technology*. 38: 6529-6537.
55. **Quiroz, R.; Popp, P.; Urrutia, R.; Bauter, C.; Araneda, A.; Treutler, H.C.; Barra, R. 2005.** PAH fluxes in the Laja lake on south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Science of the Total Environment*. 349(1-3): 150-160.

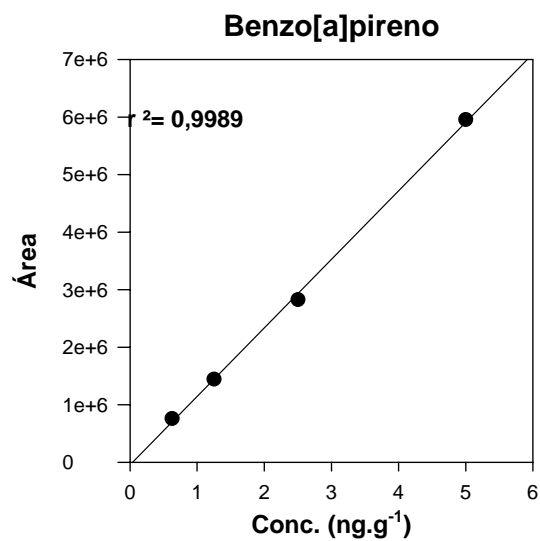
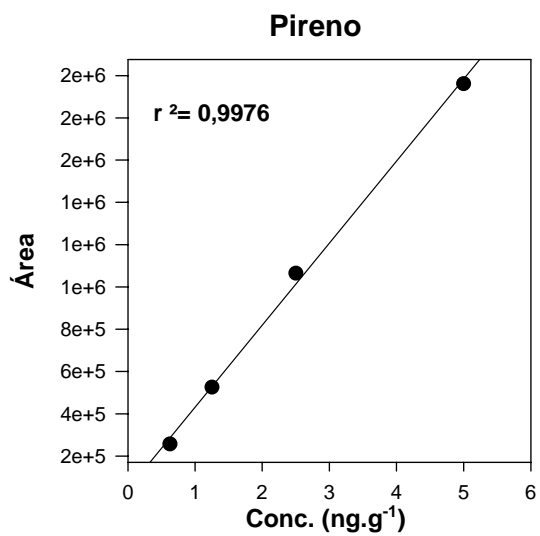
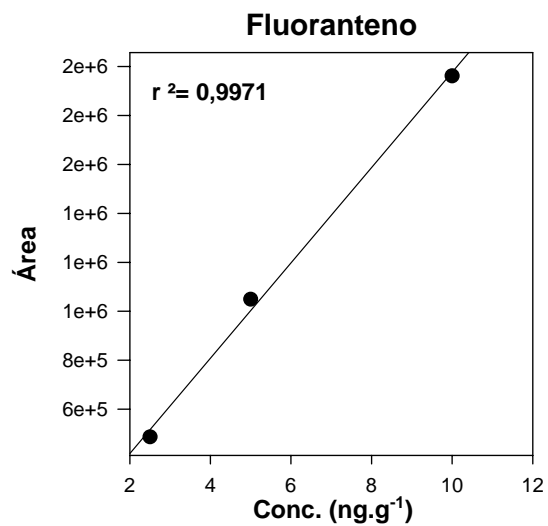
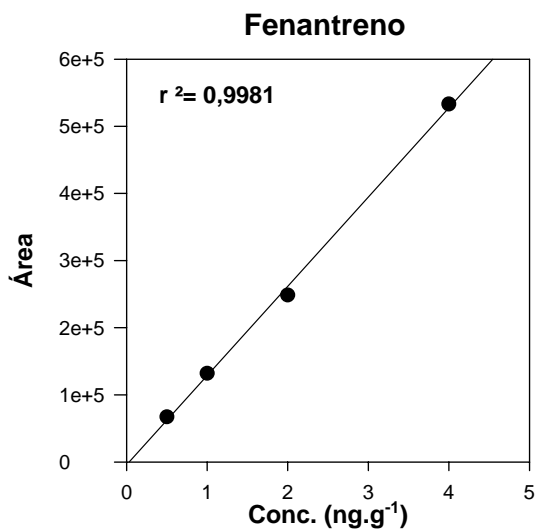
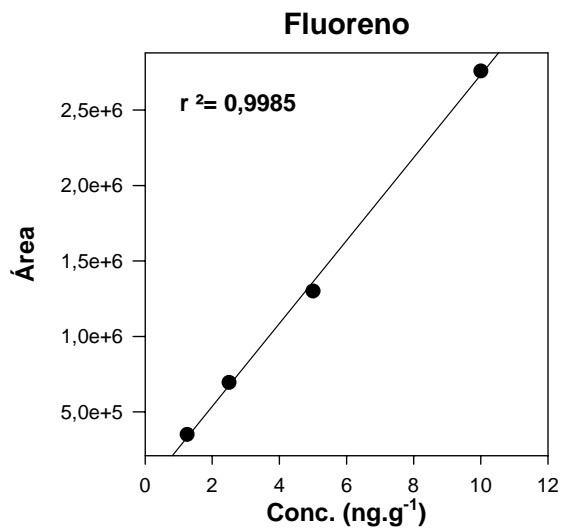
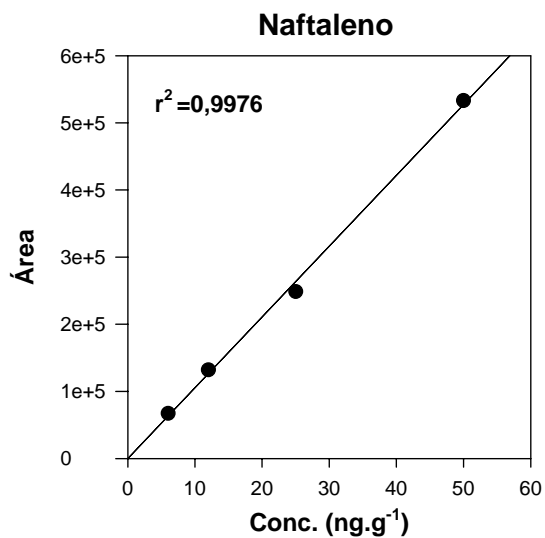
56. **Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.P.; Catinni, C.; Mee, L.D. 2002.** Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 44: 48-62.
57. **Rose, N.L.; Rippey, B. 2002.** The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environmental pollution*. 117: 121-132.
58. **Scarano, F.R.; Duarte, H.M.; Ribeiro, K.T.; Rodrigues, P.J.F.P.; Barcellos, E.M.B.; Franco, A.C.; Brulfert, J.; Deléens, E.; Lüttge, U. 2001.** Four sites with contrasting environmental stress in southeastern Brazil: relations of species, life form diversity, and geographical distribution to ecophysiological parameters. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 136: 345-364.
59. **Scarano, F.R. 2002.** Structure, function and floristic relationships of plant communities in stressful habitats marginal to the Brazilian Atlantic rainforest. *Annals of Botany*. 90: 517-524.
60. **Shen, L.; Wania, F.; Lei, Y.D.; Teixeira, C.; Muir, D.C.G.; Xiao, H. 2006.** Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North America atmosphere. *Environmental Pollution*. In Press.
61. **Silliman J.E.; Meyers P.A.; Eadie, B.J. 1998.** Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry*. 29: 1737-1744.
62. **Simcik, M.; Eisenreich, S.; Golden, K.; Liu, S.; Lipiatou, E.; Swackhamer, D.; 1996.** Atmospheric loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environmental Science and Technology*. 30: 3039-3046.
63. **Sisino, C.L.S.; Netto, A.D.P.; Rego, E.C.P.; Lima, G.S. 2003.** Hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do

- risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. *Caderno de Saúde Pública*. 19(2): 671-676.
64. **Sims, R.C.; Overcash, M.R. 1983.** Fate of polynuclear aromatic compounds in soil plant systems. *Residue Reviews*. 88: 1-68.
65. **Steinhauer, MS; Boehm, PD. 1992.** The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbon Inputs. *Marine Environmental Research*. 33(4): 223-253.
66. **Tan, Y. L.; Heit, M. 1981.** Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45: 2267-2279.
67. **Thomson, B.; Muller, P. 1989.** Approaches to the estimation of cancer risk from ingested PAH. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 12: 249-260.
68. **Torres, J.P.M.; Malm, O.; Vieira, D.R.V.; Japenga, J.; Koopmans, G. 1999.** Organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbon determination in sediments from tropical rivers in Brazil. *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*. 51(1): 54-59.
69. **Torres, J.P.M.; Malm, O.; Vieira, E.D.R.; Japenga, J.; Koopmans, G.F. 2002.** Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil, *Caderno de Saúde Pública*. 18(2): 477-488.
70. **UNEP - United Nations Environmental Programme, 2003.** *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report*. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland, 207 pp.

71. **Walkeman, S.; Achaffner, C.; Giger, G. 1980.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in recent lake sediments: II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44: 415-429.
72. **Wania, F.; Mackay, D. 1993.** Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*. 22: 10–18.
73. **Wania, F.; Mackay, D. 1995.** Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *The science of the total environment*. 160/161: 25-38.
74. **Warren, N.; Allan, I.J.; Carter, J.E.; House, W.A.; Parker, A. 2003.** Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments – a review. *Applied Geochemistry*. 18: 159-194.
75. **Warshawsky, D. 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*. 107: 317-319.
76. **Wasserman, J.C.; Figueiredo, A.M.G.; Pellegatti, F.; Silva-Filho, E.V. 2001.** Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 72 (2): 129-146.
77. **WHO 1983.** Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data, 32. *International Agency for Research on Cancer, World Health Organization*. 477 pp.
78. **Wilcke, W.; Lilienfein, J.; Lima, S.D.C.; Zech, W. 1999.** Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 162: 539-548.
79. **Wilcke, W.; Amelung, W.; Martius, C.; Garcia, M.V.B.; Zech, W. 2000.** Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonia forest. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 163: 27-30.

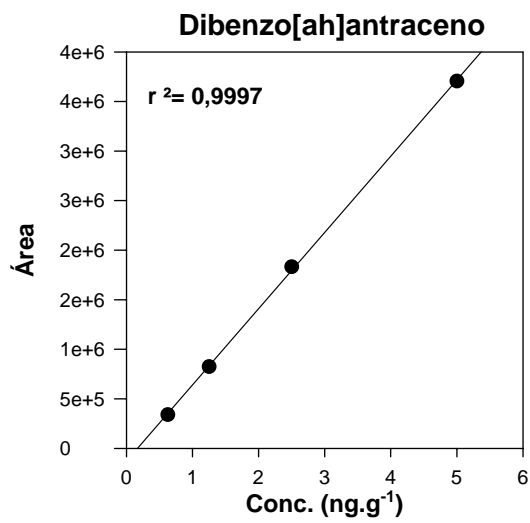
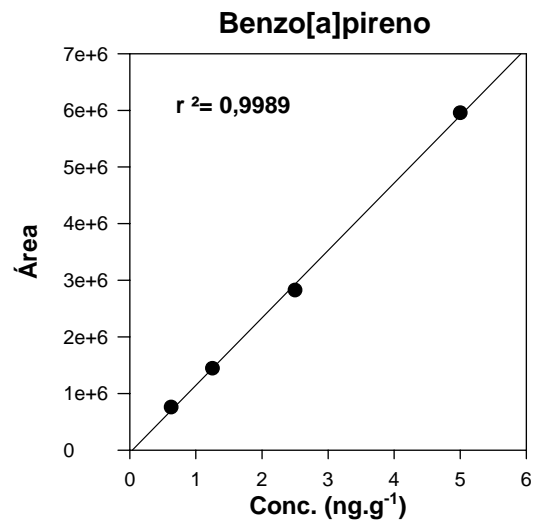
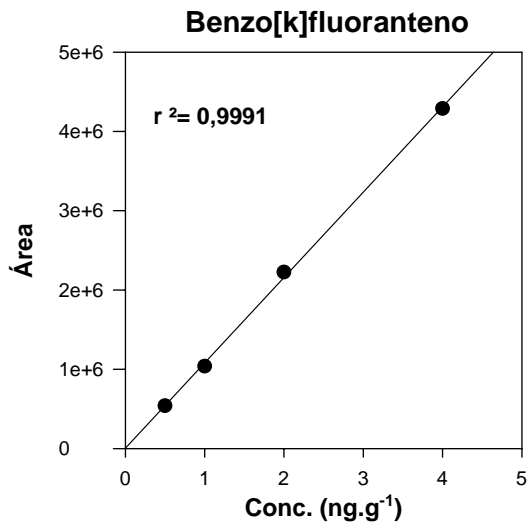
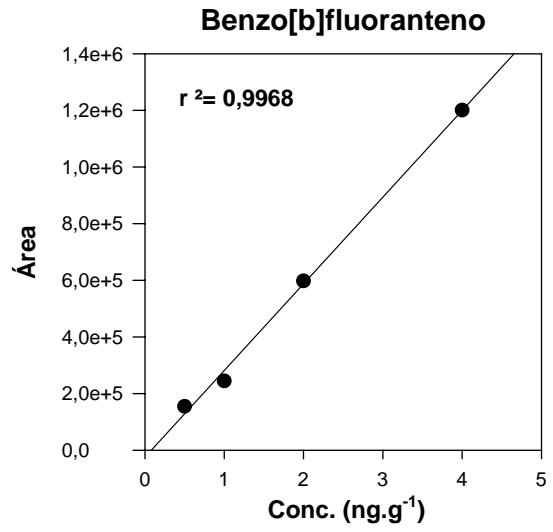
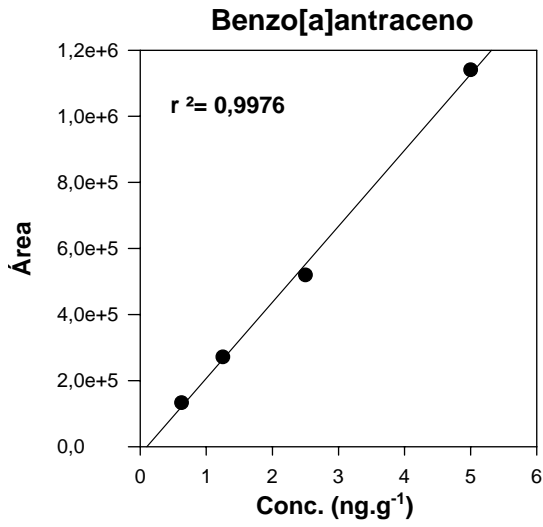
80. **Wilcke, W.; Amelung, W. 2000.** Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Science Society of America Journal*. 64, 2140-2148.
81. **Wilcke, W.; Amelung, W.; Krauss, M.; Martius, C.; Bandeira, A.; Garcia, M. 2003.**

ANEXO - Curva de Calibração: Área do pico x Conc. ng.g<sup>-1</sup> (CLAE-FL)

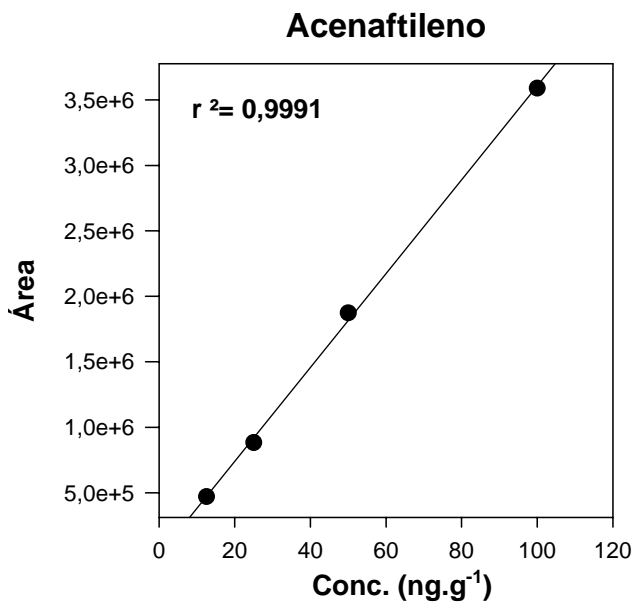
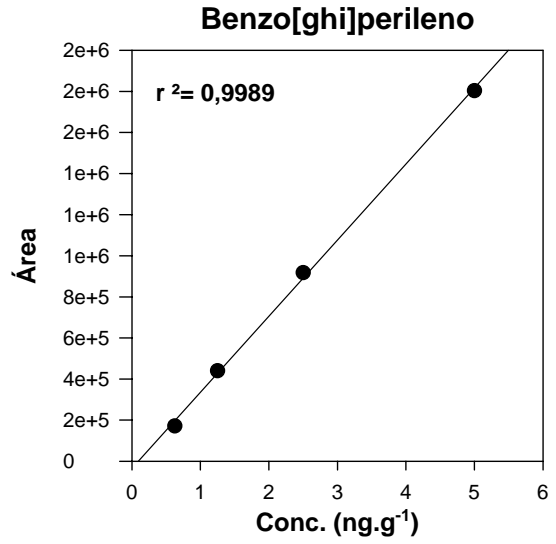
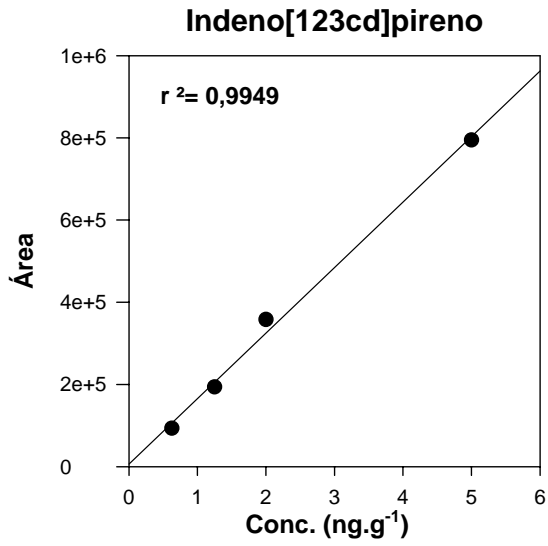




## ANEXO



## ANEXO



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)