

Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudeste brasileiro

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) Assessment in Protected Areas From Southeast Brazil

Rodrigo Ornellas Meire¹; Antônio Azeredo²; Marcia de Souza Pereira³; João Paulo Machado Torres⁴

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e suas possíveis origens em áreas de proteção permanente do Sudeste brasileiro. Amostras de sedimentos e solos foram coletadas em quatro parques nacionais: Itatiaia (PNIT), Serra da Bocaina (PNSB), Serra dos Órgãos (Parnaso) e Jurubatiba (PNJUB). Os parques nacionais estudados compreendem florestas de Mata Atlântica, campos de altitudes e ambientes de restinga, localizados entre os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. No geral, os níveis ambientais de HPAs foram similares com outras áreas consideradas remotas do globo (34,6-146,6 ng.g⁻¹). Os maiores níveis do total de HPAs encontrados podem estar associados a fontes pontuais de contaminação. O perfil de HPAs para o PNSB e PNIT apresentaram uma predominância para compostos com dois a três anéis aromáticos, enquanto para o Parnaso e PNJUB apresentaram perfis de compostos com três a quatro anéis. A predominância de fenantreno na maioria das amostras indica a influência de síntese biológica. Amostras com padrões de origem petrogênica encontradas neste estudo estão associadas à proximidade de áreas urbanas, rodovias e/ou atividades industriais próximas. A redução de florestas por queimadas e práticas agrícolas podem estar direcionando os padrões pirolíticos encontrados (p.ex. PNIT e PNJUB).

Abstract

The aim of this work was to assess the levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the environment and its sources in protected areas of southeastern Brazil. Samples of sediments and soils were collected at four National Parks: Itatiaia (PNIT), Serra da Bocaina (PNSB), Serra dos Órgãos (PNSO) and Jurubatiba (PNJUB). The National Parks studied comprises Mata Atlântica rainforests, altitudinal fields and 'restinga' environments located at Rio de Janeiro, Minas Gerais and São Paulo states. In general, the environmental levels of PAHs in soils and sediments were similar to other remote areas around the globe (34.6-146.6 ng.g⁻¹). The highest levels of total PAHs could be associated to a point source contamination. At PNSB and PNIT the PAH profiles were richer in 2 and 3 aromatics rings compounds, whereas at PNSO and PNJUB profiles were exhibited with 3 and 4 rings compounds. The phenantrene predominance in most samples indicates the influence of biogenic synthesis. These samples with a petrogenic pattern found in this study are associated to the vicinity of major urban areas, highway traffic and/or industrial activities. Forests fires slash and burn agricultural practices found may drive the results towards a pyrolytic pattern (i.e. PNIT and PNJUB).

¹ Biólogo; M.sc.; Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2- Veterinário; M.sc.; Universidade Estadual de Feira de Santana; 3-

□
romeire@biof.ufrj.br ou jptorres@biof.ufrj.br



Introdução

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos persistentes formados por dois ou mais anéis polinucleados fusionados entre si, organizados sob as formas linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000). HPAs são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais, já que alguns desses contaminantes estão descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (WHO, 1983). As propriedades carcinogênicas e mutagênicas dessas substâncias conferem a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países do mundo (WHO, 1983; EPA, 1987).

HPAs tem a sua origem na combustão incompleta da matéria orgânica, influenciada principalmente por fatores como temperatura e pressão. Desse modo, incêndios florestais e de campos, assim como a queima de combustível fóssil, seriam as principais fontes de HPAs no meio ambiente. Porém, as maiores emissões de HPAs provêm de processos industriais ligados à produção de aço e de alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito e por resíduos sólidos industriais. Atividades petroquímicas como o processo e o refino na produção de óleo diesel e petróleo também elevam os níveis de HPAs no ambiente (PAGE et al., 1999; YUNKER et al., 2002; SISINNO et al., 2003).

A translocação de HPAs no ambiente se dá principalmente sob via atmosférica de transporte associado ao material particulado fino, o que permite 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, por exemplo, são processos importantes na distribuição de HPAs no ambiente. Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos (p.ex. octanol) e água. Isso nos permite prever processos cumulativos em compartimentos, como sedimentos e solos (ricos em matéria orgânica adsorvida), assim como na bioacumulação em determinados organismos aquáticos, como no caso de invertebrados marinhos (NEFF, 1984).

Diferentes estudos vêm demonstrando a presença humana com relação aos 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, assim como Japenga e colaboradores (1988) num estudo pioneiro de poluentes orgânicos, persistentes na costa brasileira, também atribuíram a presença de HPAs em sedimento com atividades urbanas e industriais próximas. Alguns HPAs entretanto podem ser produzidos por processos biológicos de síntese. Acredita-se que a síntese biogênica de HPAs por microorganismos, plantas e animais seja uma fonte considerável, principalmente em áreas remotas, longe da presença humana (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).

Recentemente, áreas de montanha vêm recebendo maior interesse dos pesquisadores tanto em relação ao estudo de contaminantes orgânicos (p.ex. PCBs, pesticidas organoclorados e HPAs), quanto ao transporte e deposição, pois essas regiões recebem uma considerável influência

deposicional por material atmosférico de origem alóctone (FERNÁNDEZ, et al. 1999), que as tornam áreas consideradas sentinelas da qualidade atmosférica. Daly e Wania (2005), numa revisão recente de contaminantes orgânicos em áreas de montanha concluem que “correntes atmosféricas diurnas associadas a baixas temperaturas e a 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”. Nos trópicos, a taxa de precipitação parece ser um fator importante na deposição de contaminantes orgânicos em áreas de montanha, contudo, poucos estudos em regiões tropicais e subtropicais, principalmente no Hemisfério Sul, dificultam um melhor entendimento do trânsito global dessas substâncias.

Este trabalho consiste na avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) quanto à persistência e à distribuição em amostras de solo e sedimento em quatro áreas de proteção permanente situadas em áreas costeiras e montanhosas entre os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo, a fim de caracterizar as possíveis fontes de contaminação por essas substâncias.

Área de estudo

Os parques nacionais estudados compreendem regiões de Mata Atlântica, campos de altitude e ambientes de restinga (Figura 1), abrangendo os estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. Esses ecossistemas são considerados prioritários em ações conservacionistas, tendo em vista a elevada biodiversidade e o endemismo de espécies. (MYERS et al., 2000; SCARANO, 2002).



Figura 1: Áreas de estudo (fonte: site - www.brasildasaguas.com.br)

As áreas de estudo na Mata Atlântica situam-se entre a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira, tendo como interesse as nascentes dos principais afluentes do Rio Paraíba do Sul (sistema rio Paraíba do Sul-Guandu), fonte insubstituível de água para o abastecimento do Grande rio (mais de 12 milhões de pessoas). Os parques nacionais: Serra da Bocaina (PNSB), Itatiaia (PNIT) e Serra dos Órgãos (Parnaso), apresentam juntos mais de 100.000 hectares de florestas de Mata Atlântica de encosta, atingindo altitudes acima dos 2.700 metros. Localizado ao norte do estado do Rio de Janeiro (abrangendo os municípios de Macaé, Carapebus e Quissamã), o Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba (PNJUB) compreende um complexo sistema de lagoas costeiras com mais de 14.000 hectares de regiões de restinga. Situada sobre a planície quaternária do norte fluminense, a região de Jurubatiba é considerada uma das poucas áreas preservadas de restinga.

Materiais e métodos

Amostragem

As coletas foram realizadas entre os meses de junho e 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 três a quatro subamostras 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 1 estão representados os pontos de coleta para cada parque nacional.

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 papel alumínio e identificados para o transporte. 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 secadas em estufa por aproximadamente 35°C, durante 48 horas, e armazenadas em recipientes de vidro para futuras análises.

Teor de matéria orgânica

Foram pesados 0,5 grama de amostras de solo e sedimento e levadas para a mufla a 450°C, por 48 horas. O teor de matéria orgânica foi mensurado gravimetricamente, sendo o resultado expresso em porcentagem do peso inicial da amostra.

Análise de HPAs

As análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solo e sedimento baseiam-se em técnicas cromatográficas de separação. Para cada bateria de amostras, feita uma análise em branco, na qual acompanhou todas as etapas do experimento.

Neste estudo foram pesadas, entre quatro a seis gramas de peso seco (p.s.), amostras de solo e sedimento. Cada amostra foi extraída adicionando-se uma mistura de solventes orgânicos com polaridades intermediárias (n-hexano/acetona, 3 x 20 minutos), utilizando banho quente de ultra-som (~90°C). Para cada amostra foi também adicionado 1 ml de isooctano. Após cada lavagem as amostras foram centrifugadas (1.800 rpm) por 15 minutos e posteriormente concentradas a 1ml.

O extrato adquirido foi purificado em uma coluna cromatográfica aberta, empacotada com 7 gramas de agente dessulfurizante (JAPENGA et al., 1987, adaptado por TORRES et al., 1999). Primeiramente, a coluna foi ativada pela eluição de 15 ml de n-hexano. A coluna foi eluída posteriormente com 20 ml de n-hexano. Por fim, o eluato purificado foi recolhido e concentrado a 1ml.

Após a purificação, o extrato foi transferido novamente para uma coluna cromatográfica aberta, empacotada com 3 gramas de sílica gel

previamente limpa com n-hexano. Duas eluições foram realizadas: a primeira foi eluída com 7 ml de n-hexano e posteriormente descartada. Esse procedimento tem o objetivo de retirar qualquer outro contaminante orgânico que possa atrapalhar a identificação futura de hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos. Na segunda, foi usado 35 ml de n-hexano/éter (9:1 v/v) para cada amostra. Ao fim da eluição, as amostras foram concentradas em evaporador rotatório até a secura e solubilizados em 0,5 ml de acetonitrila.

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⁻¹. O detector foi programado em nove (-) dados não adquiridos 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) e benzo[ghi]perileno (B[ghi]P).

TABELA 1: 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).

Parques nacionais	Pontos de coleta	Latitude	Longitude	Altitude (m)	T. água (°C)	M.O.(%)	Matriz
1	Itatiaia	22 25'45"S	44 37'10"W	1.100	15	1,2	Sedimento
2	Rio Campo Belo (Maromba)	22 27'07"S	44 36'48"W	827	15	0,3	Sedimento
3	Rio Tapera (afluente C.B.)	22 27'16"S	44 36'25"W	813	-	1,8	Sedimento
4	Brejo da Lapa (meio)	22 21'30"S	44 44'13"W	2.136	13,7	0,7	Sedimento
5	Brejo da Lapa (margem)	22 21'30"S	44 44'13"W	2.136	13,7	0,4	Sedimento
6	Geladeira turfa (afluente Campo Belo)	22 22'38"S	44 41'35"W	2.421	11	2,3	Sedimento
7	Geladeira (turfa exposta)	22 22'38"S	44 41'35"W	2.421	-	3,2	Solo
8	Ponte (afluente Campo Belo)	22 22'47"S	44 41'19"W	2.415	11,2	0,9	Sedimento
9	Rio Campo Belo (Alagado)	22 22'52"S	44 41'10"W	2.422	10,9	0,7	Sedimento
10	Rio Campo Belo (abrigo rebouças-barragem)	22 23'06"S	44 40'16"W	2.413	11,4	1,1	Sedimento
11	Rio Campo Belo (abrigo rebouças-lama seca)	22 23'06"S	44 40'16"W	2.413	-	1,8	Solo
12	Mauá (cachoeirinha)	22 17'44"S	44 36'49"W	1.800	16,2	1,5	Sedimento
13	Serra dos Órgãos	22 27'15"S	43 00'34"W	903	17	0,8	Sedimento
14	Serra dos Órgãos	22 27'28"S	43 01'21"W	1.886	15,5	0,7	Sedimento
15	Serra dos Órgãos	22 27'33"S	43 02'23"W	2.036	14	0,7	Sedimento
16	Serra dos Órgãos	22 27'55"S	43 02'25"W	2.100	-	2,4	Solo
17	Serra dos Órgãos	22 27'34"S	43 01'40"W	2.062	15,2	3,1	Sedimento
18	Serra dos Órgãos	22 27'34"S	43 01'40"W	2.062	15,2	0,9	Sedimento
19	Serra dos Órgãos	22 27'06" S	43 00'02" W	1892	16,3	0,4	Sedimento
20	Serra dos Órgãos	22 29'16" S	43 59'59" W	-	18,4	0,3	Sedimento
21	Serra dos Órgãos	22 29'16" S	43 59'59" W	-	-	0,3	Solo
22	Serra da Bocaina	22 44'32" S	44 42'44" W	1532	13,8	0,6	Sedimento
23	Serra da Bocaina	22 44'12" S	44 42'44" W	1574	14,4	0,4	Sedimento
24	Serra da Bocaina	22 44'39" S	44 40'57" W	1564	13,8	0,3	Sedimento
25	Serra da Bocaina	22 47'46" S	44 42'31" W	1520	12,3	0,8	Sedimento
26	Serra da Bocaina	-	-	-	-	0,4	Solo
27	Serra da Bocaina	22 44'32" S	44 42'44" W	1532	-	0,6	Solo
28	Serra da Bocaina	22 44'12" S	44 42'44" W	1574	-	1,0	Solo
29	Serra da Bocaina	22 47'46" S	44 42'31" W	1520	-	0,6	Solo
30	Serra da Bocaina	22 45'50" S	44 41'52" W	1524	-	1,9	Solo
31	R. de Jurubatiba	22 17'59" S	41 04'24" W	Nível do Mar	22,3	-	Sedimento
32	R. de Jurubatiba	22 17'59" S	41 04'24" W	Nível do Mar	22,3	1,5	Sedimento
33	R. de Jurubatiba	22 17'59" S	41 04'24" W	Nível do Mar	22,3	2,0	Sedimento
34	R. de Jurubatiba	22 17'55" S	41 41'45" W	Nível do Mar	-	-	Solo
35	R. de Jurubatiba	-	-	Nível do Mar	23	0,8	Sedimento
36	R. de Jurubatiba	-	-	Nível do Mar	23	9,7	Sedimento
37	R. de Jurubatiba	22 17'59" S	42 04'24" W	Nível do Mar	-	1,8	Solo
38	R. de Jurubatiba	22 19'36" S	41 35'53" W	Nível do Mar	-	2,2	Solo
39	R. de Jurubatiba	22 19'36" S	41 35'53" W	Nível do Mar	23,1	1,3	Sedimento
40	R. de Jurubatiba	22 19'36" S	41 35'53" W	Nível do Mar	24	1,5	Sedimento
41	R. de Jurubatiba	22 19'36" S	41 35'53" W	Nível do Mar	24	1,0	Sedimento
42	R. de Jurubatiba	-	-	Nível do Mar	-	2,3	Solo

(-) dado não adquirido

Quantificação

Utilizou-se o software Borwin 1.2 para a integração dos cromatogramas e o 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.

Qualidade analítica

Para avaliar a qualidade analítica do método, parâmetros como precisão e exatidão foram testados em amostras de sedimento marinho (IAEA-417) como material de referência. Valores médios de precisão (3,8%) e exatidão (87,2 %) reportados neste estudo foram considerados aceitáveis para a análise quantitativa de HPAs, (www.fws.gov/chemistry/acf_qaqc.html)

Resultados e discussão

Matéria orgânica

Os valores de matéria orgânica (% peso/peso) encontrados para os quatro parques nacionais em amostras de sedimento estão dispostos entre 0,3 e 9,7 (Tabela 1). Matrizes como sedimentos são consideradas ricas 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, podem estar representando boas condições de material orgânico preservado (FERNÁNDEZ et al., 1999).

Parques nacionais (níveis ambientais)

Na tabela 2 estão dispostos os valores de mediana e 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 ng.g⁻¹), seguido do PNIT (108,3 ng.g⁻¹), Paranaso (64,1 ng.g⁻¹) e PNSB (53,7 ng.g⁻¹). Os mais elevados valores de solo foram reportados para PNSO (146,6 ng.g⁻¹), seguidos do PNIT (48,9 ng.g⁻¹), PNSB (38,6 ng.g⁻¹) e do PNJUB (34,6 ng.g⁻¹).

Os valores extremos de HPA total encontrados neste estudo para o PNIT e o PNJUB (24.253,7 ng.g⁻¹ p.s. e 576,4 ng.g⁻¹ p.s., respectivamente) estão possivelmente relacionados a contaminações localizadas onde a influência de

fontes próximas podem ser caracterizadas. No PNIT o ponto de coleta é caracterizado pela proximidade de abrigos para pesquisadores e turistas, enquanto para o PNJUB o ponto de coleta remete à lagoa de Carapebus, situada na região fronteira do parque, possivelmente mais sujeita às 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 à proximidade de fontes locais de contaminação. Barra e colaboradores (2005) também verificaram tendências semelhantes de contaminação para solos coletados em montanhas andinas, próximas a instalações industriais.

Quando comparamos os resultados do nosso estudo com a literatura internacional, verificamos que os valores encontrados de HPAs são considerados baixos remetendo a regiões remotas do globo (CATALLO et al., 1995; FERNÁNDEZ et al., 1999; QUIROZ et al., 2005). Comparados a áreas urbanas e/ou industriais, os níveis de HPAs nos parques são inferiores em até duas ordens de grandeza (CRANWELL e KOUL, 1989; SIMCIK et al., 1996). Torres e colaboradores (2002) reportaram concentrações de até 40.000 ng.g⁻¹ p.s. de HPA total em sedimento do rio Paraíba do Sul, situado próximo às áreas de elevada atividade industrial. Para as amostras de solo, às concentrações de HPAs (34,6-146,6 ng.g⁻¹ 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⁻¹ p.s. a 600 ng.g⁻¹ p.s. e solos altamente contaminados por HPAs acima de 1.000 ng.g⁻¹ p.s.

Perfil de HPAs

Nas figuras 2 e 3 observamos os perfis dos HPAs encontrados em solo e sedimento 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 sedimento, PNSB e PNIT, apresentaram predominância de HPAs com dois e três anéis aromáticos. NAF (48 e 19%) e FEN (25 e 30%) foram os mais elevados para o PNSB e PNIT respectivamente. HPAs com três a quatro anéis foram mais representativos para o Paranaso e PNJUB, em que FEN (27%) e FLUOR (14%) foram verificados para o Paranaso, e FLUOR (26%) e FEN (23%) reportados para o PNJUB. O perfil de HPAs para solos foi similar ao sedimento, com exceção do B[a]A para o Paranaso. A complexa mistura de

HPAs no ambiente e a relativa baixa concentração, podem estar dificultando a identificação de possíveis fontes desses contaminantes nos parques.

A presença de poluentes mais voláteis (NAF e FEN) para o PNSB e o PNIT pode ser explicada pela alta capacidade de dispersão, sob condições meteorológicas favoráveis como ventos diurnos de montanha, altas taxas de precipitação e baixas temperaturas anuais (BENISTON, 2000; DALY e WANIA, 2005). 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 podem modificar os padrões de HPAs encontrados (WILCKE et al., 2003). Características 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).

TABELA 2 Concentração de HPAs (ng.g⁻¹ peso seco) em amostras de solo e sedimento para os quatro parques nacionais estudados. Os valores se referem à mediana, máximo e mínimo.

	PNIT		PNSB		PNSO		PNJUB	
	n=10	n=2	n=5	n=4	n=7	n=2	n=8	n=4
	sedimento	solo	sedimento	solo	sedimento	solo	sedimento	solo
Naftaleno	15,9 (5,8-155,7)	10,9 (5,8-16,0)	8,2 (0,3-48,1)	10,2 (4,3-15,7)	4,7 (2,1-10,6)	13,0 (10,2-15,7)	9,1 (2,2-26,5)	<LD (<LD-9,3)
Fenantreno	28,5 (3,5-3.257,8)	13,6 (3,5-23,8)	9,3 (3,5-33,8)	10,9 (1,1-26,8)	25,7 (1,1-35,8)	39,5 (21,9-57,2)	28,1 (8,0-111,3)	11,4 (3,2-41,4)
Fluoreno	1,7 (0,9-48,6)	1,3 (0,6-2,1)	2,6 (0,1-4,41)	2,1 (0,8-3,8)	1,6 (0,3-2,0)	2,5 (1,0-3,9)	3,0 (1,2-5,9)	1,3 (<LD-3,9)
Acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Antraceno	0,8 (0,3-172,8)	0,5 (0,3-0,7)	0,8 (0,1-13,0)	1,2 (0,7-12,9)	0,8 (0,3-1,3)	7,3 (0,8-13,8)	1,2 (0,53-15,5)	1,4 (0,7-5,3)
Fluoranteno	17,1 (1,3-5.763,0)	6,8 (1,3-12,3)	1,4 (0,9-6,56)	5,0 (1,4-9,1)	7,2 (2,1-14,6)	19,5 (14,5-24,4)	16,4 (3,0-155,9)	6,4 (3,1-40,3)
Pireno	10,2 (0,6-4.501,7)	3,5 (0,6-6,4)	4,0 (0,5-5,6)	3,6 (<LD-6,2)	5,8 (1,1-13,6)	10,0 (9,7-10,2)	16,8 (1,3-103,9)	11,9 (4,0-19,2)
Benzo[a]antraceno	4,3 (0,2-2.566,3)	1,1 (0,2-2,0)	0,3 (<LD-1,55)	0,6 (0,4-0,8)	0,9 (0,7-2,5)	31,3 (<LD-62,7)	1,6 (0,5-17,4)	1,4 (<LD-11,4)
Benzo[b]fluoranteno	10,9 (1,4-2.366,0)	6,2 (1,4-11,1)	0,7 (0,2-1,7)	1,8 (0,2-2,3)	3,1 (1,7-6,8)	6,1 (3,2-9,0)	2,9 (0,6-27,1)	1,2 (0,4-6,7)
Benzo[k]fluoranteno	2,9 (0,1-1.466,4)	1,3 (0,1-2,4)	0,3 (<LD-1,3)	0,9 (<LD-1,3)	0,9 (0,7-2,5)	4,0 (3,7-4,3)	2,9 (1,3-14,1)	2,4 (1,4-3,3)
Benzo[a]pireno	0,9 (0,1-2.603,0)	0,8 (0,1-1,6)	<LD	0,2 (<LD-0,4)	1,4 (0,8-5,2)	6,5 (4,6-8,3)	1,1 (0,1-27,7)	0,5 (<LD-3,0)
Dibenzo[a,h]antraceno	1,4 (1,1-11,3)	0,2 (<LD-0,4)	<LD	<LD	0,7 (0,4-1,0)	0,7 (0,3-1,1)	1,2 (0,6-2,1)	<LD
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	1,0 (0,6-9,7)	<LD	<LD	<LD	4,6 (2,7-6,6)	0,3 (<LD-0,6)	2,4 (0,3-21,5)	0,7 (<LD-1,7)
Benzo[g,h,i]Perileno	2,2 (0,12-1.508,4)	2,6 (<LD-5,1)	<LD	0,8 (<LD-1,5)	<LD	6,0 (<LD-11,9)	<LD	2,6 (<LD-42,2)
HPA total	108,3 (13,9-24.253,7)	48,9 (13,9-84,0)	53,7 (8,9-68,8)	38,6 (21,8-65,5)	64,1 (33,8-91,0)	146,6 (137,5-155,7)	112,8 (47,2-576,4)	34,6 (26,7-187,6)

<LD- Abaixo do limite de detecção

<LD- Abaixo do limite de detecção 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).

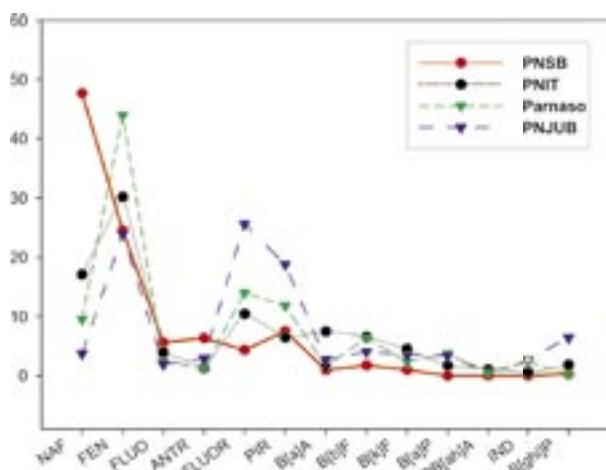


Figura 2: Perfil de HPAs em sedimentos superficiais nos quatro parques nacionais estudados

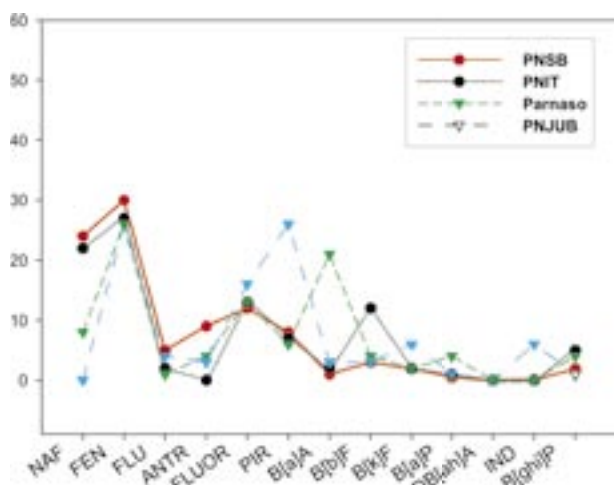


Figura 3: Perfil de HPAs em solos superficiais nos quatro parques nacionais estudados

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), predominância de dois e três anéis para o PNSB e o PNIT podem caracterizar fontes de origem petrogênica, enquanto que para o Parnaso e o PNJUB a maior frequência de três e quatro anéis possivelmente explique a contribuição tanto de

fontes petrogênicas, como pirolíticas. 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 claro em áreas isoladas ou remotas de fontes antropogênicas de contaminação. Fontes biológicas podem estar relacionadas principalmente com a síntese de metabólitos secundários, agindo como uma estratégia de defesa contra a herbivoria e ações parasitoides.

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 *Magnolia* (AZUMA et al., 1996) e em fungos endofíticos como na espécie *Muscodor 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). Wilcke e colaboradores (2003), observaram alta frequência relativa de fenantreno em relação aos demais HPAs em solos de florestas de Mata Atlântica. O fenantreno pode ser sintetizado a partir de precursores biogênicos como os alquil-fenantrenos, encontrados principalmente em tecidos vegetais (SIMS e OVERCASH, 1983). Para os parques nacionais estudados neste trabalho a predominância do fenantreno para florestas de Mata Atlântica, campos de altitude e restingas também foram observados.

Caracterização de fontes de HPAs

A fim de estimar as origens de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para cada parque nacional, foi plotado um gráfico (Figura 4) entre as razões de alguns HPAs como fenantreno/antraceno (fen./antr.) e fluoranteno/pireno (fluor./pir.). Existem diferentes estudos sobre razões de HPAs não alquilados 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 comportamento ambiental entre a fonte de emissão e as matrizes-alvo, como sedimento, solo e aerossóis (BRITO et al., 2005; MANTIS et al., 2005).

Na figura 4, 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 1), 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. Atividades agrícolas como a queima da cana são caracterizadas como fontes importantes de HPAs em sistemas aquáticos, principalmente por deposição atmosférica (AZEVEDO et al., 2002; GOMES e AZEVEDO, 2003).

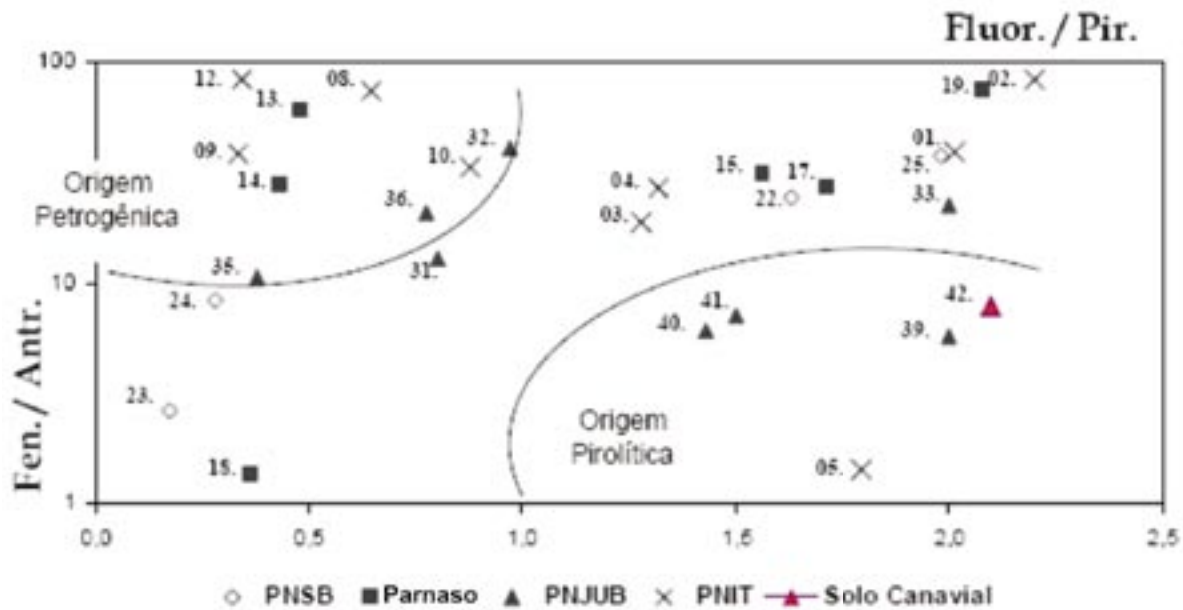


Figura 4: Gráfico entre as razões de fenantreno/antraceno (fen./antr.) e fluoranteno/pireno (fluor./pir.) para estimativa de origem de HPAs em sedimentos. #42 ("solo canavial") foi usado neste gráfico como padrão de origem pirolítica.

No Parnaso é interessante ressaltar a possível influência do tráfego automotor nas razões de origem petrogênica de contaminação (fluor./pir. <1; fen./antr >15) em amostras próximas à sede do parque (estações #13 e #14). Isso porque a principal rodovia que liga às cidades do Rio de Janeiro e de Teresópolis (BR-116) cruza o parque nacional entre os municípios de Guapimirim e Teresópolis. O mesmo acontece com o PNIT para amostras próximas às sedes e subsedes do parque, como os 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.

Conclusão

Os valores de HPAs (36-372 ng.g⁻¹ p.s.) de solo e sedimento encontrados neste estudo são 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 dois a três ordens de grandeza inferiores. Níveis extremos de HPAs (576-24.254 ng.g⁻¹) foram observados em alguns pontos deste estudo. Esses 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 parece caracterizar a influência de fatores intrínsecos, como a síntese biogênica 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 Parnaso). Fatores como a frequência de queimadas de florestas e campos, além de atividades agrícolas, também direcionam fontes de contaminação nessas áreas (PNJUB e PNIT).

Agradecimentos

Esse trabalho foi fomentado pelo Grant nº.: 1 D43 TW00640 (Fogarty - NIH) e Capes. Agradecimento especial ao Ibama e à equipe que pertence aos parques envolvidos.

Referências bibliográficas

- AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M.; NETO, F. R. A. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campo dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2383-2395, 2002.
- AZUMA, M.; TOYOTA, Y. A.; KAWATO, S. Naphtalene – a constituent of Magnólia flowers. **Phytochemistry**, v. 42, p. 999-1004, 1996.
- BARRA, R.; POPP, P.; QUIROZ, R.; BAUER, C.; CID, H.; TUMPLING, W. V. Persistent toxic substances in soils and waters along na altitudinal gradient in the Laja river basin, central southern Chile. **Chemosphere**, v. 58, p. 905-915, 2005.
- BENISTON, M. BRADLEY, R. S.; MARTIN, N. R.; WILLIAMS, A. J. (Ed.). **Environmental change in mountains and uplands**. Londres: Great Britain, 2000. 171 p.
- BRITO, E. M. S.; VIEIRA, E. D. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do sul-Guandu river system, Rio de Janeiro, **Quimica Nova**, v. 28, n. 6, p. 941-942, 2005.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRINGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocatbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85-97, 1997.
- CATALLO, W. J.; SCHLENKER, M.; GAMBRELL, R. P.; SHANE, B. S. Toxic chemicals and trace metals from urban and rural Louisiana lakes: recent historical profiles and toxicological significance. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1436-1445, 1995.
- CHEN, J.; HENDERSON, G.; GRIMM, C. C.; LLOYD, S. W.; LAINE, R. A. Termites formigate their nest with naphthalene. **Nature**, v. 392, p. 558, 1998.
- CRANWELL, P. A.; KOUL, V. K. Sedimentary record of Polycyclic Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons in the Windermere catchment. **Water Research**, v. 23, p. 275-283, 1989.
- DAISY, H. B.; STROBEL, G. A.; CASTILLO, U.; EZRA, D.; SEARS, J.; WEAVER, D. K.; RUNYON, J. B. Naphthalene, an insect repellent, is producedby Muscodor vitigenus, a novel endophytic fungus. **Microbiology**, v. 148, p. 3737-3741, 2002.
- DALY, G. L.; WANIA, F. Organic Contaminants in Mountains. **Environmental Science and Tecnology**, v. 39, n. 2, p. 385-398, 2005.
- EPA .**Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001**. Washington, DC.: US Environmental Protection Agency, 1987.
- FERNÁNDEZ, P.; VILANOVA, R. M.; GRIMALT, J. O. Sediment fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. **Environmental. Science and Technology**, v. 33, p. 3716-3722, 1999.
- GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTALAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5395-5403, 2002.
-

- GOMES, A. O.; AZEVEDO, D. A. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campo dos Goytacazes, RJ, Brazil. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 3, p. 358-368, 2003.
- HAFNER, W. D.; CARLSON, D. L.; HITES, R. A. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 19, p. 7374 -7379, 2005.
- HOFFMAN, E. J.; MILLS, G. L.; LATIMER, J. S.; QUINN, J. G. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 580-586, 1984.
- JAPENGA, J.; WAGENAAR, W. J.; SMEDES, F.; SALOMONS, W. 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**, v. 8, p. 9-20, 1987.
- KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V. B. G.; WULF, A. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, v. 135, p. 143-154, 2005.
- MANTIS, J.; CHALOULAKOU, A.; SAMARA, C. PM10-bound polycyclic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. **Chemosphere**, v. 59, p. 593-604, 2005.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 121-127, 1996.
- MOTELAY-MASSEI, A.; HARNER, T.; SHOEIB, M.; DIAMOND, M.; STERN, G.; ROSENBERG, B. 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**, v. 39, p. 5763-5773, 2005.
- MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; FONSECA, G. A. B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v. 403, p. 853-858, 2000.
- NEFF, J. M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 319, p. 132-136, 1984.
- NETTO, A. D. P.; DIAS, J. C. M.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L. F.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: uma revisão metodológica, **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.
- PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENICE, A. E.; BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 247-266, 1999.
- PEREIRA, M. S.; HEITMANN, D.; MEIRE, R. O.; SILVA, L. S.; MALM, O.; TORRES, J. P. M.; PIMENTEL, L. C.; REIFENHÄUSER, W.; KÖRNER, W. PCB and PAH in atmospheric deposition and biomonitors in Volta Redonda, RJ State - Part I: Environmental levels. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GEOCHEMISTRY OF TROPICAL COUNTRIES, 4., Búzios, Rio de Janeiro, 2004(a). p. 67-69.
- PEREIRA, M. S.; HEITMANN, D.; MEIRE, R. O.; SILVA, L. S.; MALM, O.; TORRES, J. P. M.; PIMENTEL, L. C.; REIFENHÄUSER, W.; KÖRNER, W. PCB and PAH in atmospheric deposition and biomonitors in Volta Redonda, RJ State - Part II: Congener patterns and source recognition. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GEOCHEMISTRY OF TROPICAL COUNTRIES, 4., Búzios, Rio de Janeiro, 2004(b). p. 70-71.
- QUIROZ, R.; POPP, P.; URRUTIA, R.; BAUTER, C.; ARANEDA, A.; TREUTLER, H. C.; BARRA, R. 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**, v. 349, n. 1/3, p. 150-160, 2005.
- READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48-62, 2002.
- ROSE, N. L.; RIPPEY, B. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. **Environmental Pollution**, v. 117, p. 121-132, 2002.
-

SCARANO, F. R. Structure, function and floristic relationships of plant communities in stressful habitats marginal to the Brazilian Atlantic rainforest. **Annals of Botany**, v. 90, p. 517-524, 2002.

SIMCIK, M.; EISENREICH, S.; GOLDEN, K.; LIU, S.; LIPIATOU, E.; SWACKHAMER, D. Atmospheric loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 3039-3046, 1996.

SIMS, R. C.; OVERCASH, M. R. Fate of polynuclear aromatic compounds in soil plant systems. **Residue Reviews**, v. 88, p. 1-68, 1983.

SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. 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**, v. 19, n. 2, p. 671-676, 2003.

TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, D. R. V.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. Organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbon determination in sediments from tropical rivers in Brazil. *Ciência e Cultura Journal of the Brazillian Association for the Advancement of Science*, v. 51, n. 1, p. 54-59, 1999.

TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 18, n. 2, p. 477-488, 2002.

WANIA, F.; MACKAY, D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. **Ambio**, v. 22, p. 10-18, 1993.

WHO. **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. 1983. 477 p.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S. D. C.; ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 162, p. 539-548, 1999.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; MARTIUS, C.; GARCIA, M.V.B.; ZECH, W. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonia forest. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 163, p. 27-30, 2000.

WILCKE, W.; AMELUNG, W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climate sequence in North America. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 2140-2148, 2000.
