

Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos estuarinos

Distribution of aliphatic and polycyclic aromatics hydrocarbons in estuary sediments

Alinne Mizukawa¹, Mauricius Marques dos Santos², Alessandra Honjo Ide² e Júlio César Rodrigues de Azevedo³

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, PR, Brasil.

alimizu@gmail.com

²Universidade Tecnológica do Paraná, Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental, Curitiba, PR, Brasil.

mauricius_mds@hotmail.com, alessandrahide@hotmail.com

³Universidade Tecnológica do Paraná, Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental, Curitiba, PR, Brasil.

jcrazevedo@utfpr.edu.br

Recebido: 23/01/15 - Revisado: 16/03/15 - Aceito: 29/06/15

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos hidrofóbicos que tendem a se acumular no sedimento. A USEPA inclui esses contaminantes como controle prioritário devido ao seu potencial tóxico e carcinogênico. Os *n*-alcanos constituem o grupo de hidrocarbonetos alifáticos que ocorrem naturalmente no meio ambiente, porém em altas concentrações são indicativos de poluição antrópica. Através de relações, a identificação de fontes desses contaminantes é possível, se tornando ferramentas úteis na gestão e monitoramento de ambientes aquáticos. Neste trabalho, foram avaliadas a composição e a distribuição de *n*-alcanos e HPAs em dois estuários de grande importância ambiental e econômica da costa brasileira. Foram coletadas 18 amostras de sedimentos, em 6 pontos, em três campanhas amostrais nos estuários de Paranaguá e Guaraqueçaba, Paraná. Os hidrocarbonetos foram extraídos, utilizando o método de ultrassom, separados em coluna cromatográfica de sílica e analisados por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chama. As concentrações totais de *n*-alcanos variaram entre 1,60 a 9,12 μgg^{-1} e a de HPAs totais entre 0,07 a 1,07 μgg^{-1} de sedimento seco. O uso de relações de diagnóstico permitiu atribuir às fontes pirogênicas a principal fonte de HPAs no meio em questão. Já para os *n*-alcanos, as relações indicaram matéria orgânica de origem biogênica terrestre e, em alguns casos, devido à presença de *n*-C19, *n*-alcanos de origem biogênica de organismos marinhos.

Palavras Chave: HPAs. *N*-alcanos. Sedimentos. Estuário. Baía de Paranaguá. Baía de Guaraqueçaba.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAH) are hydrophobic compounds that tend to accumulate in sediment. The USEPA includes these contaminants on their list of priority pollutants due to their potential toxicity and carcinogenic effects. The *n*-alkenes are a group of aliphatic hydrocarbons that can come from natural sources, but at high concentrations can indicate anthropic pollution. These contaminants can be identified by ratios, a useful tool for managing and monitoring aquatic environments. In this study, the composition and distribution of PAH and *n*-alkenes were evaluated in two ecologically and economically significant estuaries on the coast of Brazil. Eighteen sediment samples were collected at six sites in three sampling campaigns in Paranaguá and Guaraqueçaba estuaries. The contaminants were extracted using an ultrasound method, separated by silica column and analyzed by gas chromatography tandem flame ionization. Results showed that the total *n*-alkene concentrations ranged from 1.60 to 9.12 μgg^{-1} and the total PAH concentrations ranged from 0.07 to 1.07 μgg^{-1} . The use of diagnostic ratios indicates pyrogenic sources of PAH. For *n*-alkenes, the ratios indicate biogenic sources of organic matter, and in some cases, biogenic sources from marine organisms due to a high concentration of *n*-C19.

Keywords: PAH. *N*-alkenes. Sediments. Estuary. Paranaguá bay. Guaraqueçaba bay.

INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são o grupo de compostos orgânicos lipofílicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados ou fundidos. São contaminantes persistentes e caracterizados pela alta toxicidade, elevada estabilidade no ambiente e grande resistência à degradação microbiana (HARRIS et al., 2011; YANCHESHNEH et al., 2014). Por sua alta lipofilicidade, tendem a ser adsorvidos na superfície de partículas em suspensão e depositados no sedimento (GUO et al., 2011). Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis aromáticos) têm toxicidade aguda significativa. Os HPAs de quatro a seis anéis aromáticos apresentam potencialidades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (GUO et al., 2011; MAIOLI et al., 2011; KUCUKSEZGIN et al., 2012; LIU et al., 2012; WANG et al., 2013). Considerando seu potencial risco à saúde humana, 16 HPAs são classificados como poluentes orgânicos de controle prioritário pela agência de proteção ambiental norte americana (USEPA).

Os HPAs podem ser introduzidos no meio ambiente através de fontes naturais, como deposição atmosférica, diagêneses de percursores naturais e biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos (WANG et al., 2006; CRANE et al., 2014; BOITSOV et al., 2013). Em regiões urbanizadas e industrializadas, a maioria dos HPAs são de origem antrópica: combustão de combustíveis fósseis, queima de carvão e madeira, processos industriais, escoamento superficial e deposição atmosférica (MOS-TERT et al., 2010; PENG et al., 2011; RAJPUT et al., 2011). Outra contribuição de caráter antrópico é o derramamento de petróleo e seus derivados diretamente ao meio ambiente (LIU et al., 2009; DA SILVA; BÍCEGO, 2010; KUCUKSEZGIN; et al., 2012).

Yunker e colaboradores (2002) apresentaram uma forma de distinção de fontes de contaminação de HPAs através de relações de diagnósticos de HPAs isômeros que permitem distinguir fontes relacionadas ao petróleo ou à combustão. Recentemente, a utilização de razões de HPAs isômeros tem sido amplamente utilizada em estudos de contaminação em sedimentos marinhos (IBBOTSON; IBHADON, 2010; PIETZSCH et al., 2010; MAIOLI et al., 2011; WANG et al., 2011; YUNKER et al., 2011; DENG et al., 2013; HE et al., 2014; SOLIMAN et al., 2014; YANCHESHMEH et al., 2014).

Outro grupo de hidrocarbonetos são os n-alcenos. Os n-alcenos constituem grupo de hidrocarbonetos alifáticos que possuem cadeia carbônica aberta e não ramificada. São compostos hidrofóbicos e, assim como os HPAs, tendem a se acumular em sedimentos por serem poucos susceptíveis à degradação (SEKI et al., 2010). Como fontes biogênicas desses compostos estão algas, fitoplâncton, zooplâncton, macrófitas aquáticas e plantas vascularizadas (GOGOU et al., 2000; MAIOLI et al., 2010; HARRIS et al., 2011; LIU et al., 2012). Já as fontes antrópicas estão associadas ao transporte, armazenamento, processamento e queima de combustíveis fósseis (NISHIGIMA et al., 2001). Estudos de n-alcenos foram utilizados para avaliar a contribuição natural de hidrocarbonetos em ambientes marinhos (IBBOTSON; IBHADON, 2010; DEYME et al., 2011; GUO et al., 2011; LIMA et al., 2012; DENG et al., 2013; RUSHDI et

al., 2013; KANZARI et al., 2014; MANDALAKIS et al., 2014), pois a distribuição molecular desses compostos pode indicar diferentes origens.

Os objetivos desse trabalho foram avaliar os níveis de contaminação de HPAs e n-alcenos em sedimentos marinhos do litoral do Paraná (Brasil) em dois estuários de importância comercial e ambiental, bem como verificar a utilização de relações de diagnósticos para distinguir as principais fontes de origem desses hidrocarbonetos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudos

O sistema estuarino de Paranaguá, inserido ao norte da planície litorânea do estado do Paraná, é o terceiro mais importante ambiente da costa brasileira (MATINS et al., 2010). Sua importância econômica está relacionada principalmente ao porto de Paranaguá que é considerado o principal exportador de grãos do país. Também agrega terminal petrolífero e atividades industriais, predominando indústrias de papel, óleos vegetais, recepção e processamento de fertilizantes, pescado e abatedouro de aves (PARANÁ, 2010). O estuário está inserido em Área de Proteção Ambiental (APA) e tem importante função ecológica devido a sua diversidade de ambientes, tais como ilhas, manguezais, restinga e rios. Apesar de sua importância econômica e ecológica, o estuário de Paranaguá encontra-se sob pressão antrópica. Este apresenta população de 140.450 habitantes (IBGE, 2010). A atividade industrial e o tráfego intenso de embarcações também acarretam risco de contaminação ao meio. Como exemplo pode-se citar o acidente do navio Vicuña em 2004 que explodiu por falha de descarregamento de combustível e derramou milhões de litros de metanol e combustível na baía.

O estuário de Guaraqueçaba está inserido na baía das Laranjeiras, na APA Guaraqueçaba. Esta foi criada pelo Decreto nº90.883/85. Consiste principalmente de ecossistema de Mata Atlântica, uma das últimas florestas tropicais atlânticas preservadas da América do Sul. Mesmo sofrendo menos pressão antrópica que o sistema estuarino de Paranaguá, o estuário de Guaraqueçaba está propenso à degradação ambiental, principalmente, por suas atividades econômicas que englobam agricultura, pesca e turismo (NOERNBERG et al., 2008) e a proximidade da baía de Paranaguá.

Amostragem

Amostras de sedimento superficial foram coletadas em 6 pontos do litoral do Paraná, sendo 4 no estuário de Paranaguá e 2 de Guaraqueçaba (Figura 1 e Tabela 1). As coletas foram realizadas em junho/2010, dezembro/2010 e março/2011.

O primeiro ponto de amostragem, P1 (Figura 1), localiza-se no canal da Cotinga, inserido na Baía de Paranaguá, e possui 20 km de extensão (BARBOZA et al., 2013). Este canal recebe água dos rios Maciel, Correias, Itiberê e Anhaia, sendo o último considerado fortemente contaminado pelos efluentes domésticos gerados na cidade de Paranaguá (MARTINS et al., 2010).

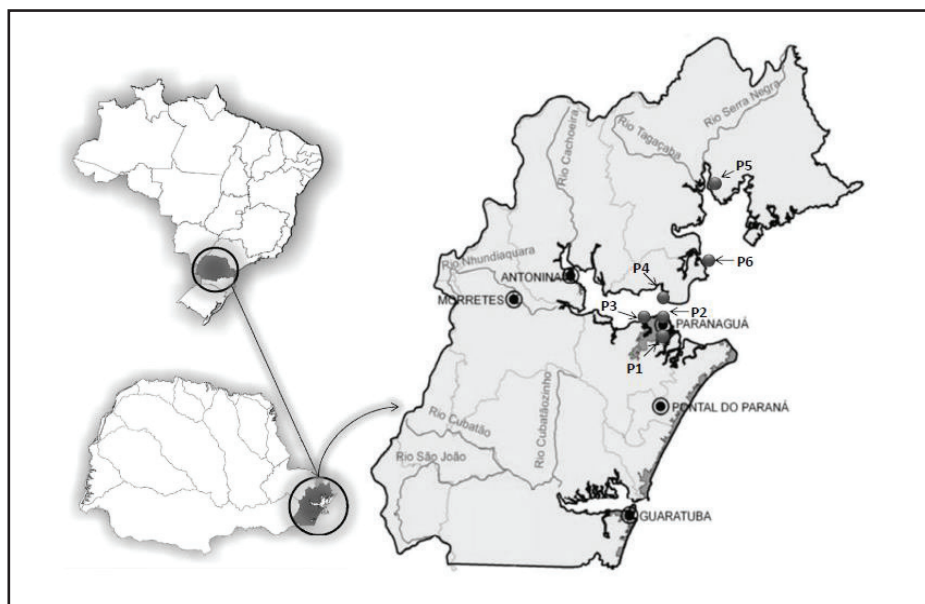


Figura 1 - Pontos de coleta na região litorânea do Paraná- Brasil: P1- Canal Cotinga, P2- Porto de Paranaguá, P3- Vicunha, P4- Ponta das Ostras, P5- Centro de Guaraqueçaba e P6- Ilha da Banana

No Porto de Paranaguá, foram coletadas amostras de água salina em 3 pontos: P2- localizado próximo ao píer de embarcações; P3- Vicunha, entre o píer de embarcação e os terminais marítimos da Petrobrás, Cattalini e Fospar, região onde ocorreu o acidente com o navio Vicunha; P4- Ponta das Ostras, região localizada opostamente ao porto de Paranaguá.

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos amostrais

Ponto	Descrição	Município	Coordenadas
P1	Cotinga	Paranaguá	48°28'47" W / 25°31'16" S
P2	Porto de Paranaguá	Paranaguá	48°30'44" W / 25°30'02" S
P3	Vicunha	Paranaguá	48°31'55" W / 25°30'11" S
P4	Ponta das Ostras	Paranaguá	48°30'30" W / 25°28'19" S
P5	Centro de Guaraqueçaba	Guaraqueçaba	48°19'52" W / 25°17'46" S
P6	Ilha da Banana	Guaraqueçaba	48°25'26" W / 25°24'05" S

Dois pontos foram amostrados na Baía de Guaraqueçaba: o ponto P5, no estuário, próximo ao centro do município e o ponto P6, na ilha da Banana, inserida na área de proteção ambiental da mesma.

Preparação das amostras

Para a análise dos sedimentos, todas as vidrarias utilizadas foram imersas em solução de 5% (v/v) de Extran neutro (Merck) por 24 horas e sonicadas (42 kHz; Cristófoli) por no mínimo de 180 segundos. Logo após, foram lavadas abundantemente com água deionizada e secas em estufa a 300°C.

As amostras de sedimento receberam tratamento prévio

de remoção de umidade, utilizando-se o Liofilizador L101 Liotop, operando em temperatura de -50°C e pressão de sucção normal de 0,7 bar. Para a extração dos hidrocarbonetos do sedimento, foi utilizado o método com banho ultrassônico seguido de eluição (MATER et al., 2004), em 20 g de sedimento seco. Os hidrocarbonetos foram obtidos por meio de ultrassonicação com três extrações sucessivas nos sedimentos: 1) 40 mL de hexano; 2) mistura de hexano e diclorometano (1:1 v/v, 40mL); e 3) 40 mL de diclorometano. Cada processo de sonicação durou 20 minutos (42kHz, Cristófoli). Os extratos foram combinados, filtrados e evaporados. O material foi então reconstituído em 3mL de diclorometano e tratados em coluna cromatográfica. Esta foi formada com 2g de sílica gel ativada (1 hora em mufla a 300°C), 2g de alumina e 1g de sulfato de sódio anidro, condicionada com 20 ml de hexano. Para a determinação dos n-alcenos, a coluna foi eluída com 20 mL de Hexano e, para obtenção de HPAs, com 20 mL de diclorometano, após evaporação dos volumes finais até 1ml.

Análise CG-FID

A identificação cadeias de n-alcenos e HPAs foram realizadas separadamente, usando cromatografia gasosa, equipada com detector de ionização de chama (FID) no equipamento Varian Spacial CG-450, com coluna capilar modelo HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm) e injetor automático (Varian CP-8410). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, com fluxo constante de 1 mL/min. Para a análise dos n-alcenos, a temperatura inicial do forno foi igual a 60°C, com elevação de 15°C/min até 310°C, permanecendo nesta temperatura até o tempo total de análise (60,67 min). A temperatura do injetor foi ajustada a 270°C com injeções de 2 µL da amostra e temperatura do detector FID a 320°C. A identificação e quantificação de cada n-alcenos foram baseadas na curva padrão de calibração externa, preparada a partir de solução de hidrocarbonetos alifáticos saturados, com

cadeias de 8 a 38 carbonos (Supelco- SigmaAldrich).

Para a análise dos HPAs, a temperatura inicial do forno foi de 60°C durante 1 min, sucedida de elevação de 20 °C/min até 120 °C, permanecendo em modo isotérmico por 1 min, seguido de elevação de 10°C/minuto até 200°C. Após, foi ajustado para elevação de 5°C/minuto até 300°C, permanecendo nesta temperatura por 11 min, totalizando 40 min de análise. A temperatura do injetor foi 280°C e a injeção de 2 µL da amostra com a temperatura do detector de 330°C. Para identificação e quantificação foi utilizada a curva de calibração externa preparada a partir de solução de 16 HPAs (Supelco-SigmaAldrich) prioritários, segundo a USEPA.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Distribuição e fontes de n-alcenos

Foram identificados e quantificados n-alcenos no intervalo de n-C8 a n-C38. As concentrações totais variaram entre 1,60 a 9,12 µgg⁻¹ (Tabela 2), apresentando assim variações entre os pontos amostrados. No Ponto P1 (Figura 2A), as concentrações totais de cada coleta variaram entre 1,86 (Coleta 1) a 7,86 µgg⁻¹ (coleta 3). A composição individual de cada hidrocarboneto alifático indicou maiores concentrações de n-C25 a n-C31, predominando cadeias com número ímpar de carbonos. Este predomínio pode ser indicativo de contribuição de matéria orgânica alóctone, originadas de plantas vasculares superiores próximas ao corpo aquático (BOEHM; REQUEJO, 1986), provavelmente, das margens de manguezais. Na terceira coleta,

maiores concentrações de n-C19 foram detectadas, indicando que a parcela da matéria orgânica depositada no sedimento tem como fonte precursora a produtividade primária (CRANWELL et al., 1987).

Os pontos localizados na baía de Paranaguá apresentaram concentrações totais, variando entre 2,01 a 4,15 µgg⁻¹ no ponto P2 (Figura 2B), 7,80 a 9,09 µgg⁻¹ no ponto P3 (Figura 2C) e 2,13 a 7,01 µgg⁻¹ no ponto P4 (Figura 2D). Foi observado, em relação à distribuição individual, comportamento semelhante ao P1 em relação à predominância de carbono de cadeia ímpar sobre par. O ponto localizado próximo ao acidente do navio Vicuña (P3) e o oposto ao Porto de Paranaguá (P4) também apresentaram altas concentração de n-C19 na terceira coleta. Os altos valores na terceira coleta podem estar relacionados ao período de amostragem, que foi na alta temporada de Carnaval e após intenso evento pluviométrico. Neste caso, podem ter carregado mais nutriente ao meio aquático, tanto por influência antrópica como por natural (margens de manguezais), aumentando a produtividade primária.

O estuário de Guaraqueçaba, representado pelos pontos P5 e P6, apresentou variações de 4,28 a 9,12 µgg⁻¹. A composição individual do ponto localizado próximo ao município de Guaraqueçaba (Figura 2E) indica contribuição de matéria orgânica de plantas vasculares superiores, devido à predominância de carbonos ímpares (BOEHM; REQUEJO, 1986). As altas concentrações de n-C27 e n-C29 são representações de regiões com vegetação composta de árvores (CRANWELL et al., 1973). Já o ponto próximo à ilha da Banana (Figura 2F), apresentou perfil individual mais homogêneo, com concentrações variando entre 1,60 a 5,80 µgg⁻¹ de n-alcenos totais. Nestes dois ambientes,

Tabela 2 - Razões entre n-alcenos para determinação de fontes predominante

Ponto	Coleta	\sum n-alcenos (µgg ⁻¹)	IPC	LMW/HMW	TAR
P1	C1	1,864	1,78	0,26	3,92
	C2	3,011	2,21	0,34	2,98
	C3	7,867	2,45	1,25	0,34
P2	C1	4,153	2,19	0,22	4,72
	C2	2,176	2,18	0,41	1,64
	C3	2,013	2,12	0,27	3,27
P3	C1	7,806	1,99	0,08	12,80
	C2	9,094	1,95	0,12	5,46
	C3	8,787	3,19	0,39	1,64
P4	C1	2,340	2,18	0,23	3,57
	C2	2,134	2,12	0,43	1,72
	C3	7,017	3,57	0,77	0,72
P5	C1	4,282	2,42	0,28	3,54
	C2	8,594	4,04	0,36	3,56
	C3	9,121	4,40	0,32	2,19
P6	C1	1,608	1,51	0,41	1,47
	C2	2,712	1,77	0,32	2,14
	C3	5,089	2,22	2,93	0,13

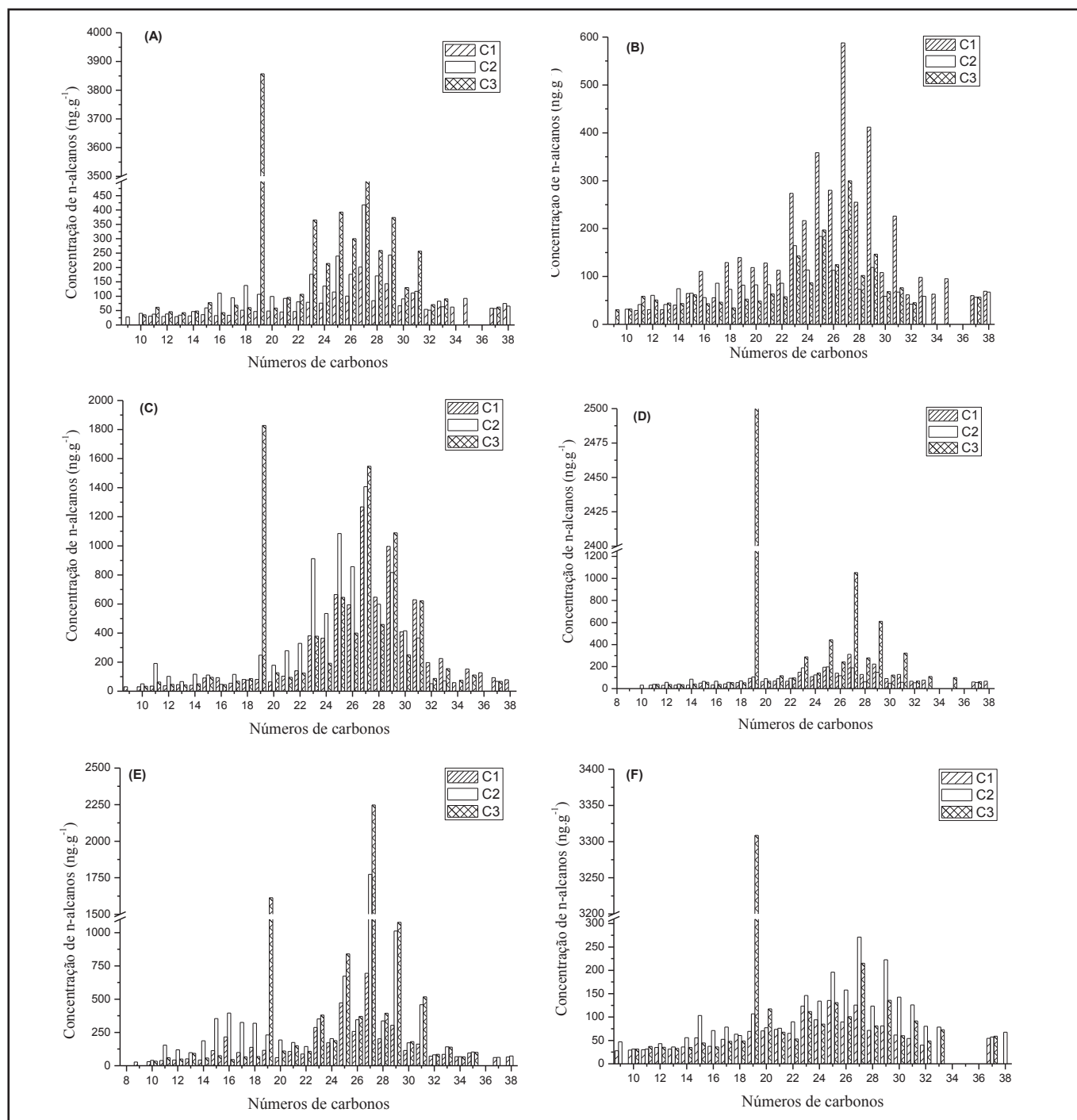


Figura 2 - Variação da concentração de n-alcenos (nC8 – nC38), considerando as 3 coletas, nos pontos de amostragem: (A) P1, Cotinga; (B) P2, Porto de Paranaguá; (C) P3, Vicunha; (D) P4, Ponta das Ostras; (E) P5, centro de Guaqueçaba e (F) P6, Ilha da Banana

também se verificou a presença de n-C19 na coleta 3.

Para avaliar as possíveis fontes de n-alcenos nos sedimentos das amostras estudadas, foram utilizados três índices de distribuição de hidrocarbonetos: índice preferencial de carbono (IPC); razão de cadeia de baixo e alto peso molecular (LMW/HMW); a razão entre material terrígeno e aquático (TAR) (Tabela 2). O índice preferencial de carbono (IPC), proposto por Bray e Evans (1961), foi utilizado para diferenciar contribuições de fontes biogênicas (a partir de plantas vasculares) em relação a fontes antropogênicas (contaminação de combustíveis fósseis).

Foram observados valores de IPC acima de 4 no ponto próximo ao centro do município de Guaqueçaba (P5), indicando a predominância de n-alcenos terrestres de origem biogênica. As demais amostras apresentaram valores intermediários de IPC, caracterizando a presença de ambas as fontes. Entretanto, não foi verificado nenhum valor de IPC que correspondesse à presença de n-alcenos provenientes exclusivamente de derivados de petróleo (<1) (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004).

O índice LMW/HMW foi calculado a partir da razão entre as concentrações n-alcenos de baixo peso molecular (soma-

tório de n-C13 a n-C20) e as de alto peso molecular (somatório de n-C21 a n-C33). Razões com valores menores que 1 indicam n-alcenos produzidos por plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares (WANG et al., 2006). Índices próximos a 1 sugerem fontes de petróleo ou de origem planctônica (GEARING et al., 1976) e altas relações (>2), geralmente, indicam a presença de óleos frescos no sedimento (COMMENDATORE et al., 2000). Os valores da razão LMW/HMW, neste estudo, indicaram predominância de n-alcenos produzidos por plantas superiores, animais marinhos ou bactérias sedimentares, por estarem abaixo de 1. A amostra no Canal Cottinga, durante a coleta de março 2011, apresentou valores próximos a 1 para esta razão, indicando, neste caso, uma possível origem planctônica ou de fontes petrogênicas. Apenas o ponto próximo da ilha da Banana (coleta de março 2011) apresentou valores que indicaram a presença de óleos frescos (LMW/HMW = 2,93), isso devido à alta concentração de n-C19 que induz a esse valor.

Para determinar a contribuição da matéria orgânica de origem do solo e da vegetação ou da flora aquática, Bouborniere e Meyers (1996) desenvolveram a razão TAR. Esta razão é determinada pela concentração de n-alcenos considerados como fonte de matéria orgânica terrestre (n-C27, n-C29 e n-C31), pela fonte de matéria orgânica aquática (n-C15, n-C17

e n-C19). Altos valores de TAR indicam elevada parcela de material lipídico, originado do solo e vegetação terrestre em relação às fontes da flora aquática. Os resultados do TAR (>3) determinados indicam alta parcela de matéria orgânica alóctone de origem terrestre na maioria dos pontos amostrais. As amostras coletadas, principalmente na Ilha da Banana (P6) e no ponto oposto ao Porto de Paranaguá (P4), não apresentaram predominância de material terrígeno. Os baixos índices foram devido à alta concentração do composto n-C19. Isto pode indicar que a parcela da matéria orgânica depositada no fundo dos corpos d'água tem como fonte precursora algas aquáticas e bactérias (CRANWELL et al., 1987).

Distribuição e fontes de HPAs

Concentrações individuais e totais de HPAs estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4, divididas entre pontos e coletas. As distribuições totais dos 16 HPAs, nas amostras de sedimento, tiveram variações entre os locais amostrados, com concentrações de 0,07 a 1,07 μgg^{-1} . Os pontos P2, P3 e P4 apresentaram concentrações totais de HPAs que variaram entre 0,14 a 1,07 μgg^{-1} . Esses pontos estão localizados no entorno do Porto de Paranaguá e dos terminais marítimos da Catallini e Petrobrás.

Tabela 3 - Variação da concentração de HPAs nos pontos (P1 e P2) amostrados em Guaraqueçaba (ngg^{-1}) nas coletas jun/10 (C1), dez/10 (C2) e mar/11 (C3) e limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada composto.

Ponto Coleta/HPAs	P1			P2			LD	LQ
	C1	C2	C3	C1	C2	C3		
Naftaleno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	1,09	3,65
Acenaftileno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	1,18	3,95
Acenafteno	24,5	>LD	>LD	60	>LD	>LD	5,23	17,45
2-bromonaftaleno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	4,95	16,55
Fluoreno	>LD	>LD	20	>LQ	>LD	>LD	2,25	7,50
Fenantreno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	18,5	2,25	7,65
Antraceno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	10	0,49	1,65
Fluoranteno	>LQ	11,5	12,5	>LD	>LD	32,5	2,04	6,80
Pireno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	2,62	8,75
Benzo(a)antraceno	>LD	6,5	>LQ	>LD	8	20	0,10	0,35
Criseno	2	39,5	24	11	49,5	59,5	0,46	1,55
Benzo(b)fluoranteno	>LQ	>LD	>LD	49	54	105	6,02	20,5
Benzo(a)pireno	>LD	61,5	42,5	121,5	243	221,5	17,74	59,15
Indeno(1.2.3-cd)pireno	>LQ	34,5	26,5	41	81,5	60	2,58	8,6
Dibenzo(a,h)antraceno	>LQ	>LQ	>LQ	>LQ	>LQ	119,5	11,08	36,95
Benzo(ghi)perileno	6	17	26	24,5	30,5	23,5	1,29	4,3
HPAs totais	74,5	183,5	177,5	346,5	505,5	681,5		
BaA/BaA+Cri	-	0,141	-	-	0,139	0,252		
IncdP/IncdP+BghiP	-	0,670	0,505	0,626	0,728	0,719		
LMW/HMW	0,516	-	0,142	0,237	-	0,066		

continua...

Tabela 3 - continuação...¹-Variação da concentração de HPAs nos pontos (P3, P4, P5 e P6) amostrados no Porto de Paranaguá (ngg⁻¹) nas coletas jun/10 (C1), dez/10 (C2) e mar/11 (C3)

Ponto Coleta/HPAs	P3			P4			P5			P6		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Naftaleno	>LD	>LD	>LD	>LD	109,5	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
Acenaftileno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
Acenafteno	>LQ	>LD	>LD	32	76	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
2-bromonaftaleno	>LD	>LD	>LD	>LD	120	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
Fluoreno	29	>LD	9,5	>LD	78,5	>LQ	>LD	>LQ	>LQ	26,5	>LD	9,5
Fenantreno	>LD	>LD	>LD	>LD	93,5	>LD	>LD	29,5	>LD	>LQ	>LD	>LD
Antraceno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	42	>LD	>LD	>LD	>LD
Fluoranteno	>LD	16,5	26,5	>LD	>LD	10	>LD	32	>LD	16,5	17,5	>LD
Pireno	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD	>LD
Benzo(a)antraceno	32,5	106	39	>LD	>LD	>LD	>LD	38,5	>LQ	34	>LD	>LD
Criseno	15	74,5	72	4	49	18	14,5	94,5	28	38,5	15	9
Benzo(b)fluoranteno	82	242,5	1,5	2,5	92,5	31	10	10	9	88	4	47
Benzo(a)pireno	104,5	262	>LQ	>LD	322,5	>LQ	180	380	107	409	>LQ	93
Indeno(1,2,3-cd)pireno	47,5	112,5	59,5	>LQ	86,5	12,5	39	102,5	21,5	40,5	16	49
Dibenzo(a,h)antraceno	91,5	>LQ	38	119	20,5	>LD	>LD	>LQ	>LD	125	>LD	133
Benzo(ghi)perileno	16	12,5	84,5	6	25,5	18,5	9	40,5	33,5	41,5	40,5	39
HPAs totais	431	853,5	373	178,5	1074	147,5	264,5	795	221	820,5	128,5	379,5
[BaA/(BaA+Cri)]	0,684	0,587	0,351	-	-	-	-	0,289	-	0,469	-	-
IncdP/IncdP+BghiP	0,748	0,900	0,413	-	0,772	0,403	0,813	0,717	0,391	0,494	-	0,557
LMW/HMW	0,108	-	0,028	0,218	0,801	0,042	0,006	0,107	0,030	0,035	-	0,026

²OTA: >LD- abaixo do limite de detecção; >LQ- abaixo do limite de quantificação

A presença destes HPAs pode indicar relações com o fluxo de navios ou manuseio e consumo de derivados de petróleo neste local. Os pontos localizados na baía de Guaraqueçaba (P5 e P6) variaram entre 0,22 a 0,82 µg g⁻¹ de HPAs totais entre as coletas analisadas. A presença de HPAs, nessa região, pode ser decorrente do tráfego de pequenas embarcações.

As concentrações individuais dos HPAs variaram entre o limite de detecção até 0,409 µg g⁻¹. Os hidrocarbonetos mais presentes nas amostras foram: benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno encontrados em todas as amostras analisadas, com concentrações totais de 2,68; 0,844 e 0,841 µg g⁻¹, respectivamente. Os HPAs acenaftileno e pireno não foram detectados nas amostras e o naftaleno e o antraceno estavam presentes em baixas concentrações (0,109 e 0,052 µg g⁻¹). Em geral, os compostos que apresentam maior massa molecular, entre 4 e 6 anéis aromáticos (criseno ao benzo(ghi)perileno), foram encontrados em maiores concentrações que os compostos de menor massa molecular, com 2 a 4 anéis aromáticos (naftaleno ao benzo(a)antraceno). Indicando, assim, misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis em altas temperaturas (GOGOU et al., 2000; WANG et al., 2006; SOLIMAN et al., 2014).

Para a identificação das possíveis fontes de HPAs na área de estudo, foram utilizadas razões entre HPAs isômeros. Segundo Yunker et al. (2002), essas razões são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs empregados, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e, desta

forma, distingue-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível avaliar as fontes. Na maioria dos casos, a caracterização está voltada para a identificação de HPAs com origem petrogênicas ou de combustão, por serem associadas às atividades antrópicas (YUNKER et al., 2002). Estas relações, porém, devem ser utilizadas com cautela (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012) devido à ocorrência de misturas complexas dispostas no meio ambiente (YUNKER et al., 2002; DASKALOU et al., 2009). Apesar dessas limitações, as razões fornecem informações úteis para o diagnóstico de fontes predominantes (HUANG et al., 2014). Vale ressaltar que, devido a alguns compostos se apresentarem abaixo do limite de detecção da metodologia, o cálculo de algumas razões se tornou inviável.

Entre as razões, pode-se citar: a razão benzo(a)antraceno e criseno [BaA/(BaA+Cri)]. Valores inferiores à 0,20 indicam HPAs de fontes petrolífera, enquanto que valores superiores à 0,40 indicam fontes de combustão de petróleo e biomassa. Já para valores intermediários, não há distinção bem definida da fonte (GOGOU et al., 2000; YUNKER et al., 2002). Para a razão indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (IncdP/IncdP+BghiP), os valores inferiores a 0,40 são indicativos de fontes petrogênicas, enquanto valores superiores a 0,50 correspondem a processos de queima de combustíveis fósseis líquidos e, valores acima de 0,7 envolvem combustão de biomassa (YUNKER et al., 2002).

Outra razão utilizada é a LMW/HMW, entre HPAs de baixo peso molecular e alto peso molecular, calculada a partir

ΣHPAs com 2 e 3 anéis aromáticos/ΣHPAs com mais de 3 anéis aromáticos. Neste caso, estudos mostraram que razões com valores acima de 1 indicam contaminação petrogênica, sendo caracterizada pela predominância de HPAs de baixo peso molecular (2 e 3 anéis) (BERNER et al., 1990). No caso de domínio de compostos com maior peso molecular, caracteriza fontes pirogênicas de HPAs (valores da razão acima de 1) (MUEL; SAGUEM, 1985).

Nos valores obtidos para as relações descritas (Tabela 3 e 4), observou-se domínio de fontes pirogênicas em relação a fonte petrogênica de HPAs. Apenas P1 (Canal Cottinga), P2 (Porto de Paranaguá) e P4 (oposto do Porto de Paranaguá) apresentaram razões com predominância de fontes petrogênicas em uma das relações, porém no apanhado de todas as informações, envolvendo outras razões e locais de coleta, as fontes pirogênicas foram dominantes.

CONCLUSÕES

O uso de índices de n-alcenos pode ser uma ferramenta útil e esclarecedora para identificação de fontes de matéria orgânica nos ambientes aquáticos. Quando empregadas com precaução são eficientes na diferenciação de contribuição biogênica ou antrópicas nos ambientes. Essas ferramentas, aplicadas em dois estuários do estado do Paraná, indicam matéria orgânica de origem biogênica terrestre, organismos marinhos ou bactérias sedimentares, corroborados pela predominância de estruturas com cadeias carbônicas ímpares sobre cadeias de números pares. Em alguns casos, observou-se a origem biogênica de organismos marinhos pela presença de n-C19. Não verificamos contaminação por petróleo cru na região em estudo.

As concentrações de HPAs mostram-se elevadas e com possíveis danos ao meio ambiente, principalmente pela ocorrência de benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno. O benzo(a)pireno e o dibenzo(a,h)antraceno estão acima do limite estabelecido pela legislação. As relações utilizadas para o diagnóstico das principais fontes de HPAs no meio mostra-se ferramenta auxiliar em possíveis implantações de controle de emissões atmosférica, pois as mesmas indicam domínio de fontes pirogênicas em todos os pontos dos estuários analisados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Processo 474900/2011-8); à Fundação Araucária (Bolsa PQ); à CAPES; à UTFPR e ao FINEP (CT-Infra/2010 e CT-Infra/2011 pelos Recursos FNDCT, subprojeto NIPTA.

REFERÊNCIAS

BARBOZA, C. A. M.; HADLICH, H. L.; SANDRINI-NETO, L.; DE CASTRO MARTINS, C.; CUNHA LANA, P. Is the distribution of the lancelet *Branchiostoma caribeum* affected by sewage discharges? An analysis at multiple scales of variability. *Marine Pollution Bulletin*, v. 69, n.1-2, p.178-188, 2013.

BERNER JR, B. A.; BRYNER, N. P.; WISE, S. A.; MULHOLLAND, G. W.; LAO, R. C.; FINGAS, M. F. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from combustion of crude oil on water. *Environmental Science and Technology*, v. 24, n.9, p.1418-1427, 1990.

BOEHM, P.D.; REQUEJO, A.G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf coast outer continental shelf environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.23, n. 1, p. 29-58, 1986.

BOITSOV, S.; PETROVA, V.; JENSEN, H. K.; KURSHEVA, A.; LITVINENKO, I.; KLUNGSØYR, J. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. *Marine Environmental Research*, v. 87, p. 73-84, 2013.

BRASIL. *Resolução CONAMA 344, 25 de março de 2004*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, n. 87, DF, 2004. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>. Acesso em 10 de nov. 2014.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, n. 1, p. 2-15, 1961.

COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J.C. Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, n. 11, p.989-998, 2000.

CRANE, J.L. Contamination of Stormwater Pond Sediments by Source apportionment and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons, risk considerations, and management implications for urban stormwater pond sediments in Minnesota, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, V. 66, n.2, 176-200, 2014.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*. v. 11, p.513-527, 1987.

DA SILVA, D. A M.; BÍCEGO, M C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião channel, Brazil: Assessment of Petroleum contamination. *Marine Environmental Research*, v. 69, n. 5, p. 277-286, 2010.

DASKALOU, V.; VRECA P.; MURI, G.; STALIKAS, C. Recent environmental changes in the shallow Lake Pamvotis (nw Greece): evidence from sedimentary organic matter, hydrocarbons, and stable isotopes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 57, n. 1, p. 21-31, 2009.

DENG, W.; LI, X. G.; LI, S. Y.; MA, Y. Y.; ZHANG, D. H. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the east China sea using diagnostic ratios and factor analysis. *Marine Pollution Bulletin*, v.

70, n. 1, p. 266-73, 2013.

DEYME, R.; BOULOUBASSI, I.; TAPHANEL-VALT, M. H.; MIQUEL, J. C.; LORRE, A.; MARTY, J. C.; MÉJANELLE, L. Vertical fluxes of aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Northwestern Mediterranean sea. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 12, p. 3681-3691, 2011

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTTLE, T. F.; LYTTLE, J. S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, n.9, p. 1005-1017, 1976.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANO, E. G. Marine organic geochemistry of the eastern mediterranean: 1. aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in cretan sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, v. 68, n. 4, p. 265-282, 2000.

GUO, W.; PEI, Y.; YANG, Z.; CHEN, H. Historical changes in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) input in lake Baiyangdian related to regional socio-economic development. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, n. 1, p. 441-449, 2011

HARRIS, K. A.; YUNKER, M. B.; DANGERFIELD, N.; ROSS, P. S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbon in coastal British Columbia, Canada: concentrations, composition, and associated risk to protected sea otters. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 10, p. 2265-2674, 2011.

HE, X.; PANG, Y.; SONG, X.; CHEN, B.; FENG, Z.; MA, Y. distribution, sources and ecological risk assessment of pahs in surface sediments from guan river estuary, china. *marine pollution bulletin*, v. 80, n. 1, p. 52-8, 2014.

HUANG, L.; CHERNYAK, S. M.; BATTERMAN, S. A. PAHS (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-pahs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern lake michigan, usa. *the science of the total environment*, v. 487, p. 173-186, 2014.

IBBOTSON, J.; IBHADON, A O. Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in Northeast United Kingdom coastal marine sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 7, p. 1136-1141, 2010.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Demográfico 2010*. Resultados do Universo, Rio de Janeiro, 2010.

KANZARI, F.; A.D. SYAKTI, A. D.; ASIA, F.; MALLERET, L.; PIRAM, A.; MILLE, G.; DOUMENQ, P. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, pahs, pcbs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *The Science of the Total Environment*, v. 478, n. 15, p. 141-151, 2014.

KUCUKSEZGIN, F.; PAZI, I.; GONUL, L. T. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: aliphatic and polycyclic

aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. *Marine pollution bulletin*, v. 64, n. 11, p. 2569-2575, 2012.

LIMA, M. B.; FEITOSA, E. A.; EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. S.; ALEXANDRE, M. R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Marine pollution bulletin*, v. 64, n. 8, p. 1721-1725, 2012.

LIU, W.; ZHANG, L.; FAN, L.; LIN, Z.; CAI, Y.; WEI, Z.; CHEN, G. An improved hollow fiber solvent-stir bar microextraction for the preconcentration of anabolic steroids in biological matrix with determination by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1233, p. 1-7, 2012.

LIU, Y.; CHEN, L.; HUANG, Q. H.; LI, W. Y.; TANG, Y. J.; ZHAO, J. F. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *The Science of the Total Environment*, v. 407, n. 8, p. 2931-2938, 2009.

MAIOLI, O. L.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Organic Geochemistry*, v. 41, n. 9, p. 966-970, 2010.

MAIOLI, O. L.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*, v. 31, n. 10, p. 1116-1127, 2011.

MANDALAKIS, M.; POLYMENAKOU, P. N.; TSELEPIDES, A.; LAMPADARIOU, N. Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the Southern Cretan margin, Eastern Mediterranean Sea: a baseline assessment. *Chemosphere*, v. 106, p. 28-35, 2014.

MARTINS, C. C.; BRAUN, J. A.; SEYFFERT, B. H.; MACHADO, E. C.; FILLMANN, G. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n.11, p. 2137-2143, 2010.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP--Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004.

MOSTERT, M. M.; AYOKO, G. A.; KOKOT, S. Application

of chemometrics to analysis of soil pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, n. 5, p. 430-445, 2010.

MUEL, B.; SAGUEM, S. Determination of 23 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of the Paris area and photolysis by sun light. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*. v. 19, p. 111-131, 1985.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, n. 11, p. 1064-1072, 2001.

NOERNBERG, M. A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G. A.; SOUSA, A. R. Environmental sensitivity assessment of Paraná coast for oil spill. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, v.12, n. 2, p.49-59, 2008.

PENG, C.; CHEN, W.; LIAO, X.; WANG, M.; OUYANG, Z.; JIAO, W.; BAI, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 3, p. 802-808, 2011.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, S. R.; TORRES, J. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. *Marine Chemistry*, v. 118, n. 1-2, p. 56-66, 2010.

RAJPUT, P.; SARIN, M. M.; RENGARAJAN, R.; SINGH, D. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from post-harvest biomass burning emissions in the Indo-Gangetic Plain: Isomer ratios and temporal trends. *Atmospheric Environment*, v. 45, n. 37, p. 6732-6740, 2011.

RUSHDI, A. I.; AL-MUTLAQ, K.; EL-MUBARAK, A. H.; EL-OTAIBI, M. Occurrence and sources of aliphatic hydrocarbons in surface soils from Riyadh city, Saudi Arabia. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, v. 12, n. 1, p. 9-18, 2013.

SEKI, O.; NAKATSUKA, T.; SHIBATA, H.; KAWAMURA, K. A compound-specific n-alkane $\delta^{13}C$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 599-613, 2010.

SOLIMAN, Y. S., AL ANSARI, E. M. S., & WADE, T. L. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, v. 85, n. 2, p.542-548, 2014.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, v. 162, p. 110-119, 2012.

WANG, X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; & LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 2, p. 129-138, 2006.

WANG, F.; BU, Q.; XIA, X.; SHEN, M. Contrasting effects of black carbon amendments on PAH bioaccumulation by *Chironomus plumosus* larvae in two distinct sediments: role of water absorption and particle ingestion. *Environmental Pollution*, v. 159, n. 7, p. 1905-1913, 2011.

WANG, X. T.; MIAO, Y.; ZHANG, Y.; LI, Y. C.; WU, M. H.; YU, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk. *The Science of the Total Environment*, v. 447, p. 80-89, 2013.

YANCHESHMEH, R. A.; BAKHTIARI, A. R.; MORTAZAVI, S.; SAVABIEASFAHANI, M. Sediment PAH: Constrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. *Marine Pollution Bulletin*, v. 84, n. 1, p. 391-400, 2014

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; SNOWDON, L. R.; FOWLER, B. R. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Organic Geochemistry*, v. 42, n. 9, p. 1109-1146, 2011.

Contribuição dos autores:

Alinne Mizukawa: Adaptou e desenvolveu o método de extração de HPAs e n-alcenos nos sedimentos bem como realizou análises e coletas de amostras. É a escritora do artigo.

Mauricius Marques dos Santos: Desenvolveu/adaptou a metodologia de análise no equipamento CG-FID e participou nas coletas de amostras.

Alessandra Honjo Ide: Participou nas coletas e extrações dos contaminantes. Contribuiu na revisão e correção do artigo.

Júlio César Rodrigues de Azevedo: orientador, responsável pelo projeto e orientação do artigo. Auxiliou na construir o artigo.