



Kamila Cezar Gramlich

**Mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758)
como biomonitores de contaminação por
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no
Monumento Natural do Arquipélago das
Ilhas Cagarras (RJ)**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro
Março de 2023



Kamila Cezar Gramlich

**Mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758)
como biomonitores de contaminação por
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no
Monumento Natural do Arquipélago das
Ilhas Cagarras (RJ)**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof.^a Marcia Caruso Bícago

USP

Prof. Gilvan Takeshi Yogui

UFPE

Prof.^a Ana Cecilia Rizzatti de Albergaria Barbosa

UFBA

Rio de Janeiro, 21 de março de 2023

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da autora, do orientador e da universidade.

Kamila Cezar Gramlich

Graduou-se como Bacharel em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo em 2018.

Ficha Catalográfica

Gramlich, Kamila Cezar

Mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758) como biomonitores de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (RJ)/ Kamila Cezar Gramlich; orientador: Renato da Silva Carreira – 2023.

v., 95f. :il. (color.) ; 29,7cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química – Teses. 2. HPA. 3. Área de proteção ambiental. 4. Contaminantes orgânicos. 5. Moluscos bivalves. 6. Poluição marinha. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Aos meus pais e irmã, e também às minhas
bebês de quatro patas, Lyanna e Khaleesi (*in
memoriam*), que com certeza foram as que mais
sofreram com minha distância neste processo.
Amo vocês.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a mim mesma, Kamila, por não desistir apesar das adversidades do período inicial à distância durante a pandemia de Covid-19, mudança de estado, dificuldades financeiras e psicológicas. Valeu a pena.

Aos meus pais e irmã, meu muitíssimo obrigada, sem vocês definitivamente nada disto seria possível.

À minha psicóloga Talita, não tenho nem palavras para agradecer todo o apoio e por me lembrar durante este processo que sou merecedora desta vitória e todas as outras alcançadas até aqui.

Ao meu orientador Prof. Renato, pelos ensinamentos, estímulo, paciência e parceria para a realização deste trabalho. Não poderia ter dado mais sorte com um orientador, muito obrigada.

Aos amigos novos e antigos pelo apoio incondicional, pela torcida, pelas cervejas e festinhas, cafezinhos, e por aguentar meus momentos de desespero (online ou presencial), e em especial aos que embarcaram diretamente comigo desde o início dessa jornada no Rio: Carolina, Lívia, Dayanne e Thiago. Obrigada!

A todos os colegas do LabMAM meu muito obrigada pelos ensinamentos, parceria e colaboração para que este trabalho fosse possível. Agradeço em especial ao Prof. Carlos Massone, Ivy e Wellington aos quais enchi a paciência inúmeras vezes com minhas dúvidas e conversas aleatórias, e também Franciele e Beatriz pelos cafezinhos (com açúcar por favor), conversas e risadas sempre disponíveis que com certeza foram essenciais nos dias mais estressantes.

Aos parceiros do ICMBio/MONA Cagarras obrigada pelo suporte na realização das coletas.

Aos membros da banca examinadora, Dr.^a Marcia Caruso Bicego, Dr. Gilvan Takeshi Yogui e Dr.^a Ana Cecilia Rizzatti de Albergaria Barbosa por dispensarem seu tempo e conhecimento na avaliação de minha dissertação.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio pelos ensinamentos e ajuda.

À CAPES, CNPq, FAPERJ e PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Gramlich, Kamila Cezar; Carreira, Renato da Silva. **Mexilhões *Perna perna* (Linnaeus, 1758) como biomonitores de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (RJ)**. 95 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos orgânicos de origem petrogênica e pirogênica, ubíquos, persistentes, bioacumuláveis em tecidos adiposos e comprovadamente carcinogênicos. O Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (MONA) é uma unidade de conservação de proteção integral localizada a 4,5 km da cidade do Rio de Janeiro, cujas potenciais fontes de HPA para o local incluem o Emissário Ipanema, a Baía de Guanabara, o trânsito de grandes e pequenas embarcações, e a deposição atmosférica proveniente do alto trânsito de veículos e emissões industriais. Considerando que moluscos bivalves são biomonitores efetivos da exposição aos HPA, em fev/22 (C1) e jul/22 (C2) coletou-se cerca de 240 mexilhões da espécie *Perna perna* em três ilhas do MONA para avaliar o aporte de HPA oriundos de atividades antrópicas. Amostras compostas (3-5 animais) foram extraídas em triplicata utilizando extração acelerada por solvente (ASE) com purificação na célula, e purificação adicional por cromatografia em coluna. A fração de HPA foi determinada por cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). As concentrações de $\Sigma 39\text{HPA}$ variaram de 236 a 1378 ng g⁻¹, com os maiores valores encontrados em C1, níveis semelhantes aos de estudos anteriores com *P. perna* na região da Baía de Guanabara e algumas das ilhas do MONA (68-6271 ng g⁻¹), sendo caracterizado, no entanto, aumento no aporte ao longo dos últimos 10 anos. O perfil geral dos contaminantes demonstra uma mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas na região do MONA, sendo fontes prováveis a queima de combustíveis fósseis na região metropolitana e o aporte crônico de óleo, incluindo vazamentos irregulares, pelo trânsito constante de embarcações e fundeios próximos ao MONA. As concentrações de benzo[a]pireno, o $\Sigma 4\text{HPA}$ – benz[a]antraceno, benzo[a]pireno, criseno e benzo[b]fluoranteno – e o Quociente de Equivalência Tóxica de Benz[a]pireno (TEQ BaPy) ficaram abaixo dos limiares de 5 ng g⁻¹, 30 ng g⁻¹ e 18 ng g⁻¹, respectivamente, porém mais altos na amostragem realizada no verão, sugerindo um risco potencial para a qualidade de frutos do mar (moluscos) e da população humana. O cenário fornecido por um conjunto de dados limitado (apenas duas amostragens) reforça a necessidade de um programa de biomonitoramento no MONA Cagarras que inclua HPA e outras classes de contaminantes orgânicos, como as bifenilas policloradas (PCB) e pesticidas.

Palavras-chave

HPA; área de proteção ambiental; contaminantes orgânicos; moluscos bivalves; poluição marinha.

ABSTRACT

Gramlich, Kamila Cezar; Carreira, Renato da Silva. **Mussels *Perna perna* (Linnaeus, 1758) as biomonitors of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Cagarras Islands Natural Monument (RJ).** 95 f. Master's Dissertation – Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are organic compounds of petrogenic and pyrogenic origin that are ubiquitous, persistent, bioaccumulative in adipose tissue, and proven to be carcinogenic. The Cagarras Islands Natural Monument (MONA) is a protected area located 4,5 km from the city of Rio de Janeiro, whose potential sources of PAH to the site include the Ipanema Outfall, Guanabara Bay, the transit of large and small vessels, and atmospheric deposition from high traffic of vehicles and industrial emissions. Considering that bivalve mollusks are effective biomonitoring organisms of exposure to PAH, in Feb/22 (C1) and Jul/22 (C2), approximately 240 mussels of the species *Perna perna* were collected from three MONA islands to assess the input of PAHs from anthropogenic activities. Composite samples (3-5 animals) were extracted in triplicate using accelerated solvent extraction (ASE) with purification in the cell, and additional purification by column chromatography. The PAH fraction was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The concentrations of $\Sigma 39$ PAH ranged from 236 to 1378 ng g⁻¹, with the highest values found in C1, similar to previous studies with *P. perna* in the region of Guanabara Bay and some of the MONA islands (68-6271 ng g⁻¹), but characterized by an increase in input over the last 10 years. The general profile of contaminants demonstrates a mixture of pyrolytic and petrogenic sources in the MONA region, with probable sources being fossil fuel combustion in the metropolitan region and chronic oil input, including irregular leaks, from the constant traffic of vessels and anchoring near the MONA. The concentrations of Benzo[a]pyrene, the $\Sigma 4$ PAH – benzo[a]anthracene, chrysene, benz[b]fluoranthene, and benzo[a]pyrene – and the Toxic Equivalent Quotient of Benzo[a]pyrene (TEQ BaPy) were below the thresholds of 5 ng g⁻¹, 30 ng g⁻¹, and 18 ng g⁻¹, respectively, but higher in the sampling performed in summer, suggesting a potential risk to the quality of seafood (mollusks) and the human population. The scenario provided by a limited data set (only two samplings) reinforces the need for a biomonitoring program in the Cagarras Islands Natural Monument that includes PAHs and other classes of organic contaminants, such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and pesticides.

Keywords

PAH; Environmental Protection Area; organic contaminants; bivalve mollusks; marine pollution.

SUMÁRIO

1. Introdução	16
2. Objetivos	18
3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	19
3.1. Caracterização e fontes	19
3.2. Bioacumulação e risco alimentar	24
4. HPA na costa atlântica da América do Sul e Caribe: uma revisão sistemática sobre o biomonitoramento de regiões costeiras utilizando invertebrados marinhos	28
4.1. Metodologia da pesquisa	29
4.2. Resultados e discussão da RSL	31
4.3. Conclusão	43
5. O mexilhão <i>Perna perna</i>	44
6. Área de estudo	46
7. Materiais e métodos analíticos	48
7.1. Padrões analíticos	48
7.2. Solventes orgânicos, sorventes e dessecante	48
7.3. Limpeza de materiais e vidrarias	49
7.4. Amostragem	49
7.5. Preparo e processamento das amostras	51
7.5.1. Extração dos HPA	51
7.5.2. Purificação	53
7.6. Análise Instrumental	53
7.7. Recuperação e validação das extrações	57
8. Resultados e Discussão	58
8.1. Determinação da concentração de HPA	58
8.2. Perfil de distribuição dos HPA parentais e seus homólogos alquilados	65
8.3. Razões Diagnósticas	70
8.4. Concentração de Benzo[a]pireno	75
9. Conclusões e perspectivas futuras	76
Referências Bibliográficas	77
ANEXOS	93

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas dos 16 HPA prioritários da USEPA.	20
Figura 2. Perfis de distribuição de HPAs de fontes pirogênicas e petrogênicas, bem como produtos de intemperismo.....	24
Figura 3. Fluxograma do processo desta revisão sistemática.....	30
Figura 4. Países na costa atlântica da América do Sul e Caribe onde foram realizadas análises de HPA em invertebrados entre 1987 e 2022	39
Figura 5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários da <i>United States Environmental Protection Agency</i> (USEPA), seus homólogos alquilados (Alquil-HPA) e outros HPA pesquisados em invertebrados na costa atlântica da América do Sul e Caribe entre 1987 e 2022. Legenda: N: Naftaleno; C1N: C2N, C3N, C4N: alquil-naftalenos; ACF: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; F: Fluoreno; C1F, C2F, C3F: alquil-fluorantenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT: alquil-dibenzotiofenos; Ph: Fenantreno; C1PhA, C2PhA, C3PhA, C4Ph: alquil-fenantrenos/antracenos; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; C1FIPy, C2FIPy, C3FIPy: alquil-pirenos/fluorantenos; Per: Perileno; BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; C1ChBaA, C2ChBaA: alquil-crisenos/Benz[a]antraceno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; BePy: Benzo[e]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno; BcPh: Benzo(c)phenanthrene; BjFl: Benzo(j)fluoranthene; BbCh: Benzo(b)chrysene; BaFl: Benzo(a)Fluoranthene; Trip: Triphenylene; DBacA: Dibenzo(ac)Anthracene.....	41
Figura 6. Espécies sentinela mais utilizadas no biomonitoramento de HPA na América do Sul e Caribe.....	42
Figura 7. Vista interna do mexilhão <i>P. perna</i>	44

Figura 8. Foto aérea do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras por Fernando Moraes [95]	46
Figura 9. Mapa dos pontos de coleta dos mexilhões utilizadas neste trabalho	50
Figura 10. Da esquerda para a direita: mexilhões separados para uma amostra composta antes da limpeza superficial da concha; mexilhão aberto antes da remoção do bisco; homogeneizador utilizado e latas de alumínio onde foram armazenadas as amostras antes da extração.....	51
Figura 11. Equipamento Dionex ASE® 300 e esquema utilizado na montagem das células de extração	52
Figura 12. Purificação do extrato bruto obtido de tecido de mexilhão <i>Perna perna</i> utilizando cromatografia em coluna aberta.....	53
Figura 13. Resultados para validação das extrações. AV = <i>Assigned Value</i> (valor de referência); TE = <i>Total Error</i> (erro total)	57
Figura 14. Variação do $\Sigma 16\text{HPA}$ nos bivalves coletados nas ilhas do MONA (IP, ICM, IR), Ilha Cotunduba (ICT) nas campanhas C1 (verão) e C2 (inverno) e na Baía de Guanabara (BG, PRN) em C1.	58
Figura 16. Variação do $\Sigma 39\text{HPA}$ nos bivalves coletados nas ilhas do MONA (IP, ICM, IR), Ilha Cotunduba (ICT) nas campanhas C1 (verão) e C2 (inverno) e na Baía de Guanabara (BG, PRN) em C1.	59
Figura 17. Perfil de distribuição geral dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados nas Ilhas Palmas, Comprida e Redonda no MONA Cagarras no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....	65
Figura 18. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões	

coletados na Ilha Palmas (IP) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....66

Figura 19. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Comprida (ICM) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....67

Figura 20. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Redonda (IR) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....67

Figura 21. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados em dois pontos da Baía de Guanabara no verão (C1) de 2022 . As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....69

Figura 22. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Cotunduba (ICT) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.....70

Figura 23. Razão entre os HPA de baixa massa molecular (LMW) e os HPA de alta massa molecular (HMW) em cada local e campanha de coleta. ..71

Figura 24. Gráfico do log Σ 5séries de alquil-HPA em função do log Σ HPA3-6 anéis.....72

Figura 25. Gráficos das razões diagnósticas BaA/(BaA+Ch) vs A/(A+Ph) e BaA/(BaA+Ch) vs Fl/(Fl + Py).....74

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que influenciam em sua dispersão ambiental	21
Tabela 2. HPA carcinogênicos e seus respectivos Fatores de Equivalência Tóxica (TEFi) em relação ao benzo[a]pireno. Adaptada de ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) (2019) [49]	26
Tabela 3. Estudos realizados na costa atlântica da América do Sul e Caribe utilizando invertebrados nos últimos 50 anos obtidos através da Revisão Sistemática de Literatura.....	32
Tabela 5. Razão massa/carga (m/z) primária e tempo de retenção (RT) dos íons monitorados.....	55
Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.....	56
Tabela 7. Concentração média dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nas amostras de mexilhão coletados no MONA Cagarras (ICM, IP e IR), Ilha Cotunduba (ICT) e Baía de Guanabara (BG e PRN). Resultados expressos em peso úmido (média $\pm$ DP ng g ⁻¹).	60
Tabela 8. Comparação entre os resultados de HPA (ng g ⁻¹ , peso seco) em mexilhões do MONA coletados nos anos 2010, 2011 e 2022	63
Tabela 9. Avaliação do grau de contaminação dos mexilhões do MONA (IP, ICM e IR), Baía de Guanabara (BG, PRN) e Ilha Cotunduba (ICT) em comparação com os valores descritos por Baumard et al. (1998).....	64
Tabela 10. Razões diagnósticas mais utilizadas na identificação de fontes de HPA em biota. Fonte: Kanhai et al. (2014) [50]	73
Tabela 11. TEQ BaPy, BaPy e Σ 4HPA determinados nos mexilhões coletados no MONA (IP, ICM, IR) e Ilha de Cotunduba (ICT), com limites máximos para consumo estipulados pela ANVISA e EFSA (ng g ⁻¹ , peso úmido)	75

Lista de Abreviaturas

$\Sigma 16\text{HPA}$	Somatório da concentração de 16 HPA: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benz[a]antraceno, Criseno, Benz[b]fluoranteno, Benz[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[ghi]perileno
$\Sigma 39\text{HPA}$	Somatório da concentração total de HPA analisados (16 HPA + homólogos alquilados)
$\Sigma 4\text{HPA}$	Somatório da concentração de 4 HPA - Benz[a]antraceno, Criseno, Benz[b]fluoranteno, Benzo[a]pireno
A	Antraceno
ACE	Acenafteno
ACF	Acenaftileno
Alquil-HPA	Homólogos alquilados dos HPA
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE	Extração acelerada por solvente, do inglês <i>Accelerated Solvent Extraction</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Material</i>
BaA	Benz[a]antraceno
BaPy	Benzo[a]pireno
BbFl	Benzo[b]fluoranteno
BePy	Benzo[e]pireno
BghiPer	Benzo[ghi]perileno
BkFl	Benzo[k]fluoranteno
C1ChBaA	C1 Crisenos/Benzo[a]antraceno
C1DBT	C1 Dibenzotiofenos
C1F	C1 Fluorenos
C1FIPy	C1 Pirenos/Fluorantenos
C1N	C1 Naftalenos
C1PhA	C1 Fenantrenos/Antracenos
C2ChBaA	C2 Crisenos/Benzo[a]antraceno
C2DBT	C2 Dibenzotiofenos

C2F	C2 Fluorenos
C2FIPy	C2 Pirenos/Fluorantenos
C2N	C2 Naftalenos
C2PhA	C2 Fenantrenos/Antracenos
C3DBT	C3 Dibenzotiofenos
C3F	C3 Fluorenos
C3FIPy	C3 Pirenos/Fluorantenos
C3N	C3 Naftalenos
C3PhA	C3 Fenantrenos/Antracenos
C4DBT	C4 Dibenzotiofenos
C4N	C4 Naftalenos
C4PhA	C4 Fenantrenos/Antracenos
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
Ch	Criseno
DBahA	Dibenzo[a,h]antraceno
DBT	Dibenzotiofeno
DCM	Diclorometano
DP	Desvio padrão
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
F	Fluoreno
FI	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetria de Massas, do inglês, <i>Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i>
Hex	Hexano
HMW	Alta massa molecular, do inglês <i>High Molecular Weight</i>
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ILCR	Risco incremental de câncer ao longo da vida
IPy	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
K _{OA}	Coeficiente de partição octanol/água

LD	Limite de detecção do método
LMW	Baixa massa molecular, do inglês <i>Low Molecular Weight</i>
LQ	Limite de quantificação do método
MeOH	Metanol
MFO	Sistema de oxigenase de função mista
MONA	Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras
N	Naftaleno
NA	Não avaliado
NC	Não classificado
NI	Não informado
PC	Peso da concha
Per	Perileno
Ph	Fenantreno
PI	Padrão Interno
PM	Peso molecular
PS	Peso seco
PT	Peso total com concha fechada
PU	Peso úmido
PV	Pressão de Vapor
Py	Pireno
S	Solubilidade
TEFi	Fator de Equivalência Tóxica, do inglês <i>Toxic Equivalency Factor</i>
TEQ BaPy	Quociente de Equivalência Tóxica de Benz[a]pireno, do inglês <i>Toxic Equivalence Concentration</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>

1. Introdução

Regiões costeiras densamente populosas e altamente industrializadas estão sujeitas a contaminação aguda e crônica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), compostos oriundos de fontes diagenéticas, petrogênicas e pirogênicas. Apesar dos HPA poderem ocorrer de forma natural suas principais fontes são antrópicas, como a combustão incompleta de biomassa, derrames de petróleo e derivados, incineração de resíduos domésticos e industriais, e emissões de gases de veículos automotores. Por serem compostos que possuem alta lipofilicidade, podem ser incorporados por organismos como moluscos, peixes e mamíferos, sendo bioacumulados em sua estrutura original e/ou metabolizados. Este acúmulo pode desencadear processos neurotóxicos, mutagênicos e cancerígenos, inclusive em seres humanos [1]–[3].

Realizar estudos em áreas mais vulneráveis à contaminação crônica e construir um nível de referência é de suma importância. Isto permite avaliar o risco ambiental e de segurança alimentar aos quais a população de uma região pode estar submetida, uma vez que consomem peixes e mariscos daquele local. Estes valores de referência também são importantes para possibilitar a avaliação da intensidade do impacto ambiental e socioeconômico causado em caso de acidentes com derrame de petróleo e derivados, como o ocorrido em 2019 no Nordeste brasileiro [4]–[6].

Em 2021 a Mission Blue (importante aliança mundial para a conservação marinha) incluiu a região do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (MONA Cagarras ou apenas MONA), localizada no Rio de Janeiro, em sua seleta e importante lista de “pontos de esperança” (*Hope Spots*, no original em inglês), que são locais considerados críticos para a saúde dos oceanos. O lançamento do “*Hope Spot* – Ilhas Cagarras e Águas do Entorno” ocorre devido à sua grande biodiversidade mesmo estando tão próxima a uma região de altíssima densidade populacional e intensas atividades industriais de diversas áreas, principalmente a petroquímica [7], [8].

Recentemente, em agosto de 2022, pesquisadoras do ICMBio fizeram o registro do primeiro filhote de baleia jubarte nascido em águas cariocas no entorno

do MONA. Este nascimento foi tão importante que as pesquisadoras deram o nome de Heloísa à filhote de jubarte, em homenagem à famosa canção “Garota de Ipanema”, de Tom Jobim e Vinícius de Moraes. O nascimento de Heloísa pode indicar que futuramente o litoral carioca também se torne um local de reprodução e nascimento de outros filhotes da espécie como ocorre no banco de Abrolhos-BA [9], [10].

Apesar de toda a biodiversidade, beleza, importância cênica e turística do MONA, não há, atualmente, um monitoramento contínuo e de longo prazo dos impactos sofridos devido à sua proximidade com a região metropolitana do Rio de Janeiro. Deste modo, se faz necessária a determinação de contaminantes orgânicos que chegam às ilhas. Neste trabalho faremos esta determinação através do uso de biomonitores, conforme o Plano de Pesquisa Monumento Natural Arquipélago das Ilhas Cagarras [11].

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) oriundos de atividades antrópicas no Monumento Natural das Ilhas Cagarras. Para este fim iremos:

- i. Determinar as concentrações de HPA parentais e seus homólogos alquilados em mexilhões do Monumento Natural das Ilhas Cagarras utilizando extração acelerada por solvente (ASE) com purificação na célula de extração e cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS);
- ii. Identificar possíveis fontes de contaminação através de razões diagnósticas e do perfil de distribuição dos HPA parentais e seus homólogos alquilados;

3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

3.1. Caracterização e fontes

Estudados há décadas por serem compostos neurotóxicos e possuírem ação mutagênica e carcinogênica [12], [13], os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos formados por dois ou mais anéis benzênicos fusionados entre si, e possuem fontes naturais e antropogênicas. Estes compostos estão presentes na atmosfera, corpos hídricos, sedimentos, solos, tecidos e fluidos de animais.[14].

De acordo com Neff (2002) [15], as principais atividades humanas nas quais os HPA são liberados no meio ambiente são: (1) incineração de resíduos industriais e residências; (2) pirólise de madeira para produção de carvão; (3) incêndios de campos e florestas; (4) craqueamento de querosene para produção de benzeno, tolueno e outros solventes orgânicos; (5) produção de acetileno a partir de gás natural; (6) emissões do motor; (7) queima de combustíveis fósseis para gerar eletricidade; (8) operações de exploração, produção, refino, armazenamento e transporte de petróleo. Esses fatores têm contribuído de forma constante e significativa para o aumento da distribuição de HPA nos ecossistemas desde o início do século XX [16].

A contaminação dos ecossistemas por esses compostos está amplamente relacionada às ações antrópicas, sendo o naftaleno, antraceno, criseno, coroneno, fluoranteno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno, pireno e benzo[a]pireno os HPA mais encontrados em casos de contaminação ambiental. O benzo[a]pireno é o HPA mais descrito na literatura devido à sua alta toxicidade, e é caracterizado por um alto grau de persistência e difícil remediação no ambiente [17].

Diversos estudos demonstraram a contaminação crônica de HPA em sedimento e águas da Baía de Guanabara [18]–[21] na cidade do Rio de Janeiro. Também foi determinada a presença desses compostos no ar da cidade de Niterói [22], que fica às margens da baía. Ambas as cidades são bastante populosas e industrializadas, possuindo refinarias de petróleo e grande tráfego de veículos,

gerando alta liberação de HPA na atmosfera, que se depositam nos sistemas aquáticos e terrestres próximos [23], [24].

Acidentes em plataformas de petróleo, como a *Deepwater Horizon*, em 2010 [25], e de navios petroleiros, como o *Estrella Pampeana*, em 1999 [26], representam fontes de contaminação aguda podendo causar significativos danos ao meio ambiente e também à população dependente social e economicamente da região afetada [14], [27] .

Das mais de 100 estruturas de HPA conhecidas, 16 delas são recomendadas pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) [28], desde 1970, para estudos de monitoramento ambiental. Neste trabalho estas moléculas estão identificadas coletivamente como 16HPA, sendo elas: **N**: Naftaleno; **ACF**: Acenaftileno; **ACE**: Acenafteno; **F**: Fluoreno; **Ph**: Fenantreno; **A**: Antraceno; **Fl**: Fluoranteno; **Py**: Pireno; **BaA**: Benz[a]antraceno; **Ch**: Criseno; **BbFl**: Benz[b]fluoranteno; **BkFl**: Benz[k]fluoranteno; **BaPy**: Benzo[a]pireno; **I-Py**: Indeno[1,2,3-cd]pireno; **DBahA**: Dibenzo[a,h]antraceno; **BghiPer**: Benzo[ghi]perileno. Algumas destas estruturas são classificadas como carcinogênicas e possivelmente carcinogênicas pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC). As estruturas destes compostos podem ser observadas na Figura 1 e um resumo de suas características físico-químicas estão dispostos na Tabela 1.

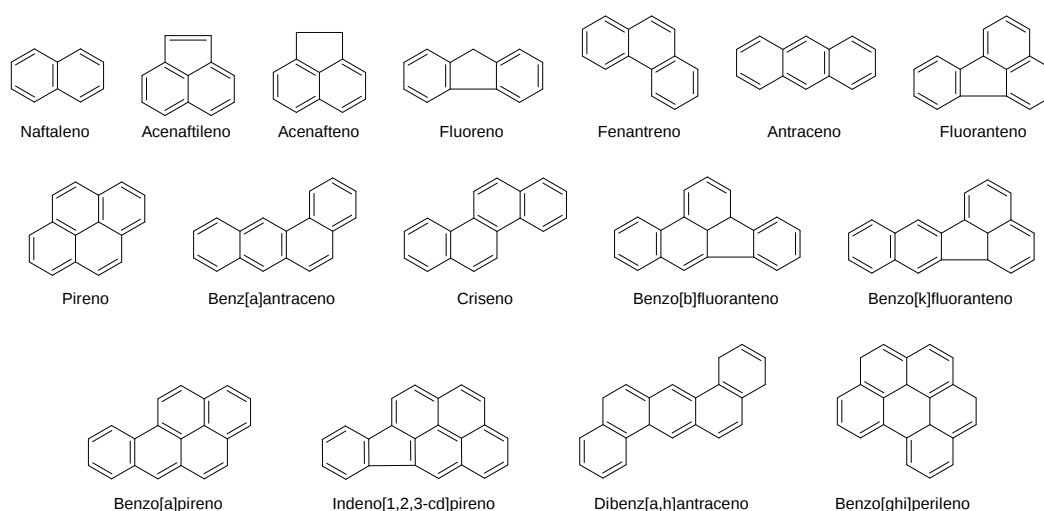


Figura 1. Estruturas dos 16 HPA prioritários da USEPA.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que influenciam em sua dispersão ambiental

HPA	Nº de anéis	Genotox.	Class. IARC	PM (g mol ⁻¹)	S a 25°C (mg L ⁻¹)	PV (Pa)	K _{OA} a 25°C
N	2	+	2B	128	31	10,4	3,37
ACF	3	?	NA	150	16,1	0,9	4,00
ACE	3	?	NA	154	3,8	0,3	3,92
F	3	-	3	166	1,9	0,09	4,18
Ph	3	?	3	178	1,1	0,02	4,57
A	3	-	3	178	0,045	0,001	4,54
Fl	4	+	3	202	0,26	0,00123	5,22
Py	4	?	3	202	0,132	0,0006	5,18
BaA	4	+	2B	228	0,011	2,80.10 ⁻⁵	5,91
Ch	4	+	2B	228	ND	5,70.10 ⁻⁷	5,86
BbFl	5	+	2B	252	0,0015	ND	5,80
BkFl	5	+	2B	252	0,0008	5,20.10 ⁻⁸	6,00
BaPy	5	+	1	252	0,0038	7,00.10 ⁻¹⁰	6,04
BghiPer	6	+	3	268	0,00026	ND	6,50
DBahA	5	+	2A	278	0,0006	3,79.10 ⁻¹⁰	6,75
I-Py	6	+	2B	278	ND	ND	ND

Genotox.: Genotoxicidade; +: Genotox. Positiva; ?: Genotox. Questionável; -: Genotox. Negativa; IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer; Classificação IARC: 1 – Carcinogênico; 2A – Provavelmente carcinogênico; 2B – Possivelmente carcinogênico; 3 – Não classificado. NA – Não avaliado; ND: Não determinado; PM – Peso molecular; S – Solubilidade; PV – Pressão de Vapor; N: Naftaleno; ACF: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; F: Fluoreno; Ph: Fenantreno; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; BbFl: Benz[b]fluoranteno; BkFl: Benz[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno. Fonte: Adaptado de Meire *et al.* (2007) [23] e Paz *et al.* (2017) [29].

Os HPA possuem um grau considerável de estabilidade devido à sua conformação estrutural, que é diretamente proporcional ao número de anéis aromáticos presentes, portanto, quanto maior esse valor, maior sua permanência no ambiente e dificuldade em sua eliminação [30], [31]. Os compostos com 4 a 6 anéis possuem maior massa molecular (HMW) e são predominantes quando a origem é

pirolítica, ou seja, provenientes da queima incompleta de matéria orgânica natural e fóssil. Já os HPA de baixa massa molecular (LMW), que possuem 2 a 3 anéis, são predominantes quando há origem petrogênica, sendo provenientes principalmente de atividades humanas relacionadas ao petróleo e seus derivados, como derrames na produção offshore, acidentes de transporte, manuseio e processamento [14], [32].

À temperatura ambiente, os HPA são compostos sólidos com características gerais compartilhadas por todos os compostos: alto ponto de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor que tende a aumentar com a diminuição do peso molecular, tornando assim os LMW mais voláteis [33]. A volatilidade é uma das propriedades que exercem influência sobre a toxicidade desses compostos, pois propicia sua ocorrência em diferentes compartimentos ambientais. Os LMW são os mais representativos na atmosfera devido aos processos de queima. Por serem os mais voláteis, o potencial carcinogênico dos LMW é incerto, pois são facilmente perdidos por processos de volatilização. No entanto, por serem mais polares e solúveis, os LMW podem permanecer disponíveis para a biota, mesmo que por um curto período, e exercer toxicidade [34], [35].

Com o aumento da massa molecular há aumento do coeficiente de partição octanol/água (K_{OA}), que é inversamente proporcional à solubilidade do composto em água. Desta forma, com o aumento de K_{OA} os HPA tendem a sair da fase dissolvida, e se ligam fortemente a partículas em suspensão e ao sedimento devido à presença de matéria orgânica, diminuindo sua biodisponibilidade aos organismos presentes na coluna de água [15], [17].

Os HPA podem ser degradados por processos naturais como a foto-oxidação, devido à incidência de luz UV, e a biodegradação por bactérias e fungos no ambiente marinho. Quando estão associados a partículas em suspensão ou sedimento esses compostos são menos suscetíveis à foto-oxidação do que quando estão em solução. As taxas de fotodegradação variam de composto para composto, sendo os homólogos alquilados (alquil-HPA) em geral mais sensíveis que os parentais [36].

Diversos microrganismos utilizam hidrocarbonetos alifáticos, heterocíclicos e HPA como fonte de carbono e oxidam estes compostos

completamente, resultando em apenas CO₂ e água. Porém, quando metabolizados por alguns organismos procariontes (alguns tipos de bactérias e cianobactérias) e eucariontes (fungos, plantas e animais), pode haver a produção de subprodutos (metabólitos) tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Segundo estudos de Dutta e Harayama (2000), Oudot (1984) e Bossert e Bartha (1986), citados por Neff (2002) [15] HPA mais leves como o naftaleno e o dimetilfluoreno são quase que completamente biodegradados por bactérias, enquanto que HPA de maior massa molecular, como o Ch, DaA e Per, são resistentes à degradação microbiana completa ou são degradados muito lentamente.

As estruturas dos HPA podem possuir ramificações alquila. Quando não possuem ramificações são chamados de HPA parentais (C0), e quando as possuem são conhecidas como HPA alquilados ou homólogos alquilados (alquil-HPA). Em estudos de avaliação ambiental para pesquisa ou fins forenses podemos avaliar a presença destas estruturas afim de diferenciar as fontes do aporte destes compostos no meio ambiente [37]. A identificação de alquil-HPA nestes estudos podem se dar através do seu número de alquilações, como por exemplo, o C1-Naftalenos, que representa a soma de 1-metilnaftaleno e 2-metilnaftaleno.

HPA produzidos a partir da pirólise de matéria orgânica apresentam predominância de compostos de 4 a 6 anéis (HMW) em relação aos de 2 a 3 anéis (LMW). Além disso, o composto parental não alquilado (C0) apresenta dominância, ou seja, ele é encontrado em maior concentração que seus homólogos alquilados. Assim, observa-se uma distribuição em formato de rampa decrescente: C0 > C1 > C2 > C3 > C4 (Figura 2). É possível que o composto com dominância seja um homólogo com apenas um ou dois substituintes alquilados [15], [38], [39].

HPA de fontes petrogênicas apresentam predominância de LMW sobre HMW, com perfil distribuição entre o parental e seus alquilados em formato de sino: C0 < C1 < C2 > C3 > C4 (Figura 2) [17], [38], [39]. Segundo Jaffé et al. (1995 e 1998) [40], [41] a abundante presença de homólogos alquilados (alquil-HPA) é uma forte característica de fontes petrogênicas, principalmente combustíveis fósseis (queimados ou não). Ao sofrerem intemperismo ou degradação, o perfil de distribuição dos HPA de fontes petrogênicas pode ser alterado para um característico formato de rampa crescente, com o parental apresentando menor

concentração em relação a seus homólogos alquilados : $C0 < C1 < C2 < C3 < C4$ (Figura 2) [15], [38], [39].

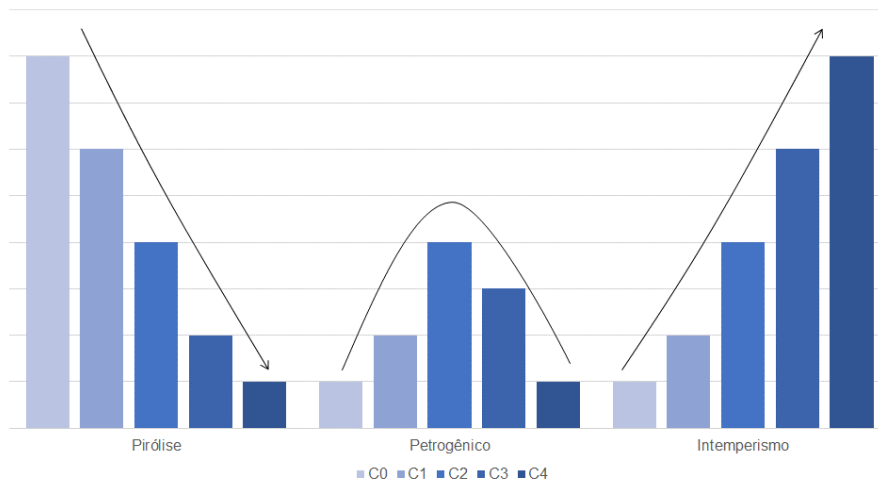


Figura 2. Perfis de distribuição de HPAs de fontes pirogênicas e petrogênicas, bem como produtos de intemperismo.

3.2. Bioacumulação e risco alimentar

Animais invertebrados, principalmente da classe dos moluscos bivalves, são amplamente utilizados no biomonitoramento de regiões costeiras devido às suas características de alimentação e habitat: são animais filtradores que possuem baixa capacidade de metabolização, acumulando assim altas concentrações de compostos orgânicos e metais em seus tecidos, apresentam larga distribuição geográfica, tolerância a uma boa faixa de salinidade e estresse ambiental. Além disto, são sésseis e as concentrações de compostos tóxicos encontrados em seus corpos tendem a representar o estado da área em que foram coletados [6], [42], [43].

Quanto maior o LogK_{OA} maior a lipofilicidade dos HPA. Deste modo, compostos com $\text{K}_{\text{OA}} > 4$ podem ser facilmente incorporados por organismos marinhos. A bioacumulação de HPA pode estar relacionada às características biológicas dos indivíduos, como a capacidade de metabolização e excreção e, também, às vias de exposição às quais esses animais são submetidos [44], [45]. Espécies como a ostra-do-mangue, *Crassostrea rhizophorae*, e o mexilhão *Perna perna*, que são moluscos bivalves filtradores encontrados aderidos a caules e rochas

em pequenas profundidades, podendo até mesmo ficar acima da lâmina de água dependendo das marés, estão mais expostos a contaminantes que estão agregados ao material particulado atmosférico e em suspensão na coluna de água, como os HPA de baixa massa molecular, do que aos contaminantes biodisponíveis nos sedimentos [42]. Por outro lado, espécies que são encontradas em contato direto com sedimento e/ou o ingerem para se alimentar dos detritos ali depositados, como o poliqueta *Armandia brevis*, tendem a acumular HPA de alta massa molecular que se adsorvem às partículas orgânicas e também HPA de baixa massa molecular encontrados na água intersticial [46], [47].

Em geral, a metabolização de compostos apolares como os HPA se dá por oxidação e hidroxilação, a fim de torná-los mais polares e hidrossolúveis. Esta oxidação ocorre por meio de um sistema enzimático conhecido como sistema da oxigenase de função mista (MFO) do citocromo P450, que é induzido no fígado, rins e outros tecidos de peixes, aves, mamíferos e invertebrados superiores, eliminando assim os compostos bioacumulados através da bile e urina. Moluscos bivalves possuem baixa atividade de MFO, então a liberação de HPA bioacumulados nos tecidos moles desses moluscos ocorre principalmente por particionamento passivo com o meio externo sendo de duas a três ordens de magnitude menor que a taxa de metabolização realizada pelo fígado dos peixes. Muitos dos HPA que podem induzir a atividade de MFO em peixes são carcinógenos conhecidos ou suspeitos, e atuam como indutores do sistema citocromo P450 da linha celular de hepatoma humano. O benzo[k]fluoranteno é cerca de 1000 vezes mais ativo na indução deste sistema que o benzo[ghi]perileno, por exemplo [15].

O potencial carcinogênico dos HPA em mariscos e outros alimentos para humanos pode ser expresso pelo Quociente de Equivalência Tóxica de Benz[a]pireno (TEQ BaPy, *Toxic Equivalent Quotient*), Equação 1, que é calculado através do somatório da multiplicação do Fator de Equivalência Tóxica (*Toxic Equivalency Factor*, TEF_i) para os todos os HPA individuais por suas concentrações (C_i, ng g⁻¹) nas amostras estudadas [42], [48]. Os valores de TEF_i para os HPA que possuem potencial carcinogênico estão dispostos na Tabela 2.

Equação 1. Quociente de Equivalência Tóxica de Benz[a]pireno (TEQ BaPy)

$$\text{TEQ BaPy} = \sum \text{TEF}_i \times C_i \text{ (ng g}^{-1}\text{)}$$

Tabela 2. HPA carcinogênicos e seus respectivos Fatores de Equivalência Tóxica (TEF_i) em relação ao benzo[a]pireno. Adaptada de ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) (2019) [49]

HPA	BaA	Ch	BbFl	BkFl	BaPy	IPy	DBahA	BghiPer
TEF _i	0,145	0,0044	0,140	0,066	1,0	0,232	1,11	0,022

BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno.

O risco incremental de câncer ao longo da vida (ILCR, Equação 2) de uma pessoa através da exposição à alimentos contaminados é obtido através da análise dose-resposta, convertendo a exposição diária média ao risco adicional ao longo da vida através do fator de inclinação (*Slope factor*, SF) [50]. Valores de IRLC acima de 1×10^{-5} indicam potenciais riscos. Logo, uma avaliação de risco deve ser refinada e/ou medidas de gerenciamento de risco devem ser tomadas [49]. Esses cálculos são de extrema importância para avaliar impactos à saúde humana em casos de acidentes envolvendo derrames de petróleo e derivados, por exemplo.

Equação 2. Equação para o cálculo do ILCR - risco incremental de câncer ao longo da vida [50]

$$\text{IRLC} = \frac{E_d \times EF \times ED \times SF \times CF}{(BW \times AT)}$$

Onde:

E_d: nível diário de exposição a HPA na dieta (ng dia⁻¹);

EF: frequência de exposição (dias ano⁻¹);

ED é a duração da exposição (anos);

SF: *slope fator* de câncer para benzo[a]pireno (7,3 mg kg pc⁻¹ dia⁻¹);

CF: fator de conversão (10⁻⁶ mg ng⁻¹).

BW: peso corporal médio da população (kg);

AT: expectativa de vida média de uma população humana para agentes cancerígenos.

Após o derrame de óleo que atingiu o litoral do nordeste brasileiro, em 2019, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [49] determinou valores limites regulatórios (específicos para esse tipo de acidente) para concentração de HPA carcinogênicos e genotóxicos e também para os não carcinogênicos e não genotóxicos em peixes, moluscos e crustáceos consumidos pelas populações humanas atingidas. Os níveis máximos recomendados de TEQ BaPy são de $6,0 \text{ ng g}^{-1}$, para peixes, e $18,0 \text{ ng g}^{-1}$ (peso úmido), para moluscos e crustáceos. A *European Food Safety Authority* (EFSA) [51], no entanto, recomenda $5,0 \text{ ng g}^{-1}$ para BaPy e $30,0 \text{ ng g}^{-1}$ para $\Sigma 4\text{HPA}$ (somatório de BaPy + BaA + BbFl + Ch) em moluscos bivalves, sendo estes os valores regulamentados na União Europeia, desde 2011 [52].

4.

HPA na costa atlântica da América do Sul e Caribe: uma revisão sistemática sobre o biomonitoramento de regiões costeiras utilizando invertebrados marinhos

Ecossistemas aquáticos, incluindo rios, estuários e o oceano, de regiões costeiras densamente povoadas e altamente industrializadas estão sujeitos a uma miríade de contaminantes orgânicos e inorgânicos [53]. Neste cenário, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são uma classe de compostos orgânicos de particular preocupação ambiental, pois são oriundos principalmente de fontes petrogênicas e pirogênicas, ubíquos, relativamente persistentes, bioacumuláveis nos tecidos adiposos e comprovadamente neurotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos em organismos vivos [2], [3], [44].

Os dados de *baseline* dos níveis de HPA em biota são um componente relevante – juntamente com as vulnerabilidades socioeconômicas e ambientais – para avaliar os riscos potenciais à saúde dos ecossistemas e da população humana, incluindo preocupações com a segurança alimentar, em áreas impactadas por contaminação crônica e/ou aguda. Por exemplo, a falta de informações prévias sobre a contaminação de HPA limitou ações efetivas – para mitigar os impactos e garantir a segurança alimentar – após grandes derramamentos de óleo, como aqueles que ocorreram com a plataforma *Deepwater Horizon* no Golfo do México, em 2010 [25], [54] e no nordeste do Brasil, em 2019 [27], [55].

Animais invertebrados são utilizados há algumas décadas como biomonitores eficientes devido ao seu metabolismo e hábitos de alimentação que levam à bioacumulação de diversos tipos de contaminantes. Os moluscos bivalves são frequentemente utilizados como biomonitores de exposição aguda e prolongada aos HPA devido à sua ampla distribuição geográfica, são filtradores, fáceis de coletar, são animais sésseis com tolerância a uma faixa considerável de salinidade e representam uma fonte relevante de proteína ao ser humano, sendo consumidos rotineiramente por diversas populações [43], [56], [57].

Considerando a importância e as ameaças da poluição por HPA no Brasil e regiões adjacentes, que são derivadas de aportes crônicos associados à produção, transporte e consumo de combustíveis fósseis, bem como de eventos agudos como

o derramamento de óleo no NE do Brasil, uma revisão sistemática de literatura (RSL) foi realizada para avaliar a qualidade e relevância do banco de dados de carga corporal de HPA utilizando animais invertebrados encontrados na região costeira banhada pelo Oceano Atlântico na América do Sul e Caribe.

4.1.

Metodologia da pesquisa

Utilizando o software StArt (*State of the Art by Systematic Review*, v. 3.3 Beta 03, disponível em http://lapes.dc.ufscar.br/tools/start_tool) como apoio, a RSL foi realizada em três etapas (Figura 3):

1) Planejamento, etapa na qual foram definidas as diretrizes da RSL como sua questão principal, os critérios para aceite e rejeição de artigos, palavras-chave e bases de dados a serem utilizadas;

2) Execução, etapa na qual as *strings* de busca foram criadas (a partir das palavras-chave pré-definidas) e executadas nas bases de dados escolhidas. Assim, os artigos relevantes foram selecionados de acordo com os critérios de rejeição e aceitação definidos no planejamento; e por fim,

3) Sumarização, etapa na qual as informações mais relevantes e os dados científicos foram extraídos dos artigos selecionados, seguido por uma sintetização a fim de possibilitar a compreensão do estado da arte do tema proposto.

As palavras-chave e *strings* de busca utilizados estão dispostos no Anexo I.

A questão principal desta RSL foi definida como: “Qual o nível de conhecimento sobre os “*hot spots*” de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na zona costeira da América do Sul e Caribe, banhadas pelo Oceano Atlântico, utilizando o biomonitoramento com invertebrados marinhos?”. Esta questão foi respondida através de 5 questões secundárias ao final da sumarização dos artigos selecionados:

P1 – “Quais áreas costeiras da América do Sul e Caribe, banhadas pelo Oceano Atlântico, possuem estudos sobre contaminação por HPA utilizando invertebrados como biomonitores?”;

P2 – “Quais os invertebrados mais pesquisados?”;

P3 – “Quais as concentrações médias e perfil de distribuição de HPA petrogênicos e pirolíticos encontradas nas áreas estudadas?”;

P4 – “Há estudos sobre a incorporação diferenciada de HPA e HPA alquilados em invertebrados? Se sim, qual o perfil?”;

P5 – “Nos locais estudados, já houveram derramamentos de petróleo e derivados?”.

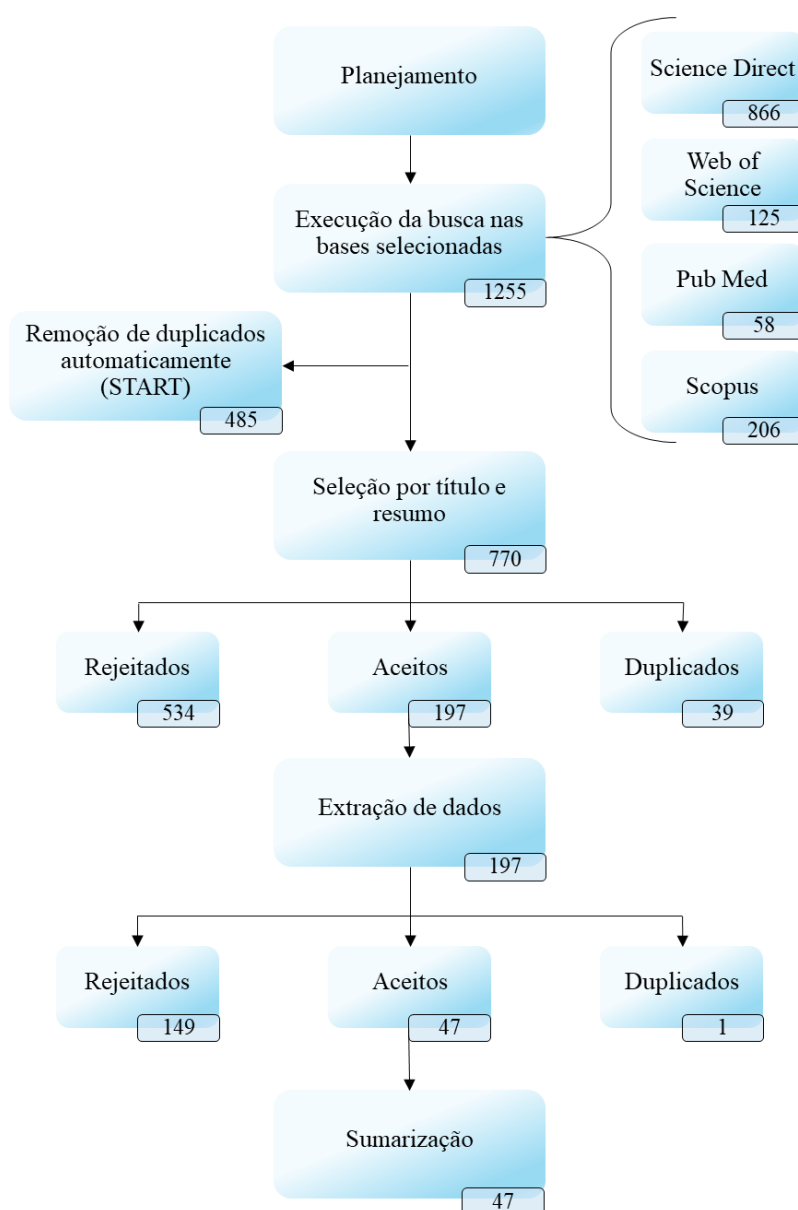


Figura 3. Fluxograma do processo desta revisão sistemática

Nesta RSL foram considerados apenas artigos científicos inéditos, em inglês, espanhol e português brasileiro, que contivessem dados de determinação de HPA em animais invertebrados com caráter de biomonitoramento em ambientes costeiros da América do Sul e Central, banhadas pelo Oceano Atlântico, sendo considerados artigos da Argentina ao Caribe, publicados nos últimos 50 anos (1972 – 2022). Somente foram aceitos artigos que estão disponíveis para consulta e download nas bases pesquisadas (via Portal de Periódicos CAPES ou login da Universidade) e que seguiram critérios de QA/QC (controle e garantia de qualidade).

Devido à necessidade de construir um nível de referência, foram considerados estudos de toxicologia que determinaram HPA em animais coletados em ambientes possivelmente expostos a contaminantes orgânicos e expuseram estes dados em seus estudos. Revisões, resumos estendidos apresentados em congressos, dissertações de mestrado, teses de doutorado, capítulos de livros e outros resultados foram descartados.

4.2.

Resultados e discussão da RSL

Foram encontrados 1255 artigos nas quatro bases de dados pesquisadas: 866 na *Science Direct*, 206 no *Scopus*, 125 no *Web of Science* e 58 no *PubMed* (Figura 3). Deste total foram removidos 485 artigos duplicados identificados automaticamente pelo software StArt. Os 770 artigos restantes foram avaliados quanto à adequação do título e resumo ao tema da RSL, sendo considerados aceitos apenas 197 para avaliação total do conteúdo e seleção final. A partir daí foram selecionados 47 artigos que possuem total adequação ao tema proposto, descrição da validação de seus métodos analíticos e apresentação numérica de dados dos compostos analisados (Tabela 3).

Tabela 3. Estudos realizados na costa atlântica da América do Sul e Caribe utilizando invertebrados nos últimos 50 anos obtidos através da Revisão Sistemática de Literatura

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Aguirre-Rubi et al. (2018) [58]	Colômbia	Isla Barú, Isla Brujas, Marina Santa Marta, Isla Maparadita, Taganga	2012 - 2013	<i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	15	41 - 1299,5 ⁽¹⁾	41 - 1299,5 ⁽¹⁾	0,1 - 1,6	NA
	Nicarágua	Punta Lora, Half Way Cay, Pigeon Cay	2012 - 2013	<i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	15	48 – 365 ⁽¹⁾	48 – 365 ⁽¹⁾	0,49 - 1,93	NA
Aguirre-Rubi et al. (2019) [59]	Nicarágua	Pigeon Cay, Punta San Gabriel	2012 - 2013	<i>P. arctata</i>	Mollusca	15	3 – 339 ⁽¹⁾	3 – 339 ⁽¹⁾	0,3 - 43	NA
Amin et al. (2011) [32]	Argentina	Baía de Ushuaia	1999 e 2003	<i>M. edulis chilensis</i>	Mollusca	39	2,24 - 2,420 ⁽⁶⁾	0,49 - 335,3 ⁽⁶⁾	0,13 - 1,25 ⁽⁶⁾	NA
Arias et al. (2009) [43]	Argentina	Bahía Blanca	2005 - 2006	<i>Brachidontes sp. and Tagelus sp.</i>	Mollusca	17	349-1597 (PS)	348 - 1597 (PS) ⁽²⁾	NA	NA
Azevedo et al. (2004) [60]	Brasil	Baía de Guanabara	1996	<i>P. perna</i>	Mollusca	NI	68 – 432 (PS) ⁽³⁾	68 – 432 (PS) ⁽³⁾	NA	NA
Bastolla et al. (2022) [61]	Brasil	Baías da Ilha de Santa Catarina	2020	<i>C. gigas</i>	Mollusca	32	37 – 144 (PS)	17,9-58,9 (PS)	1,15	NA

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Batista et al. (2013) [6]	Brasil	Baía de Guanabara, MoNa Cagarras, Itaipú	2010	<i>P. perna</i>	Mollusca	33	74 - 7327 (PS)	19 - 1500 (PS) ₍₁₎	0,06 - 0,43	NA
	Brasil	Baía de Guanabara, MoNa Cagarras, Itaipú	2010	<i>H. heliophila</i>	Porifera	33	117 - 4539 (PS)	80 - 1163 (PS) ₍₁₎	0,05 - 0,08	NA
Colombo et al. (2005) [26]	Argentina	Río de la Plata	1999	<i>C. fluminea</i>	Mollusca	NI	1000 - 16000	1000 - 16000	NA	NA
Commendatore et al. (2015) [62]	Argentina	Golfo de San Jorge	2010	<i>M. edulis</i> , <i>A. atra atra</i>	Mollusca	24	<0,10 - 83,0 (PS)	<0,10 - 54,9 (PS)	NA	NA
Eça et al. (2021) [42]	Brasil	Baía de Todos os Santos	2010 - 2011	<i>A. flexuosa</i> , <i>C. rhizophorae</i> , <i>M. guyanensis</i>	Mollusca	24	66 - 505 (PS)	38 - 459 (PS)	0,15	BAF = 0,20 a 2,9; TEQ BaPy = 0,11 a 98,8; ILRC = 2 x 10 ⁻⁶ a 10 x 10 ⁻⁴
Ferreira et al. (2020) [63]	Brasil	Estuário de Laguna	2014	<i>C. gasar</i>	Mollusca	NI	195,03 - 1976,42 (PS) ₍₃₎	195,03 - 1976,42 (PS) ₍₃₎	NA	NA
Ferreira et al. (2021) [64]	Brasil	Estuário de Laguna	2013	<i>C. gasar</i>	Mollusca	NI	407 - 784,33 (PS) ₍₃₎	407 - 784,33 (PS) ₍₃₎	19,60 - 193,93	NA
Fontenelle et al. (2019) [65]	Brasil	Estuário Santos-São Vicente e Cananeia-Iguape	2016	<i>C. brasiliana</i>	Mollusca	24	671-1929 (PS)	412,8 - 885,8 (PS)	0,31 - 0,44	NA

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Francioni et al. (2007a) [1]	Brasil	Baía de Guanabara, Itaipú	1999 - 2000	<i>P. perna</i>	Mollusca	35	81,9 - 354,0	19,8 - 64,8	5,49 - 38,84	NA
Francioni et al. (2007b) [56]	Brasil	Baía de Guanabara, Itaipú	1999 - 2004	<i>P. perna</i>	Mollusca	35	60 – 6721	9 – 273	NA	NA
Gouveia et al. (2022) [66]	Brasil	Estuário Santos-São Vicente	2019	<i>C. brasiliana</i> , <i>L. subrugosa</i> , <i>S. brasiliensis</i>	Mollusca	32	137 – 812 ⁽¹⁾	48,91 - 212,33 ⁽¹⁾	NA	NA
Jaffé et al. (1995) [40]	Venezuela	Tuy River	1990	<i>T. mactroidea</i>	Mollusca	25	1900 - 29000 (PS)	NI	NA	NA
Jaffé et al. (1998) [41]	Venezuela	Morrocoy National Park	1991	<i>I. alatus</i>	Mollusca	21	51,81 - 120,17	21,3 - 49,91 ⁽⁴⁾	NA	NA
Kanhai et al. (2014) [50]	Trinidad and Tobago	Caroni Swamp	2011	<i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	16	19,5-64,7 (PU) / 109 - 362 (PS)	19,5-64,7 (PU) / 109 - 362 (PS)	NA	BaPy = 11,3 a 19,9; ILRC = 8,4×10 ⁻⁶ a 1,6×10 ⁻⁵
Lourenço et al. (2015) [67]	Brasil	Bacia de Campos	2012	<i>N. nodosus</i>	Mollusca	37	142 - 4135 (PS)	19 – 499 (PS)	0,15 - 0,87	NA
Lourenço et al. (2016) [68]	Brasil	Bacia Potiguar	2009 - 2011	<i>C. brasiliana</i>	Mollusca	37	22 - 1105 (PS)	<0,04 - 83 (PS)	0 - 3,91	NA
Lourenço et al. (2019) [69]	Brasil	Canal São Sebastião	2008	<i>A. caprellida</i> , <i>A. hyalidae</i>	Arthropoda	21	14,6 - 4693 (PS)	5,6 - 2288,53 (PS)	0 - 118	NA

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Magalhães et al. (2022) [27]	Brasil	Litoral de Pernambuco	2019 - 2020	<i>A. flexuosa</i> , <i>C. danae</i> , <i>C. rhizophorae</i> , <i>Farfantepenaeus spp.</i> , <i>G. cruentata</i> , <i>L. schmitt</i> , <i>M. charruana</i> , <i>U. cordatus</i> , <i>X. kroyeri</i>	Mollusca, Arthropoda	37	18,06 - 342,56 (PU)	3,74 - 132,67 (PU)	NA	TEQ BaPy < 18
Martins et al. (2020) [70]	Brasil	Baía de Todos os Santos	2014	<i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	16	1,55 - 37,8	1,55 - 37,8	0,33 - 1,33	TEQ BaPy = 0,28 - 4,20
Melo et al. (2022) [4]	Brasil	Nordeste brasileiro (pós derrame)	2019 - 2020	<i>camarões</i> , <i>lagostas</i> , <i>mexilhões</i> , <i>ostras e polvo</i>	Mollusca	8	<LOQ – 156 ⁽⁵⁾	NI	NA	TEQ BaPy = 0,46 – 15,6
Miguel-Gallo et al. (2017) [71]	Cuba	Cienfuegos Bay	2009 - 2010	<i>P. viridis</i>	Mollusca	16	47,38 - 89,30	47,38 - 89,30	NA	NA
Moreira et al. (2019) [72]	Brasil	Mucuripe	2011	<i>A. flexuosa</i> , <i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	39	84 - 743	52 - 495	0 - 3,7	NA
Nudi et al. (2007) [73]	Brasil	Baía de Guanabara	2003 - 2004	<i>U. cordatus</i>	Arthropoda	37	206 - 62000	26 - 3000	NA	BAF = 0,7 - 35
Oliva et al. (2015) [48]	Argentina	Bahía Blanca	2013	<i>B. rodriguezii</i>	Mollusca	17	38,4 - 2048,5 (PS)	38,4 - 2048,5 (PS)	1,05 - 48,40	TEQ BaPy = 0,31 - 4,43

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Paletto et al. (2008) [74]	Argentina	Bahía Nueva	20??	<i>A. atra atra</i> , <i>T. petitiiana</i>	Mollusca	17	780 - 2010 (PS)	NI	0,08 - 9,80	0,16 < BAF 160,21
Pereira et al. (2007) [75]	Brasil	Canal São Sebastião	2001 e 2002	<i>P. perna</i>	Mollusca	NI	130 - 1630 (PS) ⁽³⁾	NI	NA	NA
Pereira et al. (2010) [76]	Brasil	Região costeira de São Paulo	2005 a 2006	<i>P. perna</i>	Mollusca	NI	32,1 - 394,5 (PS) ⁽³⁾	NI	NA	NA
Primost et al. (2018) [77]	Argentina	Atlantic Patagonia	200??	<i>B. globulosus</i>	Mollusca	17	<LD – 560 (PS)	<LD – 560 (PS)	NA	NA
Ramdine et al. (2012) [78]	Antilhas francesas	Guadeloupe	2008	<i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	19	66 – 961 (PS)	NI	NA	NA
Ramos et. al (2017) [79]	Brasil	Baías da Ilha de Santa Catarina e Baía de Guanabara	2014 e 2015	<i>P. perna</i>	Mollusca	37	432,69 - 848,78 (PS)	38,96 - 243,59 (PS)	NA	NA
Righi et al. (2022) [80]	Brasil	Baías de São José e São Marcos	2012 - 2014	<i>C. ornatus</i> , <i>C. bocourti</i>	Arthropoda	9	98,8 ± 66,8 - 600,2 ± 66,8 (PU)	NI	NA	NA
Santiago et al. (2016) [81]	Brasil	Macaé	2012 - 2013	<i>P. perna</i>	Mollusca	37	80 - 6016 (PS)	37,8 - 169	NA	NA

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Sericano et al. (1995) [82]	Vários	Belize, Honduras, Costa Rica, Panamá, Colômbia, Jamaica, Cuba, Aruba, Venezuela, Trinidad, Brasil, Uruguai e Argentina.	1991 - 1992	várias	Mollusca	18	380 (Santos) a 740 (B. de Guanabara); 110 (Atalaya) a 830 (Hudson); demais locais < 100 (PS)	NI	NA	NA
Singh et al. (1992) [33]	Trinidad and Tobago	Cocorite, Orange Valley, Cacandee, Carli Bay e Mosquito Creek	1987 -1988	<i>M. guyanensis</i> , <i>C. sapidus</i>	Mollusca, Arthropoda	NI	0,42 ± 0,03 - 16,21 ± 1,01 ⁽⁷⁾	NI	NA	NA
Soares et al. (2021) [83]	Brasil	Alagoas	2019 - 2020	<i>A. flexuosa</i>	Mollusca	16	33,4 - 114,6	33,4 - 114,6	NA	TEQ BaPy = 6,54
Soares-Gomes et al. (2010) [5]	Brasil	Baía de Guanabara	2005 - 2006	<i>U. cordatus</i> , <i>F. citerosum</i>	Arthropoda	NI	10 – 380 ⁽³⁾	NI	NA	NA
Souza et al. (2012) [84]	Brasil	Baías da Ilha de Santa Catarina	2009	<i>C. gigas</i>	Mollusca	NI	19,6 – 1594 (PS) ⁽³⁾	NI	NA	NA
Souza et al. (2021) [83]	Brasil	Sergipe-Poxim	2017	<i>Crassostrea</i> sp.	Mollusca	16	<LQ- 18,1 (PS)	<LQ- 18,1 (PS)	0,09 - 0,30	BAF = 0,5 - 2,1

Referência	País	Locais	Ano de Coleta	Espécie	Filo	Nº HPA analisados	ΣTOTAL HPA (ng g ⁻¹)	Σ16HPA (ng g ⁻¹)	LMW/HMW (MIN - MÁX)	BAF, TEQ BaPy, ILRC
Torres et al. (2014) [85]	Brasil	Estuário Santos-São Vicente	2008 -2010	<i>C.brasiliana</i> , <i>C. rhizophorae</i>	Mollusca	16	43,6 ± 12,2 - 619,5 ± 278,6 (PS)	43,6 ± 12,2 - 619,5 ± 278,6 (PS)	NA	BAF = 0,253 - 0,735
Yoshimine e Carreira (2012) [86]	Brasil	Baía de Ilha Grande	2011	<i>P. perna</i>	Mollusca	38	4,88 - 584	4,03 - 22,4	NA	NA
Yoshimine et al. (2012) [57]	Brasil	Culturas em SP e RJ, MONA, Baía de Guanabara, outros	2011	<i>P. perna</i>	Mollusca	38	32,75 - 1409,86 (PS)	20,31 - 238,93 (PS)	NA	TEQ BaPy < 10
Zacchi et al. (2018) [87]	Brasil	Baía de Guaratuba	2012	<i>C. brasiliiana</i>	Mollusca	NA	7,27 - 17,51 (PS) ⁽³⁾	7,27 - 17,51 (PS) ⁽³⁾	NA	NA

PS = Peso seco; PU = Peso úmido; ⁽¹⁾ = Σ15HPA; ⁽²⁾ = Σ17HPA; ⁽³⁾ = total de PAH; ⁽⁴⁾ = Σ10HPA; ⁽⁵⁾ = Σ8PAHs (BaPy, Ch, BaA, BbFl, BkFl, BghiPer, DBahA, IPy); ⁽⁶⁾ = µg g⁻¹ lipídeos; ⁽⁷⁾ = µg g⁻¹ peso fresco em unidades de equivalentes em criseno (Ch).; NI: Não informado no estudo; NA: Não avaliado no estudo; PS: Peso seco; PU: Peso úmido; LMW/HMW: Razão do somatório dos HPA de baixa massa molecular sobre o somatório dos HPA de alta massa molecular; BAF: fator de bioacumulação; TEQ BaPy: concentração equivalente total de benzo[a]pireno; ILRC: risco incremental de câncer ao longo da vida; MONA: Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras.

O *International Mussel Watch* (IMW) foi o maior estudo realizado nas américas utilizando moluscos bivalves na determinação da contaminação por HPA e suas origens. As Américas Central e do Sul foram incluídas no programa no início dos anos 90, e as maiores concentrações foram encontrados na Baía de Santos (380 ng g⁻¹) e Baía de Guanabara (740 ng g⁻¹), ambas no Brasil [79], [82].

A partir dos anos 1990 foram realizados diversos estudos no Brasil utilizando moluscos como biomonitorios, representando cerca de 66% de todos os estudos do gênero realizados na América do Sul e Caribe (Figura 4). Os estudos foram realizados com objetivo de determinar os níveis de poluição por contaminantes orgânicos em ambientes com forte influência antropogênica, como a Baía de Guanabara, Estuário de Santos e Baía de Todos os Santos. Também foram realizados estudos em locais considerados “limpos”, por serem longe de centros industrializados ou serem utilizados na produção de bivalves para consumo humano, como locais das Baías da Ilha de Santa Catarina, Baía de Ilha Grande e Baía de Guaratuba.

Publicações utilizando invertebrados para determinação de HPAs na América do Sul (Atlântico) e Caribe (1987 – 2022)

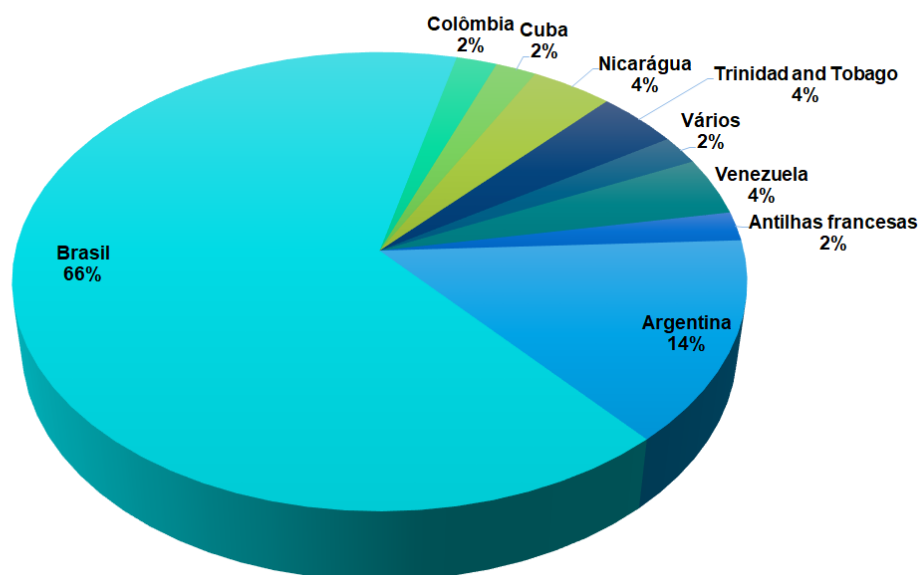


Figura 4. Países na costa atlântica da América do Sul e Caribe onde foram realizadas análises de HPA em invertebrados entre 1987 e 2022

Colombo et al. (2005) [26], Francioni et al. (2007b) [56], Santiago et al. (2016) [81], Singh et al. (1992) [88], Soares et al. (2021) [89], Soares-Gomes et al. (2010) [5], Souza et al. (2021) [83] determinaram HPA em bivalves e artrópodes marinhos para determinar impactos à fauna e maricultura local após derrames de petróleo e derivados na Argentina, Brasil e Trindade e Tobago, encontrando concentrações de HPA totais que variaram de 0,42 a 16000 ng g⁻¹.

A Baía de Guanabara é o local com maior número de estudos realizados no Brasil (22%). Azevedo et al. (2004) [60], Nudi et al. (2007) [73], Soares-Gomes et al. (2010) [5], Batista et al. (2013) [6], Francioni et al. (2007a e 2007b) [1], [56], Ramos et. al (2017) [79] e Yoshimine et al. (2012) [57] encontraram concentrações de Σ TotalHPA variando de 10 a 62.000 ng g⁻¹, utilizando mexilhões, esponjas, cracas e caranguejos encontrados nas águas da Baía de Guanabara e dos manguezais localizados ao seu redor.

Locais considerados não poluídos podem ser afetados por diversos tipos de fontes antropogênicas como derrames acidentais de embarcações, deposição atmosférica contendo HPA derivados da queima de combustíveis fósseis como gasolina e diesel, queimadas acidentais ou utilizadas na agricultura, ou ainda no pior dos casos, derrames de centenas de litros de petróleo e derivados durante a prospecção, transporte e distribuição deste óleo e de seus derivados. Alguns destes locais foram estudados no Brasil, Colômbia, Nicarágua e Argentina, por Aguirre-Rubi et al. (2018 e 2019) [58], [59], Amin et al. (2011) [32], Commendatore et al. (2015) [62], Ferreira et al. (2020 e 2021) [63], [64], Fontenelle et al. (2019) [65], Melo et al. (2022) [4] e Magalhães et al. (2022) [27], Ramos et. al (2017) [79] e Yoshimine et al. (2012) [57], Souza et al. (2012) [84], Yoshimine e Carreira (2012) [86] e Zacchi et al. (2018) [87] sendo determinados concentrações de Σ TotalHPA de 0,10 a 1594 ng g⁻¹, demonstrando a importância do monitoramento ambiental e o uso de biomonitores para determinar o nível de contaminação de *background* (ou *baseline*) em caso de acidentes e principalmente para que o cultivo e pesca para consumo humano seja seguro.

Em média, foram analisados 21 compostos por estudo (8 a 39HPA) nos 48 artigos analisados. Porém 13% deles não descrevem exatamente quais compostos foram analisados, exibindo resultados apenas como “Total de HPA”. Os 16 HPA

definidos como prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) foram pesquisados em pelo menos 79% dos estudos realizados utilizando invertebrados na América do Sul e Caribe entre 1987 e 2022, sendo Ph, BaA, Ch e BaPy analisados em 85% dos trabalhos (Figura 5).

Os homólogos alquilados de HPA (alquil-HPA) e outros HPA foram pesquisados em menos de 50% dos estudos obtidos, exceto pelo C1-N que esteve no escopo de estudo de pelo menos 56%. Os compostos DBT, importante marcador de fontes petrogênicas, BePy e Per, marcadores de fontes pirolíticas, são descritos no escopo de apenas 40% destes estudos. As razões diagnósticas como LHW/HMW e aquelas entre pares de isômeros são utilizadas em parte dos estudos para determinar ou confirmar possíveis fontes de HPA, com predomínio de fontes petrogênicas.

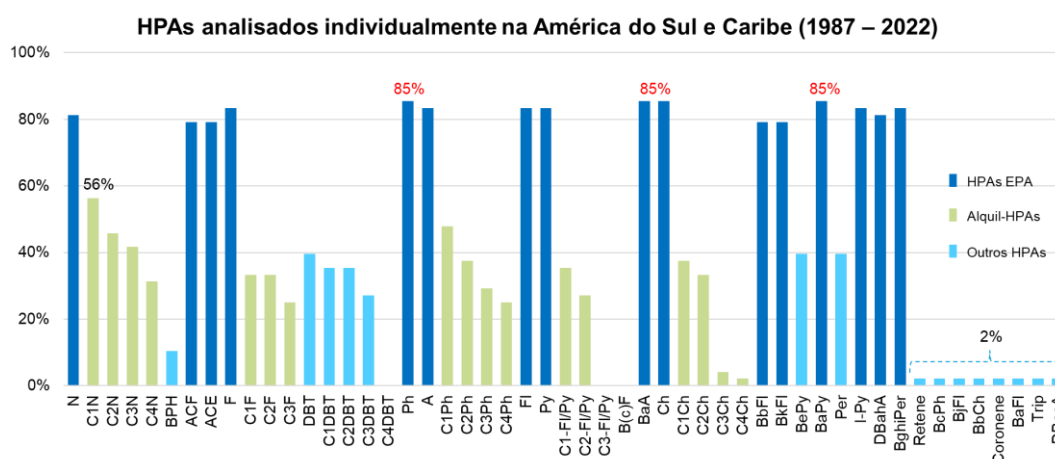


Figura 5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), seus homólogos alquilados (Alquil-HPA) e outros HPA pesquisados em invertebrados na costa atlântica da América do Sul e Caribe entre 1987 e 2022. Legenda: N: Naftaleno; C1N: C2N, C3N, C4N: alquil-naftalenos; ACF: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; F: Fluoreno; C1F, C2F, C3F: alquil-fluorantenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT: alquil-dibenzotiofenos; Ph: Fenantreno; C1PhA, C2PhA, C3PhA, C4Ph: alquil-fenantrenos/antracenos; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; C1FlPy, C2FlPy, C3FlPy: alquil-pirenos/fluorantenos; Per: Perileno; BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; C1ChBaA, C2ChBaA: alquil-crisenos/Benz[a]antraceno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; BePy: Benzo[e]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBaA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno; BcPh: Benzo(c)phenanthrene; BjFl: Benzo(j)fluoranthene; BbCh: Benzo(b)chrysene; BaFl: Benzo(a)Fluoranthene; Trip: Triphenylene; DBaA: Dibenzo(ac)Anthracene.

Mais de 30 espécies dos filos Mollusca, Porífera e Arthropoda foram utilizadas nos estudos obtidos na RSL. Destas, as mais utilizadas são o mexilhão *Perna perna* (10 estudos) e as ostras *Crassostrea rhizophorae* (8) e *C. brasiliana* (6) (Figura 6). Estes são moluscos bivalves filtradores que se distribuem por toda a costa do Atlântico Sul e Caribe. Discussões sobre incorporação diferenciada de HPA e HPA alquilados em invertebrados não foram observadas.

Espécies mais utilizadas como bioindicadores para HPAs na América do Sul e Caribe (1987 – 2022)

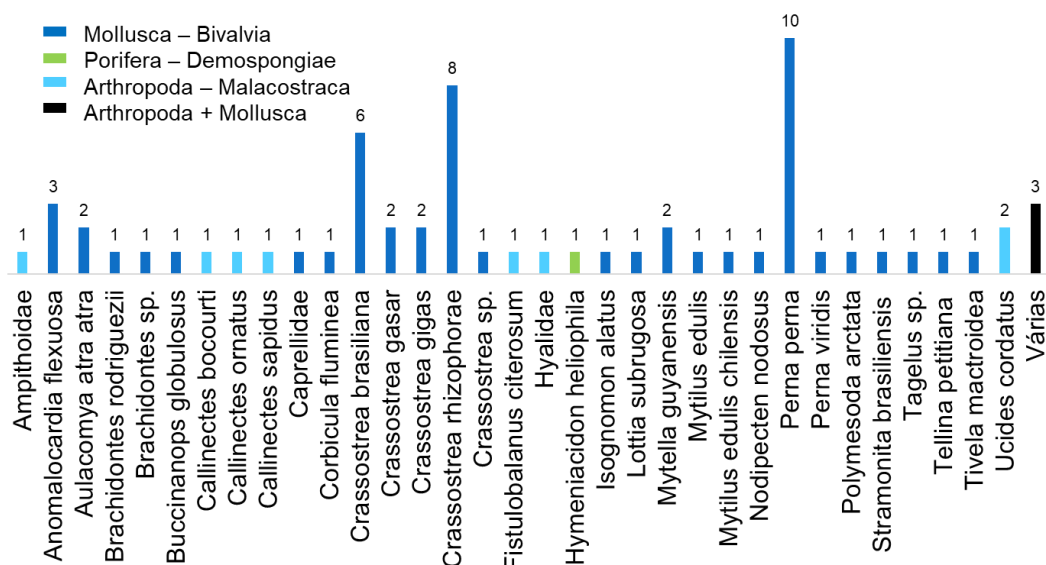


Figura 6. Espécies sentinela mais utilizadas no biomonitoramento de HPA na América do Sul e Caribe

Cálculos de concentração equivalente total de benzo[a]pireno (TEQ BaPy) nos animais analisados foram realizados em apenas 0,17% dos estudos obtidos nesta RLS. O risco incremental de câncer ao longo da vida (ILRC) em indivíduos de uma população humana expostas via alimentação a estes animais contaminados por HPA foi determinado em apenas 0,04% destes estudos. Esses cálculos são de grande importância para mensurar os impactos à saúde humana ao consumir mariscos e outros animais provenientes de regiões com possíveis aportes de HPA de forma crônica ou aguda, como em casos de acidentes com derramamento de petróleo e seus derivados.

4.3. Conclusão

A detecção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) provenientes de atividades humanas em regiões consideradas intocadas indica a necessidade de um monitoramento contínuo e a identificação dessas fontes de poluição. A determinação de HPA parentais e seus homólogos alquilados é útil para a identificação de possíveis fontes de origem pirogênica ou petrogênica. No entanto, a literatura atualmente carece de estudos que explorem a caracterização de fontes através de perfis de distribuição entre esses compostos utilizando biomonitores.

A utilização de biomonitores tem papel crucial na determinação do nível de contaminação por diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos, seja de forma crônica ou aguda, visando garantir a segurança do cultivo e pesca de espécies para consumo humano. Os resultados desta revisão sistemática de literatura evidenciam a escassez de estudos avaliando os potenciais impactos à saúde humana associados ao consumo de invertebrados, como mexilhões e camarões, capturados em áreas próximas a grandes centros urbanos.

No que diz respeito à produção científica, Brasil e Argentina destacam-se com o maior número de estudos, enquanto não foram obtidas nas bases pesquisadas nenhuma publicação científica utilizando invertebrados para biomonitoramento de HPA em alguns dos países pertencentes à região banhada pelo Atlântico Sul na América Central, por exemplo. É importante que governos e instituições trabalhem em conjunto para aumentar o número de estudos e aprimorar o monitoramento constante da qualidade dos frutos do mar, garantindo assim a saúde pública.

5. O mexilhão *Perna perna*

O mexilhão *Perna perna* (Figura 7) é encontrado, em geral, na zona entre marés, aderidos às rochas. Possui tamanho médio de 5 a 8 cm de comprimento e é uma das espécies mais utilizadas como biomonitores para contaminantes orgânicos devido à sua distribuição geográfica, importância econômica, serem animais sésseis e resistentes a uma faixa considerável de salinidade e concentração de contaminantes [1], [57], [75].

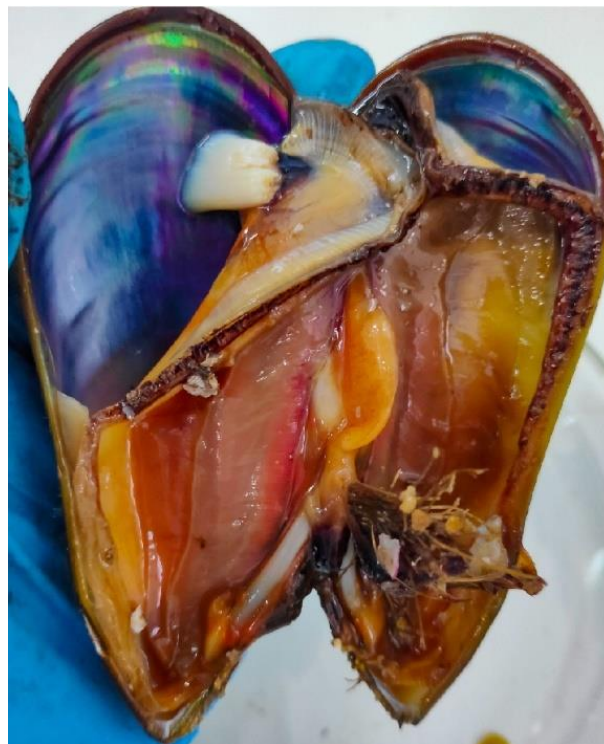


Figura 7. Vista interna do mexilhão *P. perna*

São indicados para monitorar poluentes que estão dissolvidos na coluna de água e agregados às partículas orgânicas suspensas, uma vez que são animais se alimentam de forma contínua por filtração ($0,5$ a 5 L h^{-1}) de detritos orgânicos, fitoplâncton e bactérias [6], [57], [81], [90].

Os mexilhões possuem baixa capacidade de metabolização de compostos orgânicos de alto K_{OA} e tendem a bioacumular estes compostos principalmente em suas brânquias, que além da função de respiração retém os alimentos [15], [91]. Segundo Camus et al. (2003), citado por Pallete et al. (2008) [74], o tamanho dos animais pode influenciar na absorção de HPAs individuais tanto quanto o grau de lipofilicidade (K_{OA}) desses compostos. A absorção de contaminantes orgânicos por moluscos bivalves pode ser influenciada pelas mudanças corporais associadas ao ciclo reprodutivo (que altera o conteúdo lipídico) e também pela disponibilidade de alimentos. Porém, essa influência sazonal parece influenciar mais aqueles animais presentes em climas temperados do que nos trópicos onde mesmo no inverno as fontes de alimento são abundantes [92]. O período de maior intensidade reprodutiva de *Perna perna* se dá entre o outono e o início da primavera, sob temperaturas preferencialmente abaixo de 28 °C, sendo que os picos de desova ocorrem em maio-julho e outubro [90], [93], [94].

6. Área de estudo

O Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (MoNa Cagarras ou apenas MONA), é uma unidade de conservação de proteção integral (UC) criada em 2010 através da Lei 12.229, com objetivo a preservação dos ecossistemas insulares remanescentes da Mata Atlântica, sendo o ICMBio a autarquia federal responsável por sua gestão. O MONA (Figura 8), está localizado no Oceano Atlântico Sul a cerca de 5km da Praia de Ipanema (Rio de Janeiro – RJ), e é constituído pelas ilhas Cagarra, Redonda, Comprida e Palmas, pelas ilhotas Filhote da Cagarra e Filhote da Redonda, e também por um perímetro marinho de 10 m a partir dos costões no entorno de cada ilha, possuindo no total uma área de 91,23 hectares [95], [96].



Figura 8. Foto aérea do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras por Fernando Moraes [95]

A região no entorno do MONA é marcada por intensa atividade industrial e portuária, o que pode causar impactos negativos à biodiversidade local e às

comunidades que dependem dos recursos naturais da região, como os pescadores artesanais e aqueles que vivem do turismo. A Baía de Guanabara fica a apenas 8 km de distância do MONA, e atividades industriais em suas margens são responsáveis pela emissão de poluentes e deposição de resíduos sólidos e líquidos nas águas da região. Ademais, a região sofre com o despejo de esgoto e a presença constante de grandes embarcações, assim, é comum o avistamento de pequenas manchas de óleo e combustíveis que vazam dos motores destas embarcações [18], [19], [95]–[97].

Em 2013 foi lançado o livro “História, Pesquisa e Biodiversidade do Monumento Natural das Ilhas Cagarras” [95], que reúne diversos estudos realizados no MONA até então. Algumas das pesquisas científicas abordadas no livro retratam a presença de aportes de HPA ao se investigar a qualidade da água do entorno do arquipélago utilizando biomonitores, devido à sua proximidade com o emissário submarino de Ipanema (2 km) e a Baía de Guanabara (8 km). Apesar dos resultados obtidos, não houveram na última década estudos de biomonitoramento que avaliem os impactos causados pela proximidade com a região metropolitana do Rio de Janeiro. A necessidade destes estudos foi evidenciada no Plano de Manejo do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras criado em 2020 [98].

Em 2021, a região do MONA foi incluída na lista de "pontos de esperança" pela Mission Blue, devido à sua grande biodiversidade apesar de estar próxima a uma região densamente povoada e com intensas atividades industriais [7], [8]. Em agosto de 2022, foi registrado o nascimento do primeiro filhote de baleia jubarte em águas cariocas no entorno do MONA, o que pode indicar que o litoral carioca se torne um local de reprodução e nascimento de outros filhotes da espécie [9], [10].

Esses eventos enfatizam a importância da avaliação contínua do estresse ambiental causado por poluentes orgânicos e inorgânicos aos quais os animais residentes do MONA estão expostos, incluindo aqueles que são pescados em seu entorno e são consumidos pela população humana. É crucial monitorar os níveis de poluentes para proteger a biodiversidade marinha e garantir a segurança alimentar das comunidades locais.

7. Materiais e métodos analíticos

7.1. Padrões analíticos

Os padrões de HPA, padrão interno, surrogate descritos abaixo foram obtidos da Accustandard® (New Haven, EUA):

- PAH mix (Quebec Ministry of Environmental) H-QME-01;
- Z-014J Internal Standard;
- M-8270-SS surrogate.

O PAH mix contém os 16 HPA prioritários estabelecidos pela EPA. Os seguintes compostos deuterados foram utilizados como padrão interno (PI): naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂. Como padrão surrogate foi utilizado p-terfenil-d₁₄.

7.2. Solventes orgânicos, sorventes e dessecante

Os solventes orgânicos utilizados em todas as etapas deste trabalho – metanol (MeOH, CAS-Nº 67-56-1), diclorometano (DCM, CAS-Nº 75-09-2), n-hexano (Hex, CAS-Nº 110-54-3), e acetona (CAS-Nº 67-64-1) – foram de grau HPLC.

Os materiais sorventes utilizados foram sílica-gel 60 (0,063-0,200mm) para cromatografia em coluna (CAS-Nº 112926-00-8) e óxido de alumínio 90 ativo neutro para cromatografia em coluna (Al₂O₃, CAS- Nº 1344-28-1). A sílica-gel foi descontaminada previamente por extração em Soxhlet (mínimo 8h) utilizando DCM, seguida de evaporação do solvente à temperatura ambiente e seca/ativada em estufa a 120°C por no mínimo 6h, sendo posteriormente armazenada em dessecador. Para este trabalho a sílica-gel foi desativada 5% com água Mili-Q com antecedência mínima de 24h do uso. O óxido de alumínio (alumina) foi previamente calcinado por 12h a 450°C em forno mufla e armazenado em dessecador. A alumina foi utilizada desativada 2% com água Mili-Q com antecedência mínima de 24h do uso.

Todo o sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , CAS-Nº 7757-82-6), utilizado foi previamente calcinado por 12h a 450°C em forno mufla e armazenado em dessecador.

7.3.

Limpeza de materiais e vidrarias

Todas as vidrarias, espátulas e demais materiais utilizados que entraram em contato com as amostras foram previamente lavados com solução de Extran 10% (faixa neutra) e água Mili-Q, e descontaminadas com diclorometano (DCM). As vidrarias passíveis de calcinação, foram lavadas e passaram pelo procedimento durante 12h a temperatura máxima de 450°C em forno mufla e foram armazenadas protegidas de contaminantes externos utilizando papel alumínio limpo. Para aquelas graduadas e/ou não passíveis de calcinação, foi realizada uma limpeza extra utilizando acetona antes do DCM para remoção de possíveis gotículas de água e outros contaminantes.

7.4.

Amostragem

Mexilhões da espécie *Perna perna* (Linnaeus, 1758) foram coletados manualmente por mergulhadores profissionais nas encostas da face norte – que é voltada para o continente – das ilhas Redonda (IR), Comprida (ICM) e Palmas (IP), pertencentes ao MONA e na Ilha Cotunduba (ICT), que fica próxima a saída da Baía de Guanabara e não pertence ao MONA (Figura 9). As coletas foram realizadas em fevereiro – C1 (estação chuvosa, verão) e julho – C2 (estação seca, inverno) de 2022, utilizando apoio operacional marítimo do ICMBio (SISBIO81583-1).

Em ambas as campanhas foram coletados de 20 a 30 animais por ilha, a aproximadamente de 1,5m de profundidade, dando preferência a animais adultos com aparente tamanho comercial ($> 7\text{cm}$). No barco foram descartados animais com conchas quebradas, conchas vazias e muito pequenos. Os animais pré-selecionados foram acondicionados em sacos de polietileno que foram lacrados,

identificados com o local de coleta e acondicionados em caixas térmicas com gelo até a chegada no laboratório, onde foram armazenados de -30°C a -80°C .

Em fevereiro (C1) também foram coletados alguns mexilhões *Perna p.* em uma das pilastras do vão central da Ponte Rio-Niterói (PRN-C1, Figura 9), que corta a Baía de Guanabara, e também uma ostra-do-mangue (*Crassostrea rhizophorae*) encontrada próxima aos antigos locais de cultivo de mariscos dentro da baía (BG-C1, Figura 9). Neste ponto não haviam mexilhões disponíveis para coleta. Estas amostras foram coletadas afim de se realizar uma comparação entre os resultados obtidos em animais coletados em um local considerado “limpo” ou menos contaminado como o MONA e um local sabidamente contaminado como a Baía de Guanabara.

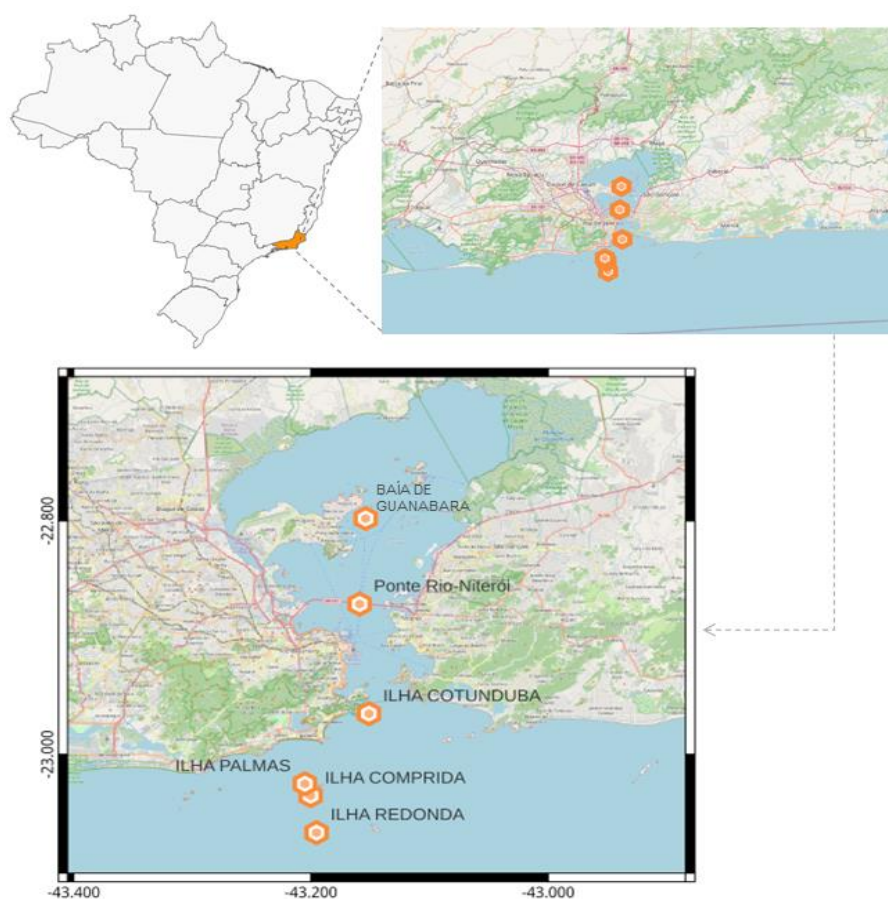


Figura 9. Mapa dos pontos de coleta dos mexilhões utilizadas neste trabalho

7.5.

Preparo e processamento das amostras

No laboratório, mediu-se todos os animais pré-selecionados na amostragem utilizando paquímetro manual. Foram descartados indivíduos com tamanho abaixo de 7cm de comprimento. Os demais foram divididos em 5 grupos contendo de 3 a 5 animais para o preparo das amostras compostas (ou apenas amostras) para a extração dos analitos. Foi realizada a limpeza superficial das conchas para remover outros animais e algas aderidos. O bisso dos animais foi descartado.

7.5.1.

Extração dos HPA

Os animais selecionados para cada uma das amostras foram completamente retirados das conchas, utilizando-se espátulas de metal, homogeneizados utilizando um liquidificador Osterizer Blender Classic com copo de vidro (Oster, modelo 4655-017), e por fim armazenados em latas de alumínio em freezer a -30°C (Figura 10). Após a homogeneização de cada amostra o liquidificador foi lavado sob água corrente com Extran 10% e descontaminado com acetona e DCM.



Figura 10. Da esquerda para a direita: mexilhões separados para uma amostra composta antes da limpeza superficial da concha; mexilhão aberto antes da remoção do bisso; homogeneizador utilizado e latas de alumínio onde foram armazenadas as amostras antes da extração.

Foi realizada a extração dos analitos por extração líquida pressurizada (*Pressurised Liquid Extraction*, PLE), também conhecido como extração acelerada por solvente (*Accelerated Solvent Extraction*, ASE), utilizando o equipamento Dionex ASE® 300 com purificação para retirada do excesso de lipídeos

diretamente na célula de extração (*in-cell purification*) de acordo com o método descrito e validado por Pinheiro e colaboradores (2021) [99], com pequenas modificações na montagem da célula (Figura 11).

Pesou-se 1g da amostra em um béquer de vidro e adicionou-se alguns gramas de Na_2SO_4 anidro para remoção de umidade. A célula foi montada utilizando filtros de celulose, 5g de sílica-gel desativada 5%, a amostra desidratada com Na_2SO_4 , 50ng de padrão surrogate (p-terphenil- d_{14}), e completada com Na_2SO_4 anidro, conforme o esquema da Figura 11. Para eluição do extrato bruto foram utilizados 90 mL de mistura 9:1 de DCM:MeOH para cada uma das amostras. As células foram aquecidas até 80°C no forno do equipamento, onde foram realizados 3 ciclos de extração estática por 10 min, com 90 s de purga após cada uma e volume de *rinse* (“solvente de enxágue”) correspondente a 75% do volume vazio da célula de extração, para garantir que não houvesse contaminação cruzada entre as extrações [99], [100].

O extrato bruto obtido foi concentrado até cerca de 1 mL no equipamento Syncore® Analyst. O solvente trocado para hexano puro e transferido para vials de 4 mL que foram armazenados de 6 a 8 °C até a realização da etapa de purificação.

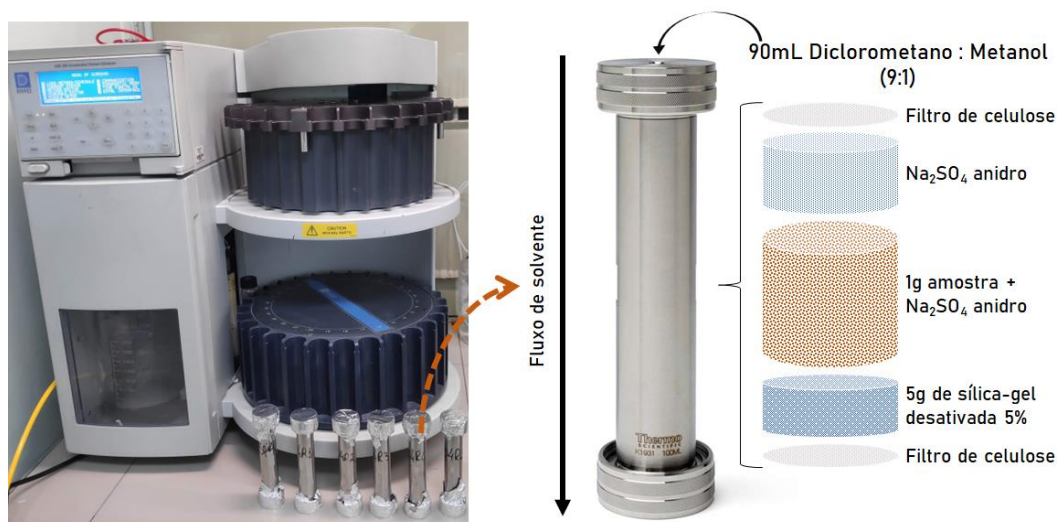


Figura 11. Equipamento Dionex ASE® 300 e esquema utilizado na montagem das células de extração

7.5.2. Purificação

A purificação do extrato bruto de cada amostra, brancos e amostras de referência foi realizada utilizando uma coluna cromatográfica contendo 10 g de sílica-gel desativada 5%, 7 g de alumina desativada 2% e cerca de 1 g de Na_2SO_4 anidro para retenção de umidade (Figura 12).

A eluição do extrato bruto foi realizada utilizando 80 mL de mistura 1:1 de DCM:Hex. O eluato foi recolhido e concentrado até cerca de 1 mL no equipamento Syncore® Analyst. O solvente foi trocado para hexano puro. Foram adicionados 100 ng dos padrões internos (PI) e amostra seguiu para a análise por cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massas (GC-MS).

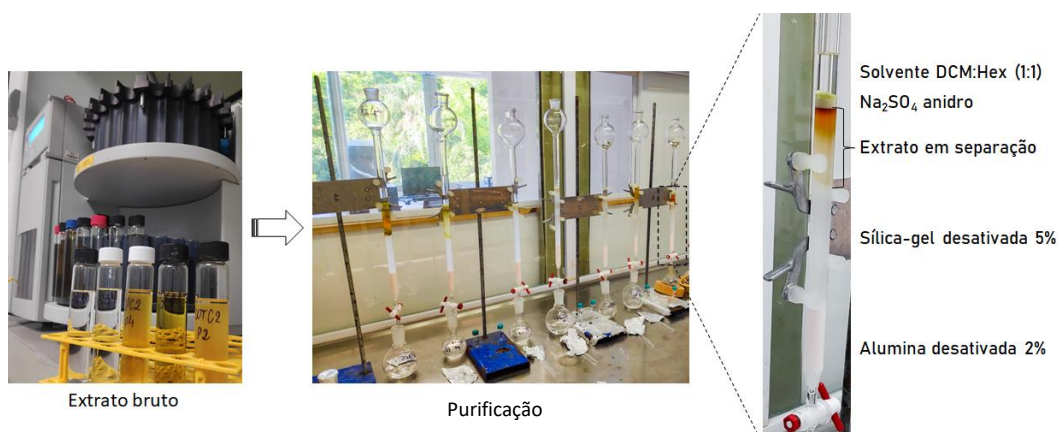


Figura 12. Purificação do extrato bruto obtido de tecido de mexilhão *Perna perna* utilizando cromatografia em coluna aberta

7.6. Análise Instrumental

Foram determinados 39 HPA individualmente, entre parentais e seus homólogos alquilados, sendo eles: **N**: Naftaleno; **C1N, C2N, C3N, C4N**: alquil-naftalenos; **ACF**: Acenaftileno; **ACE**: Acenafteno; **F**: Fluoreno; **C1F, C2F, C3F**: alquil-fluorantenos; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT**: alquil-dibenzotiofenos; **Ph**: Fenantreno; **C1PhA, C2PhA, C3PhA, C4Ph**: alquil-fenantrenos/antracenos; **A**: Antraceno; **Fl**: Fluoranteno; **Py**: Pireno; **C1FlPy, C2FlPy, C3FlPy**: alquil-pirenos/fluorantenos; **Per**: Perileno; **BaA**: Benz[a]antraceno; **Ch**: Criseno; **C1ChBaA, C2ChBaA**: alquil-crisenos/Benz[a]antraceno; **BbFl**: Benzo[b]fluoranteno; **BkFl**:

Benzo[k]fluoranteno; **BaPy**: Benzo[a]pireno; **BePy**: Benzo[e]pireno; **I-Py**: Indeno[1,2,3-cd]pireno; **DBahA**: Dibenzo[a,h]antraceno; **BghiPer**: Benzo[ghi]perileno.

Os HPA foram quantificados utilizando como base o método 8270E da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Foram injetados 1 µL de cada extrato em um sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Thermo Scientific ISQ Single Quad GC-MS com Trace GC Ultra; Bremen, Alemanha) com ionização por impacto de elétrons (EI, 70eV), coluna DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), a vazão constante de He a 1,2 mL min⁻¹, e seguindo a programação de temperatura: 50 °C durante 5 min; 50 °C min⁻¹ até 80 °C; 6 °C min⁻¹ até 280 °C, com tempo de permanência de 4 min; e 12 °C min⁻¹ até 305 °C com tempo de permanência de 5 min. O espectrômetro de massas operou em modo *Selected Ion Monitoring* (SIM), monitorando os íons de razão massa carga (m/z) de 127 a 279 uma conforme a Tabela 4.

Uma curva de calibração foi feita baseada no método de padronização interna (100 ng) em concentrações que variaram de 0,5 a 1000 ng mL⁻¹, utilizando o mix contendo os 16 HPA prioritários estabelecidos pela EPA, acrescentando-se dibenzotiofeno, benzo[e]pireno e perileno. Todas as curvas com coeficiente de correlação de Pearson (R^2) ≥ 0,99 foram aceitas. Esta curva é utilizada rotineiramente nas análises do Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Porém, na quantificação das amostras deste trabalho foi utilizada apenas a parte de baixa concentração dessa curva. Os pontos utilizados foram: 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng mL⁻¹.

A quantificação dos HPA alquilados foram quantificados com base na curva dos HPA parentais, e os padrões internos correspondentes, sendo corrigido o tempo de retenção (RT) e integrados os picos seguindo como referência o perfil padrão de óleo ASTM (*American Society for Testing Material*).

Tabela 4. Razão massa/carga (m/z) primária e tempo de retenção (RT) dos íons monitorados.

m/z	Analito	RT 1° pico	RT pico mais alto	RT último pico	m/z	Analito	RT 1° pico	RT pico mais alto	RT último pico
136	NAFd ₈	11,69			206	C2PhA	27,18	27,86	28,69
128	N	11,75			220	C3PhA	28,40	29,69	30,62
142	1ME_N	14,46			234	C4PhA	29,71	31,42	32,65
142	2ME_N	14,13			202	Fl	28,35		
156	C2N	16,20	16,71	17,43	202	Py	29,18		
170	C3N	18,03	18,99	20,07	216	C1FlPy	30,19	31,29	31,41
184	C4N	19,65	21,90	22,76	230	C2FlPy	31,80	33,29	33,52
152	ACF	17,36			244	C3FlPy	33,56	35,19	37,78
164	ACEd ₁₀	17,92			244	p-TERPHd ₁₄	30,17		
154	ACE	18,04			228	BaA	33,96		
166	F	20,04			240	CRISd ₁₂	33,99		
180	C1F	22,07	22,29	22,5	228	Ch	34,09		
194	C2F	23,74	24,40	24,97	242	C1ChBaA	35,20	35,56	36,21
208	C3F	24,92	26,96	29,13	256	C2ChBaA	36,99	37,28	37,73
184	DBT	23,20			252	BbFl	37,90		
198	C1DBT	24,94		25,63	252	BkFl	37,99		
212	C2DBT	26,46	26,96	27,89	252	BePy	38,78		
226	C3DBT	27,90	28,38	29,81	252	BaPy	38,95		
240	C4DBT	28,77	30,19	31,82	264	PERd ₁₂	39,15		
188	FEND ₁₀	23,62			252	Per	39,17		
178	Ph	23,70			276	IPy	43,49		
178	A	23,91			278	DBahA	43,70		
192	C1PhA	25,66	26,04	26,14	276	BghiPer	44,40		

N: Naftaleno; 1ME_N: 1Metilnaftaleno; 2ME_N: 2Metilnaftaleno; C2N, C3N, C4N: alquil-naftalenos; ACF: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; F: Fluoreno; C1F, C2F, C3F: alquil-fluorantenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT: alquil-dibenzotiofenos; Ph: Fenantreno; C1PhA, C2PhA, C3PhA, C4Ph: alquil-fenantrenos/antracenos; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; C1FlPy, C2FlPy, C3FlPy: alquil-pirenos/fluorantenos; Per: Perileno; BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; C1ChBaA, C2ChBaA: alquil-crisenos/Benz[a]antraceno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; BePy: Benzo[e]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno; ACEd₁₀, FEND₁₀, CRISd₁₂, PERd₁₂: Padrões internos deuterados (PI); p-TERPHd₁₄: Padrão Surrogate p-terfenil-d14

O limite de detecção (LD) foi calculado com base no desvio padrão da resposta (S_y) da curva e inclinação da curva de calibração (S) em níveis que se aproximam do LD de acordo com a fórmula: $LD = 3,3 (S_y/S)$. O limite de quantificação (LQ) foi determinado de forma conservadora com base na concentração do ponto mais baixo da curva analítica. O LD e LQ para cada um dos analitos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.

HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
N	0,033	0,500	C3Ph	0,068	0,500
C1N	0,033	0,500	C4Ph	0,068	0,500
C2N	0,033	0,500	Fl	0,033	0,500
C3N	0,033	0,500	Py	0,068	0,500
C4N	0,033	0,500	C1FlPy	0,068	0,500
ACF	0,033	0,500	C2FlPy	0,068	0,500
ACE	0,033	0,500	C3FlPy	0,068	0,500
F	0,033	0,500	BaA	0,068	0,500
C1F	0,033	0,500	Ch	0,068	0,500
C2F	0,033	0,500	C1Ch	0,068	0,500
C3F	0,033	0,500	C2Ch	0,068	0,500
DBT	0,068	0,500	BbFl	0,068	0,500
C1DBT	0,068	0,500	BkFl	0,068	0,500
C2DBT	0,068	0,500	BePy	0,068	0,500
C3DBT	0,068	0,500	BaPy	0,068	0,500
C4DBT	0,068	0,500	Per	0,068	0,500
Ph	0,068	0,500	I-Py	0,068	0,500
A	0,033	0,500	DBahA	0,033	0,500
C1Ph	0,068	0,500	BghiPer	0,068	0,500
C2Ph	0,068	0,500			

N: Naftaleno; C1N: C2N, C3N, C4N: alquil-naftalenos; ACF: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; F: Fluoreno; C1F, C2F, C3F: alquil-fluorantenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT: alquil-dibenzotiofenos; Ph: Fenantreno; C1PhA, C2PhA, C3PhA, C4Ph: alquil-fenantrenos/antracenos; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; C1FlPy, C2FlPy, C3FlPy: alquil-pirenos/fluorantenos; Per: Perileno; BaA: Benz[a]antraceno; Ch: Criseno; C1ChBaA, C2ChBaA: alquil-crisenos/Benz[a]antraceno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BaPy: Benzo[a]pireno; BePy: Benzo[e]pireno; I-Py: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno.

7.7. Recuperação e validação das extrações

A recuperação dos analitos em cada uma das amostras após a extração foi avaliada através do uso de padrão surrogate p-terfenil- d_{14} , e o percentual de recuperação obtido variou de 45,4 a 83,5%.

Foi realizada a validação das bateladas de extração através do uso de amostra de tecido de mexilhão do material de referência utilizado pelo LabMAM para teste de proficiência interlaboratorial adquirido da WEPAL–QUASIMEME, instituição reconhecida internacionalmente. A amostra utilizada foi “*Mussel Tissue – QPH105BT – BT-4 PAH in biota*” do exercício 2022-1, aqui identificada apenas como QSM. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados certificados disponibilizados pela WEPAL e avaliados de acordo com os critérios de avaliação descritos pela WEPAL que se encontram na Figura 13, onde AV = *Assigned Value* (valor de referência); TE = *Total Error* (erro total). Foram realizadas 7 análises do QSM: 4 juntamente com a primeira batelada de amostras para validar a extração e também verificar a reprodutibilidade do método, e mais uma a cada batelada de extração realizadas.

Foram avaliados como satisfatórios os resultados para cada analito na faixa entre o valor real acrescido de três vezes o erro total e o valor real subtraindo-se três vezes o erro total ($AV+3*TE > \text{RESULTADO} > AV-3*TE$). A amostra QSM_7 foi a que obteve menor porcentagem dos analitos dentro da faixa considerada satisfatória 53%, e a QSM_6 obteve os melhores resultados com 88% dos analitos dentro da faixa. As amostras extraídas juntamente com a QSM_7 foram avaliadas criteriosamente e liberadas devido à boa recuperação do padrão surrogate.

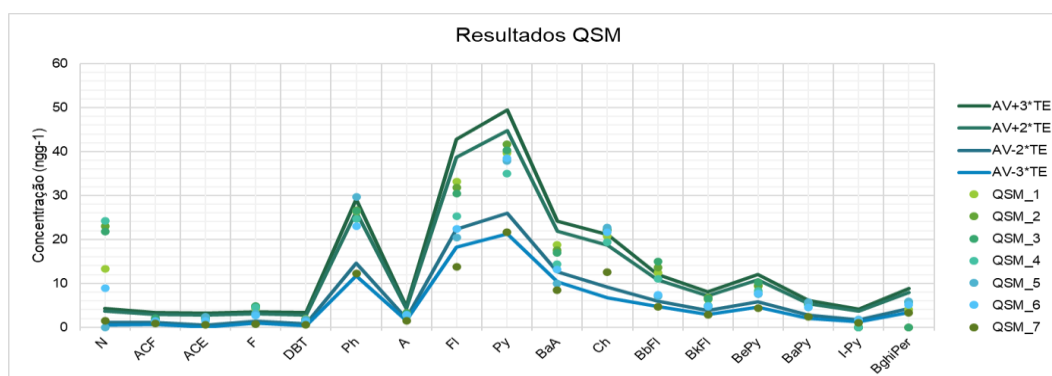


Figura 13. Resultados para validação das extrações. AV = *Assigned Value* (valor de referência); TE = *Total Error* (erro total)

8. Resultados e Discussão

8.1. Determinação da concentração de HPA

As médias $\pm$ desvio padrão (DP) dos valores determinados para todos os HPA individualmente neste trabalho podem ser encontrados na Tabela 6. Os resultados de recuperação do padrão surrogate, de $\Sigma 16\text{HPA}$ e $\Sigma 39\text{HPA}$ por amostra estão disponíveis no Anexo II.

A soma da concentração dos 16 HPA prioritários da EPA ($\Sigma 16\text{HPA}$) no MONA variou de 30,1 a 79,9 ng g⁻¹ em C1 e de 17,2 a 33,6 ng g⁻¹ em C2 (Figura 14). As amostras coletadas na Baía de Guanabara, BG-C1 e PRN-C1, apresentaram resultados de $\Sigma 16\text{HPA}$ (65,5 ng g⁻¹ e 55,6 ng g⁻¹, respectivamente) maiores que os valores médios encontrados para as amostras de ICM (Ilha Comprida) e IP (Ilha Palmas), pertencentes ao MONA, em ambas as campanhas de coleta. Por outro lado, estes resultados foram menores que os valores médios encontrados para as amostras coletadas em C1 na ICT (Ilha Cotunduba), que não faz parte do MONA e fica entre o arquipélago e a Baía de Guanabara, e na IR (Ilha Redonda), ilha pertencente ao MONA mais distante da Baía de Guanabara.

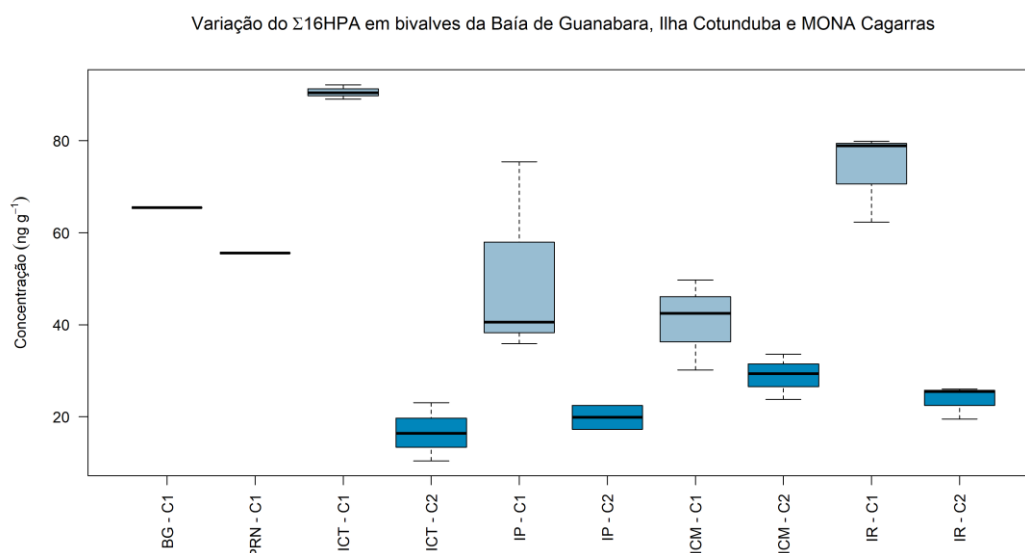


Figura 14. Variação do $\Sigma 16\text{HPA}$ nos bivalves coletados nas ilhas do MONA (IP, ICM, IR), Ilha Cotunduba (ICT) nas campanhas C1 (verão) e C2 (inverno) e na Baía de Guanabara (BG, PRN) em C1.

Na C1, o maior valor de $\Sigma 16\text{HPA}$ (Figura 14) foi encontrado nos mexilhões coletados na ICT. O menor valor de $\Sigma 16\text{HPA}$ ocorreu na ICM, no MONA. Na C2 houve uma mudança no cenário das ilhas: o menor $\Sigma 16\text{HPA}$ foi determinado nos mexilhões da ICT e o maior na ICM. Para ICM os resultados de $\Sigma 16\text{HPA}$ permaneceram próximos (de $40,8 \pm 9,90 \text{ ng g}^{-1}$ em C1 para $28,9 \pm 4,93 \text{ ng g}^{-1}$ em C2), enquanto os de ICT reduziram cerca de 80% (de $90,6 \pm 1,54 \text{ ng g}^{-1}$ em C1 para $16,6 \pm 6,33 \text{ ng g}^{-1}$ em C2). Os animais das demais ilhas também reduziram a concentração de $\Sigma 16\text{HPA}$ de C1 para C2.

Para o total de HPA ($\Sigma 39\text{HPA}$) também houve redução nas concentrações de C1 para C2 nos mexilhões de todas as ilhas do MONA, variando de 101 a 260 ng g^{-1} na C1 e de 73,3 a 118 ng g^{-1} na C2 (Figura 15). O menor valor de $\Sigma 39\text{HPA}$ da C1 foi determinado nos mexilhões da ICM e o maior na amostra PRN-C1 coletada na Baía de Guanabara. Em C2, o menor valor foi determinado nos animais da ICT e o maior nos animais da IR.

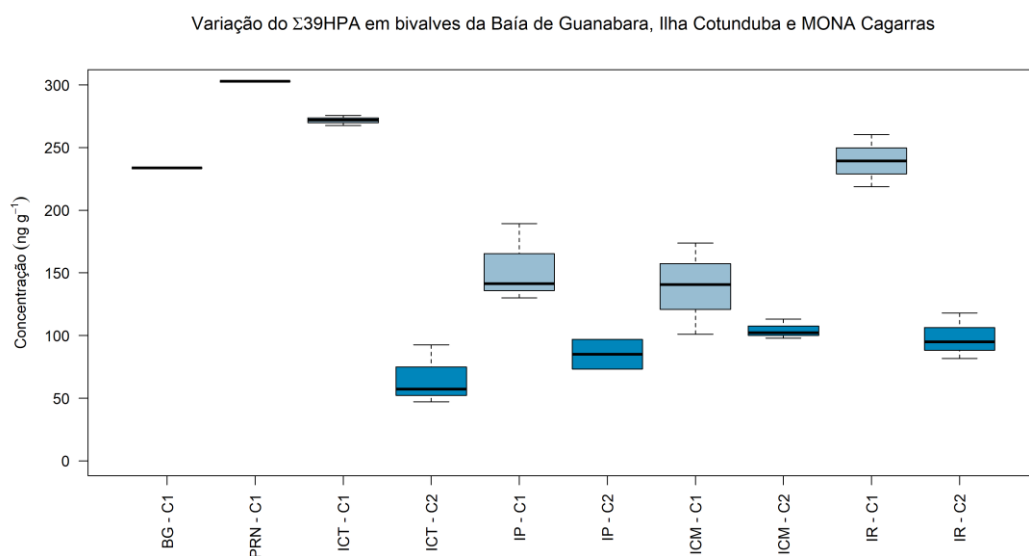


Figura 15. Variação do $\Sigma 39\text{HPA}$ nos bivalves coletados nas ilhas do MONA (IP, ICM, IR), Ilha Cotunduba (ICT) nas campanhas C1 (verão) e C2 (inverno) e na Baía de Guanabara (BG, PRN) em C1.

Tabela 6. Concentração média dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nas amostras de mexilhão coletados no MONA Cagaras (ICM, IP e IR), Ilha Cotunduba (ICT) e Baía de Guanabara (BG e PRN). Resultados expressos em peso úmido (média $\pm$ DP ng g⁻¹).

HPA	BG-C1*	PTRN-C1*	ICT-C1	ICT-C2	IP-C1	IP-C2	ICM-C1	ICM-C2	IR-C1	IR-C2
N	9,65	10,5	27,1 $\pm$ 9,52	<LQ	11,3 $\pm$ 14,07	9,64 $\pm$ 1,09	13,7 $\pm$ 7,81	6,58 $\pm$ 2,54	26,0 $\pm$ 9,90	3,61 $\pm$ 0,95
C1N	16,6	13,3	17,3 $\pm$ 4,46	2,78 $\pm$ 1,16	10,6 $\pm$ 3,02	2,35 $\pm$ 0,14	13,0 $\pm$ 7,38	7,25 $\pm$ 0,89	27,0 $\pm$ 7,97	6,14 $\pm$ 1,87
C2N	10,2	19,6	12,3 $\pm$ 2,28	1,81 $\pm$ 0,83	7,58 $\pm$ 1,73	1,45 $\pm$ 0,03	9,42 $\pm$ 4,99	4,61 $\pm$ 0,62	21,6 $\pm$ 7,17	4,32 $\pm$ 0,67
C3N	5,30	14,1	7,41 $\pm$ 1,08	1,17 $\pm$ 0,46	4,20 $\pm$ 0,72	1,13 $\pm$ 0,16	5,79 $\pm$ 2,71	2,74 $\pm$ 0,47	13,2 $\pm$ 4,81	2,40 $\pm$ 0,38
C4N	4,08	12,5	7,69 $\pm$ 0,29	2,16 $\pm$ 0,97	5,15 $\pm$ 0,69	2,57 $\pm$ 0,14	<LD	2,52 $\pm$ 0,33	<LD	2,39 $\pm$ 0,41
ACF	<LQ	0,60	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,57 $\pm$ 0,03	<LD
ACE	1,92	1,66	2,13 $\pm$ 0,53	<LD	1,21 $\pm$ 0,27	<LQ	0,93 $\pm$ 0,46	0,61 $\pm$ 0,07	1,52 $\pm$ 0,22	0,65 $\pm$ 0,04
F	2,56	6,00	3,18 $\pm$ 0,42	<LD	1,72 $\pm$ 0,39	<LD	2,04 $\pm$ 0,57	1,42 $\pm$ 0,30	3,33 $\pm$ 0,17	1,36 $\pm$ 0,12
C1F	7,33	14,5	10,1 $\pm$ 0,93	1,50 $\pm$ 0,67	5,33 $\pm$ 0,39	1,87 $\pm$ 0,26	4,71 $\pm$ 1,12	4,07 $\pm$ 0,35	7,27 $\pm$ 0,27	3,71 $\pm$ 0,63
C2F	8,87	36,5	11,0 $\pm$ 1,75	2,26 $\pm$ 1,00	5,87 $\pm$ 1,21	1,76 $\pm$ 0,02	8,10 $\pm$ 2,15	3,70 $\pm$ 0,52	11,1 $\pm$ 0,82	3,20 $\pm$ 0,51
C3F	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	0,64	2,48	0,76 $\pm$ 0,15	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	0,75 $\pm$ 0,08	<LD
C1DBT	2,46	7,98	4,67 $\pm$ 0,66	1,38 $\pm$ 0,54	2,25 $\pm$ 0,11	1,56 $\pm$ 0,09	1,68 $\pm$ 0,60	1,72 $\pm$ 0,34	2,67 $\pm$ 0,26	1,26 $\pm$ 0,45
C2DBT	2,78	17,6	4,02 $\pm$ 0,89	1,10 $\pm$ 0,45	1,71 $\pm$ 0,15	0,90 $\pm$ 0,36	2,82 $\pm$ 0,39	0,69 $\pm$ 0,05	4,44 $\pm$ 0,12	0,70 $\pm$ 0,16
C3DBT	5,03	8,66	5,28 $\pm$ 0,46	2,13 $\pm$ 0,56	2,91 $\pm$ 0,74	1,95 $\pm$ 0,09	3,31 $\pm$ 1,26	2,22 $\pm$ 0,17	4,56 $\pm$ 0,37	1,45 $\pm$ 0,51
C4DBT	6,67	<LD	8,37 $\pm$ 1,04	3,64 $\pm$ 1,40	4,20 $\pm$ 0,30	4,17 $\pm$ 0,32	<LD	5,05 $\pm$ 0,83	<LD	2,88 $\pm$ 1,55
Ph	19,0	13,7	20,1 $\pm$ 3,58	4,30 $\pm$ 1,45	13,4 $\pm$ 3,90	2,88 $\pm$ 0,46	7,54 $\pm$ 2,06	7,31 $\pm$ 1,15	14,4 $\pm$ 2,09	6,42 $\pm$ 0,88
C1PhA	20,2	10,0	18,5 $\pm$ 0,18	5,73 $\pm$ 2,55	9,53 $\pm$ 1,42	5,99 $\pm$ 0,54	8,61 $\pm$ 1,82	6,01 $\pm$ 0,88	14,1 $\pm$ 1,35	4,62 $\pm$ 1,76

HPA	BG-C1*	PTRN-C1*	ICT-C1	ICT-C2	IP-C1	IP-C2	ICM-C1	ICM-C2	IR-C1	IR-C2
C2PhA	20,4	22,2	15,0±1,54	3,93±1,65	7,10±0,36	3,28±0,07	10,5±3,06	5,44±0,79	15,0±1,37	3,58±0,98
C3PhA	12,8	14,7	9,98±0,92	3,26±1,49	4,71±0,23	8,72±3,01	<LD	3,26±0,93	<LD	6,25±2,07
C4PhA	8,30	13,2	9,62±0,68	3,41±1,10	4,66±0,34	14,5±7,45	<LD	4,59±0,52	<LD	11,6±4,09
A	1,84	0,93	2,35±0,30	<LQ	1,35±0,15	<LQ	0,92±0,22	0,76±0,09	1,60±0,18	0,74±0,08
FI	4,43	3,15	4,82±0,58	1,22±0,44	2,97±0,62	0,66±0,23	2,84±0,76	1,80±0,44	4,60±0,32	1,50±0,30
Py	11,4	7,83	10,3±1,33	3,88±1,66	8,20±2,64	1,88±0,38	5,38±1,97	4,09±1,63	8,03±1,23	2,98±0,81
C1FIPy	8,59	13,0	9,07±0,45	2,27±0,30	5,77±0,77	5,16±0,70	7,42±4,45	8,79±0,42	9,57±0,51	6,51±2,67
C2FIPy	8,75	11,2	7,76±0,60	1,71±0,53	4,86±1,15	<LD	6,59±2,86	3,30±0,56	10,4±1,12	4,35±1,00
C3FIPy	9,73	9,12	10,5±0,63	3,64±1,10	7,44±1,24	4,07±0,37	10,2±1,98	4,86±0,17	15,4±1,44	4,91±1,01
BaA	2,89	1,80	2,96±0,56	0,84±0,25	2,35±0,60	<LQ	2,27±0,53	0,99±0,27	3,69±0,10	0,87±0,17
Ch	4,89	5,89	6,31±1,08	2,85±0,86	4,17±1,00	1,72±0,21	2,41±0,64	2,90±0,16	3,92±0,61	2,09±0,28
C1ChBaA	4,01	3,21	4,95±0,66	1,40±0,10	3,54±0,86	<LQ	2,76±1,53	1,66±0,39	4,42±0,19	1,42±0,22
C2ChBaA	2,26	<LD	2,10±0,10	1,16±0,47	1,70±0,30	1,39±0,19	<LD	0,98±0,24	<LD	1,19±0,23
BbFI	2,81	2,37	3,30±0,57	1,16±0,31	2,41±0,10	<LQ	2,17±0,64	1,01±0,27	2,96±0,49	0,99±0,07
BkFI	0,73	<LQ	0,74±0,19	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
BePy	3,34	2,06	3,63±0,74	1,04±0,28	2,77±0,67	<LQ	2,14±0,48	1,13±0,32	3,09±0,36	1,11±0,23
BaPy	3,34	1,24	3,45±0,58	1,07±0,31	2,17±0,03	<LQ	1,44±0,55	1,09±0,21	2,00±0,38	0,78±0,10
Per	<LQ	1,36	1,29±0,29	2,05±0,56	0,92±0,54	1,92±1,45	0,74±0,19	1,35±1,18	1,23±0,31	0,76±0,18
IPy	<LD	<LD	1,10±0,14	<LQ	0,91±0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBaH	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	2,53±0,00	<LD

HPA	BG-C1*	PTRN-C1*	ICT-C1	ICT-C2	IP-C1	IP-C2	ICM-C1	ICM-C2	IR-C1	IR-C2
BghiPer	<LD	<LQ	2,82±0,54	1,09±0,29	1,97±0,37	2,34±2,49	0,90±0,06	0,92±0,05	1,01±0,37	1,92±1,97
Σ16HPA	65,5	55,6	90,6±1,54	16,6±6,33	50,6±21,6	19,9±3,71	40,8±9,90	28,9±4,93	73,7±9,87	23,7±3,66
Σ39HPA	234	303	272±3,96	65,7±23,9	154±31,4	85,1±16,75	139±36,43	104±7,84	240±20,7	98,2±18,34
LMW	35,0	33,3	54,8±5,17	4,86±2,43	25,3±16,4	12,5±0,63	22,8±4,93	16,5±2,94	47,1±7,89	12,6±1,54
HMW	30,5	22,3	35,8±4,57	11,8±4,19	25,4±5,20	7,33±4,34	18,0±5,90	12,4±3,35	26,6±3,57	11,1±2,37
LMH/HMH	1,15	1,50	1,56±0,33	0,41±0,11	0,94±0,41	2,10±1,33	1,34±0,36	1,39±0,40	1,78±0,31	1,15±0,17
Σ4HPA	13,9	11,3	16,0±1,84	5,57±1,84	11,1±1,67	2,45±1,25	8,30±2,24	5,62±1,27	11,6±1,71	4,73±0,53

*: apenas uma amostra coletada e analisada; Σ4HPA = BaPy+BaA+BbFl+Ch; N: Naftaleno; C1N: C1 Naftalenos; C2N: C2 Naftalenos; C3N: C3 Naftalenos; C4N: C4 Naftalenos; ACE: Acenafteno; ACF: Acenaftileno; F: Fluoreno; C1F: C1 Fluorenos; C2F: C2 Fluorenos; C3F: C3 Fluorenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 Dibenzotiofenos; C2DBT: C2 Dibenzotiofenos; C3DBT: C3 Dibenzotiofenos; C4DBT: C4 Dibenzotiofenos; Ph: Fenantreno; C1PhA: C1 Fenantrenos/Antracenos; C2PhA: C2 Fenantrenos/Antracenos; C3PhA: C3 Fenantrenos/Antracenos; C4PhA: C4 Fenantrenos/Antracenos; A: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; C1FlPy: C1 Pirenos/Fluorantenos; C2FlPy: C2 Pirenos/Fluorantenos; C3FlPy: C3 Pirenos/Fluorantenos; BaA: Benzo[a]antraceno; Ch: Criseno; C1ChBaA: C1 Crisenos/Benzo[a]antraceno; C2ChBaA: C2 Crisenos/Benzo[a]antraceno; BbFl: Benzo[b]fluoranteno; BkFl: Benzo[k]fluoranteno; BePy: Benzo[e]pireno; BaPy: Benzo[a]pireno; Per: Perileno; IPy: Indeno[1,2,3-c,d]pireno; DBahA: Dibenzo[a,h]antraceno; BghiPer: Benzo[ghi]perileno

Yoshimine et al. (2012) [57] determinaram 38 HPA em mexilhões da espécie *P. perna* coletados em maio de 2011 (estação seca) nas ilhas ICM e IR. Os resultados (em peso seco) para $\Sigma 38\text{HPA}$ foram 74,7 e 75,4 ng g^{-1} , respectivamente e $\Sigma 16\text{HPA}$ foram 36,5 e 33,9 ng g^{-1} , respectivamente. Batista et al. (2013) [6] e Fontes (2011) [101], determinaram 33 HPA em mexilhões *P. perna* coletados em agosto e setembro de 2010 (estação seca) em duas profundidades nas ilhas do MONA (Palmas, Comprida). Nos mexilhões coletados em superfície na ICM, os autores encontraram $\Sigma 33\text{HPA}$ igual a 176,04 ng g^{-1} e $\Sigma 15\text{HPA}$ igual a 61,42 ng g^{-1} . Na IP, os resultados para $\Sigma 33\text{HPA}$ foram 168,01 ng g^{-1} e para $\Sigma 15\text{HPA}$ foram 51,88 ng g^{-1} (peso seco). Os resultados obtidos pelos autores citados foram expressos em peso seco, enquanto os resultados deste trabalho estão expressos em peso úmido. Nos mexilhões utilizados neste trabalho foi calculado cerca de 80% de água em sua massa corpórea total após secagem em estufa por 48 h a 60 °C. Portanto, deve-se dividir os valores obtidos em peso úmido por 0,2 para transformar os resultados de HPAs para peso seco e realizar a comparação com aqueles obtidos em 2010-2011. Os valores convertidos em peso seco estão dispostos na Tabela 7.

Os resultados em peso seco obtidos neste trabalho para $\Sigma 16\text{HPA}$ e $\Sigma 39\text{HPA}$ foram cerca de 4x e 7x maiores que os obtidos por Yoshimine et al. (2012), respectivamente. Também foram 2x e 3x maiores que os obtidos por Batista et.al (2013) e Fontes (2011) nas mesmas ilhas estudadas e na mesma época do ano (estação seca – C2). Assim, houve um aumento no aporte de HPAs para a região do MONA advindos de fontes antrópicas.

Tabela 7. Comparação entre os resultados de HPA (ng g^{-1} , peso seco) em mexilhões do MONA coletados nos anos 2010, 2011 e 2022

Ilhas do MONA amostradas na estação seca	Este trabalho – Coletas em 2022		Yoshimine et al. (2012) – Coletas em 2011		Batista et.al (2013) e Fontes (2011) – Coletas em 2010	
	$\Sigma 16\text{HPA}$	$\Sigma 39\text{HPA}$	$\Sigma 16\text{HPA}$	$\Sigma 38\text{HPA}$	$\Sigma 15\text{HPA}$	$\Sigma 33\text{HPA}$
ICM	145,9	523,5	36,50	74,70	61,42	176,0
IR	119,1	492,3	33,90	75,40	-	-
IP	104,4	434,1	-	-	51,88	168,0

Segundo Baumard et al. (1998) [102], moluscos com concentração total de HPA parentais (em peso seco) de 0 a 100 ng g⁻¹ são obtidos de áreas com baixa contaminação. Já níveis de 100 a 1000 ng g⁻¹ são considerados como contaminação moderada. De acordo com Soriano et al. (2006) [103], áreas que apresentam total de HPA parentais (em peso seco) entre 200 e 500 ng g⁻¹ podem refletir a proximidade fontes urbanas ou industriais. Deste modo, as amostras coletadas no MONA, na Baía de Guanabara e na ICT-C1 apresentam resultados de $\Sigma 16\text{HPA}$ que classificam estes locais como áreas de contaminação moderada próximas a fontes urbanas e industriais de HPA. Apenas as amostras coletadas em C2 na ICT seriam consideradas como provenientes de área de baixa contaminação de acordo com os critérios de Baumard et al. (1998).

Tabela 8. Avaliação do grau de contaminação dos mexilhões do MONA (IP, ICM e IR), Baía de Guanabara (BG, PRN) e Ilha Cotunduba (ICT) em comparação com os valores descritos por Baumard et al. (1998).

Amostras	$\Sigma 16\text{HPA ng g}^{-1}$ (peso seco)	Classificação da área por Baumard et al. (1998)
PRN-C1	282	contaminação moderada
BG-C1	328	contaminação moderada
ICT-C1	455	contaminação moderada
ICT-C2	89,4	contaminação baixa
IP-C1	256	contaminação moderada
IP-C2	104	contaminação moderada
ICM-C1	207	contaminação moderada
ICM-C2	146	contaminação moderada
IR-C1	370	contaminação moderada
IR-C2	119	contaminação moderada

8.2.

Perfil de distribuição dos HPA parentais e seus homólogos alquilados

HPA podem ter origem petrogênica ou pirogênica, e adentram os ambientes marinhos principalmente devido às ações humanas. As características destas fontes são distintas e podem ser diferenciadas ao analisar o perfil de distribuição dos HPA parentais e seus homólogos alquilados.

Ao avaliarmos o boxplot da variação dos resultados de cada um dos 39 HPA determinados nos mexilhões do MONA (Figura 16), identificamos no perfil de distribuição entre HPA parentais e alquilados características de aportes de fontes petrogênicas recentes e após processos de intemperismo (F, DBT e Py), e também pirolíticas (N, Ph e Ch).

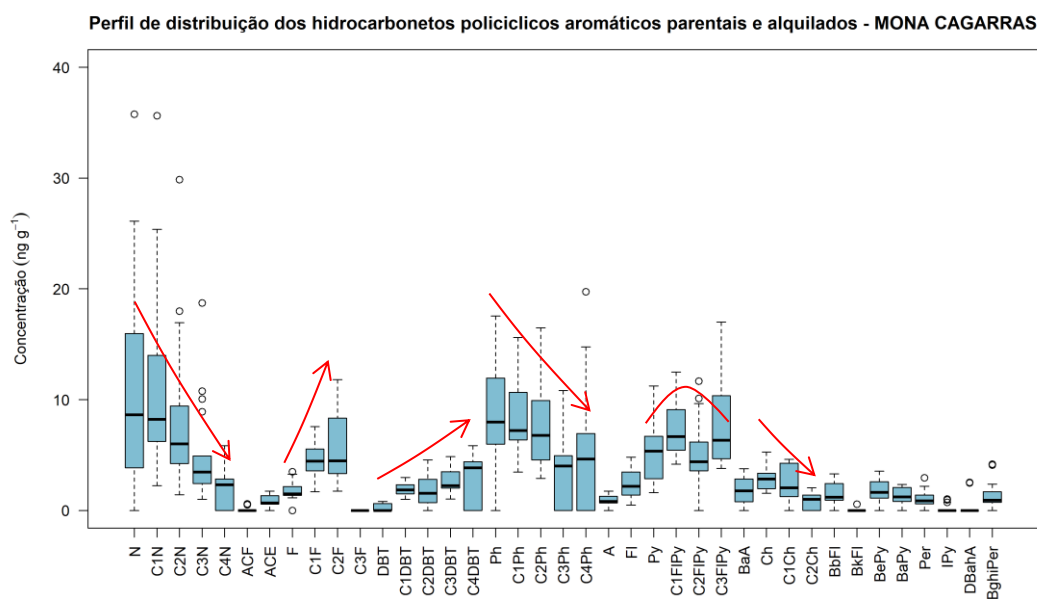


Figura 16. Perfil de distribuição geral dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados nas Ilhas Palmas, Comprida e Redonda no MONA Cagarras no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

A possível mistura de aportes no MONA é reforçada ao observamos os perfis obtidos individualmente para cada uma das ilhas. Estes perfis de distribuição entre HPA parentais e alquilados variam sazonalmente e também a cada ilha

pertencente ao MONA. As amostras coletadas na Ilha Palmas (Figura 17) apresentam perfil de distribuição com mistura de aportes em C1, e maior aporte petrogênico em C2. Os perfis de distribuição das amostras coletadas nas ilhas Comprida (Figura 18) e Redonda (Figura 19) demonstram predomínio de aportes petrogênicos, sendo que entre as duas campanhas pode-se observar variações entre aporte de óleo recente e intemperizado. As fontes desses HPAs podem ser melhor caracterizadas ao utilizar razões diagnósticas, conforme será discutido abaixo.

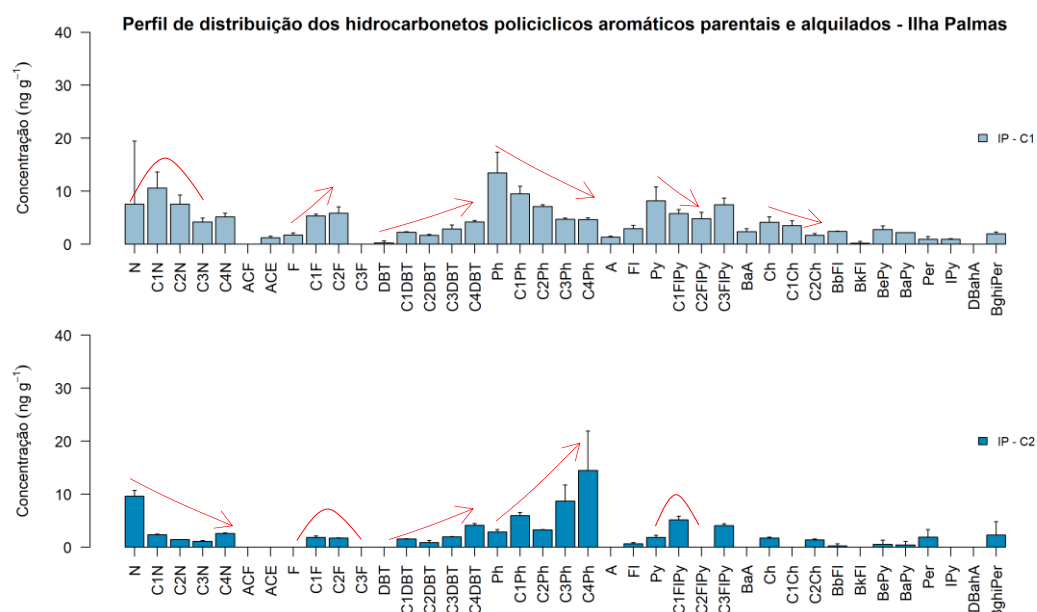


Figura 17. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Palmas (IP) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

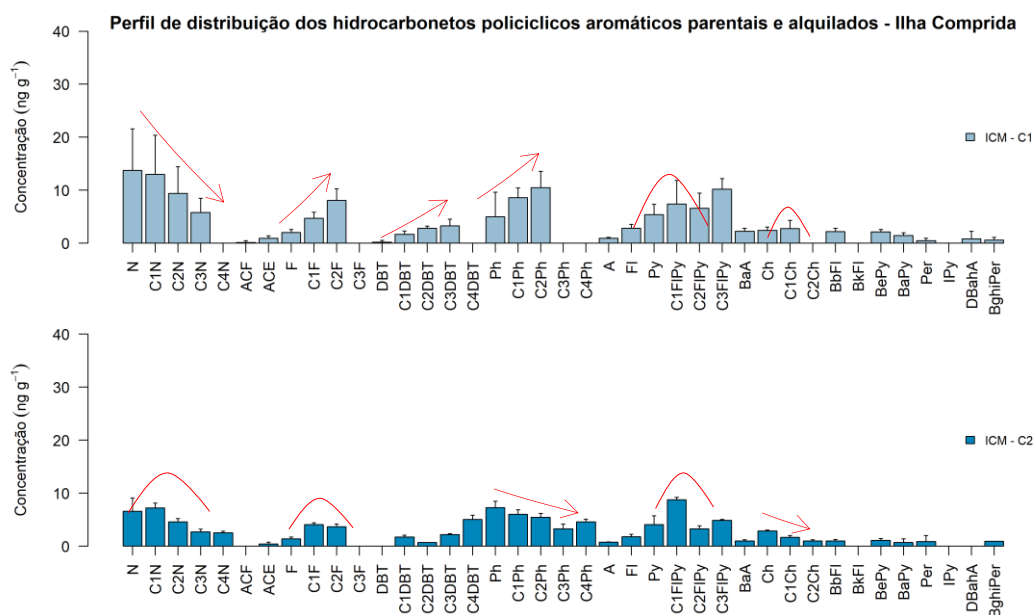


Figura 18. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Comprida (ICM) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

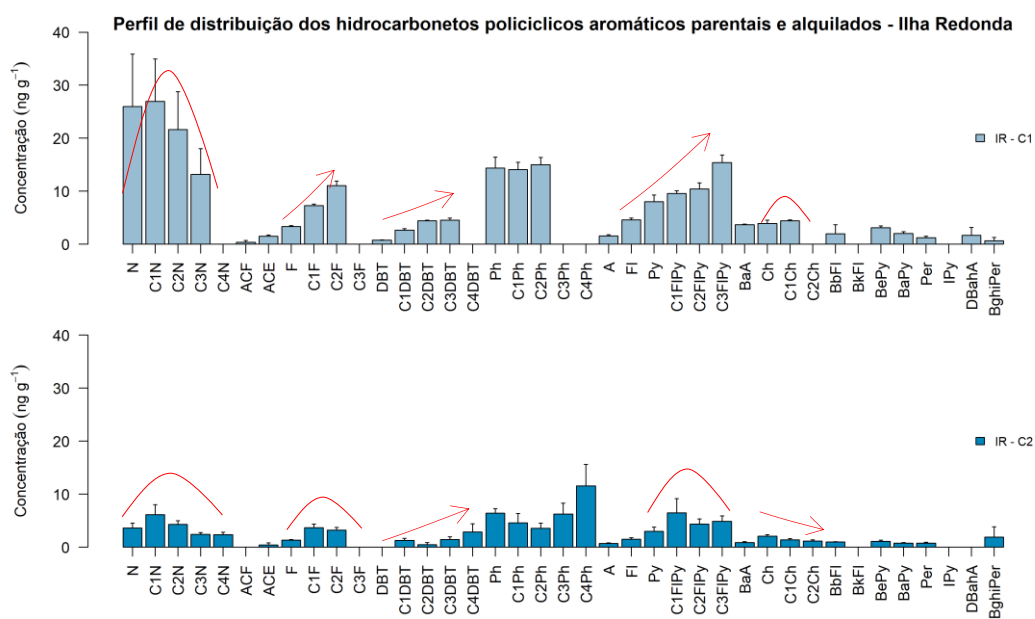


Figura 19. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Redonda (IR) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

O perfil geral de distribuição do MONA é diferente dos perfis obtidos para as amostras coletadas dentro da Baía de Guanabara (PRN-C1 e BG-C1, Figura 20) que possuem predomínio de fontes petrogênicas recentes e após processos de intemperização, para F em ambas as amostras e DBT em BG-C1. A amostra PRN-C1 foi coletada em uma das pilastras do vão central da Ponte Rio-Niterói, onde foram obtidos poucos mexilhões que estavam visíveis acima da linha d'água durante a maré vazante. A ostra-do-mangue utilizada para a determinação dos HPA da amostra BG-C1 também foi coletada após ser avistada acima da linha de água, em local de alto tráfego de embarcações e próximo ao “cemitério” de embarcações abandonadas na BG.

A Ponte Rio-Niterói possui intenso tráfego de veículos automotores, que liberam fuligem contendo HPA de HMW (ex.: Ch, BbFl, BePy, Bapy e Per). Logo, o esperado das amostras coletadas na região seria um perfil com altos teores de HMW e características pirolíticas, mas os perfis de distribuição entre HPA parentais e alquilados das amostras coletadas dentro da baía demonstram que os mexilhões das porções superficiais da coluna de água estão submetidos principalmente à fontes petrogênicas, possivelmente provenientes de vazamentos de óleo dos barcos que trafegam e/ou estão fundeados no local. Além disto, é sabido que a Baía de Guanabara é cronicamente contaminada por HPA, tendo recebido grande volume de óleo nos anos 2000 devido ao vazamento em tubulações da Petrobras [1], [37], [104]–[107].

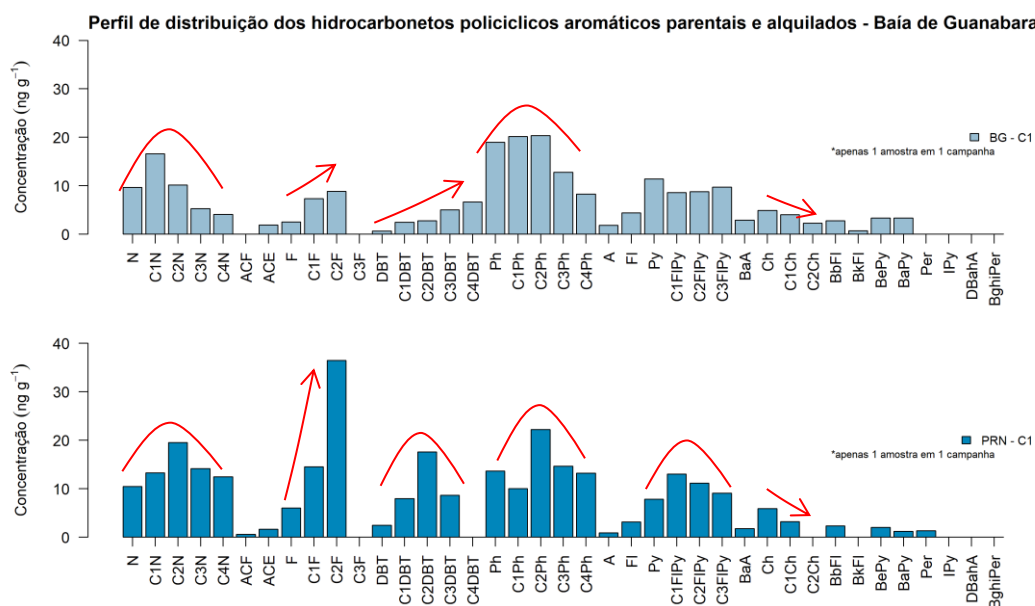


Figura 20. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados em dois pontos da Baía de Guanabara no verão (C1) de 2022 . As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

O perfil de distribuição dos HPA parentais e alquilados em nos mexilhões coletados na Ilha Cotunduba (ICT, Figura 21), ilha próxima à Baía de Guanabara e não pertencente ao MONA, demonstrou aportes de HPA pirogênicos com maior frequência no verão (C1), com presença de HMW e perfis de distribuição característicos para os homólogos de N, Ph, Py e Ch. No inverno (C2), os perfis pirogênicos de Py e Ch permaneceram, mas visualiza-se perfis petrogênicos para N, DBT e Ph. Com a redução de aportes pirogênicos na campanha C2, se sobressaem os perfis petrogênicos também observados nas amostras coletadas na Baía de Guanabara (BG-C1 e PRN-C1), demonstrando que possivelmente há influência dos contaminantes provenientes dessa região.

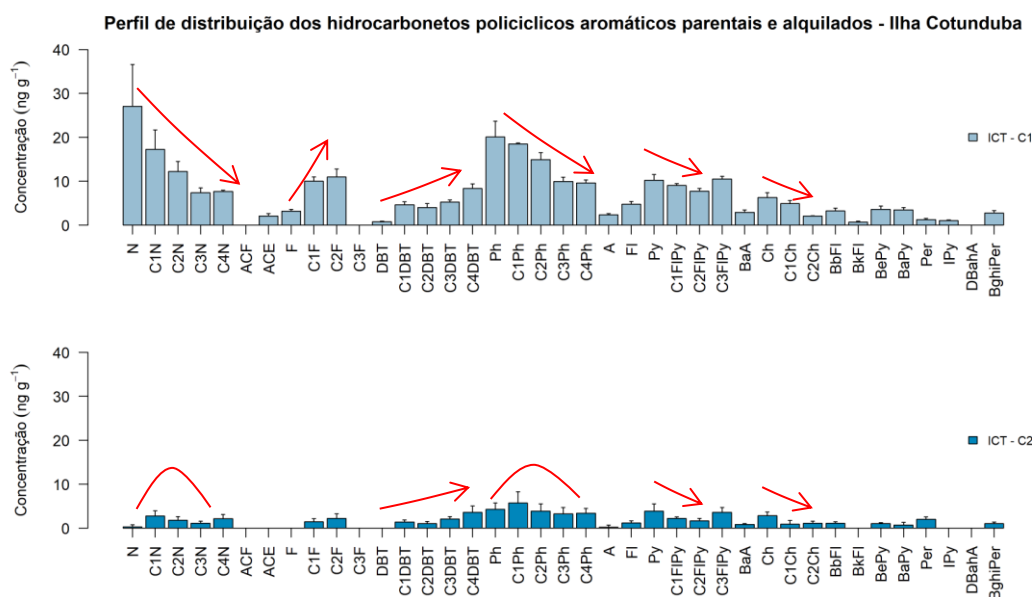


Figura 21. Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais e seus homólogos alquilados determinados em mexilhões coletados na Ilha Cotunduba (ICT) no verão (C1) e inverno (C2) de 2022. As linhas e setas vermelhas indicam características de fontes pirogênicas, petrogênicas, e produtos de intemperismo.

8.3. Razões Diagnósticas

Razões diagnósticas são bastante utilizadas para caracterizar as possíveis fontes de HPA em sedimento e água. Porém, devido ao metabolismo desses compostos pelos animais é possível que as razões não apresentem indicativos claros, sendo necessário utilizar mais de uma forma de caracterização dessas fontes.

Ao utilizar a razão LMW/HMW (i.e., HPA com 2-3 anéis sobre HPA com 4-6 anéis, Figura 22), observa-se que ICT apresentou características inversas às observadas nos histogramas: predominância de fontes petrogênicas ($LHW/HMW > 1$) em C1 e predomínio de fontes pirolíticas ($LHW/HMW < 1$) em C2. ICT-C1 possui valores de LHW/HMW próximos aos de BG-C1 e PRN-C1, sugerindo influência dos aportes da região da Baía de Guanabara no verão. IP-C1 apresentou uma mistura de ambas as fontes ($LHW/HMW \approx 1$) e IP-C2 apresentou forte predomínio de aportes petrogênicos (>1), características também observadas nos perfis de distribuição de HPA. Os aportes petrogênicos observados nos histogramas de BG, PRN, ICM e IR são reafirmados quando utilizamos a razão LMW/HMW.

Porém, observa-se que ICM-C1, ICM-C2 e IR-C2 possuem valores de mediana mais próximos de 1, o que pode caracterizar uma mistura de fontes.

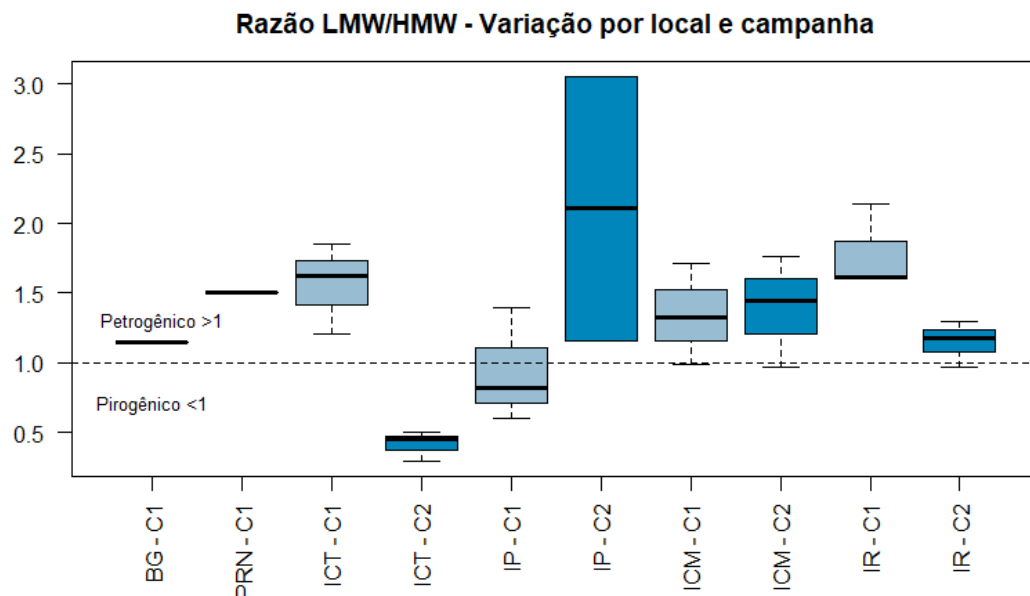


Figura 22. Razão entre os HPA de baixa massa molecular (LMW) e os HPA de alta massa molecular (HMW) em cada local e campanha de coleta.

O índice diagnóstico entre o log da soma das cinco séries de HPA alquilados ($\log\sum 5\text{alq HPA}$) e a soma dos outros HPA com 3 a 6 anéis ($\log 3\text{-}6\text{ HPA}$) foi proposto por Wang et al. (1999) [39], e modificado por Wagener et al. (2012) [37]. Trata-se de um bom indicador para identificar predomínio de fontes petrogênicas vs pirolíticas. Ao plotar os dados obtidos neste trabalho (Figura 23), observa-se a formação de dois grandes grupos contendo as amostras com características de mistura de fontes: BG-C1 e as triplicatas de ICM-C1, IR-C1, ICT-C1 e IP-C1 no primeiro grupo (elipse laranja na Figura 23); e as triplicatas de ICM-C2 e IR-C2, uma amostra de ICT-C2 e IP-C2 no segundo grupo (elipse azul na Figura 23). Uma amostra de IP-C2 e duas de ICT-C2 se distanciaram das demais. IP-C2 apresentou maior concentração de alquil-HPAs (petrogênicos), enquanto ICT-C2 apresentou maior predominância de HPAs com 3-6 anéis (pirogênicos).

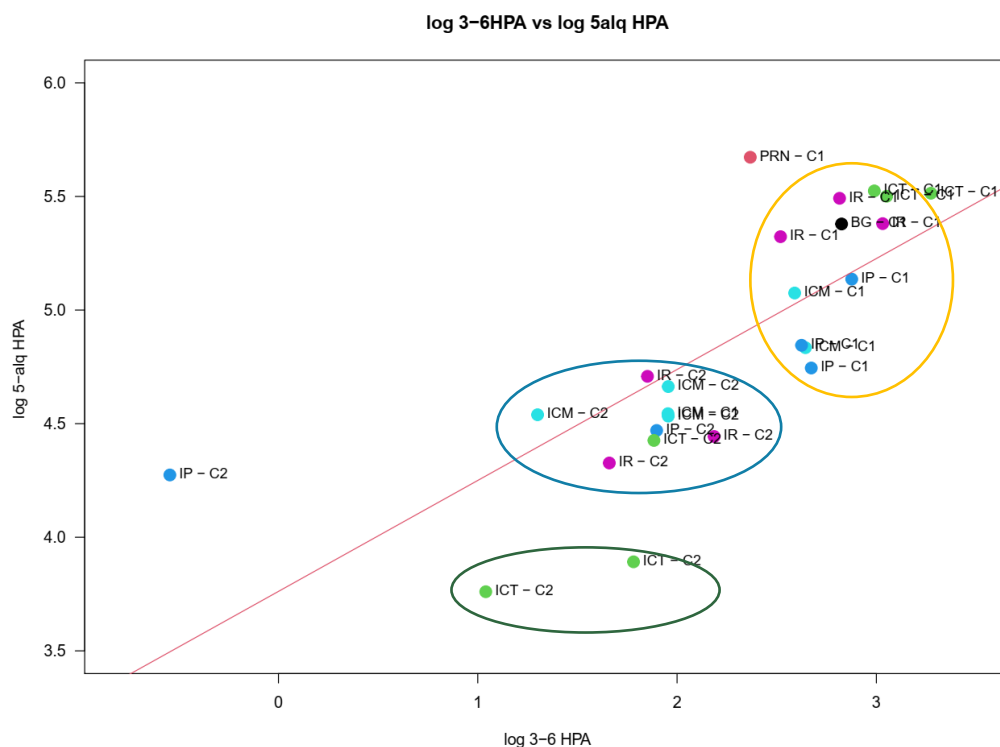


Figura 23. Gráfico do log Σ 5alq HPAs em função do log Σ HPA3-6 anéis

Comparando o log- Σ 5alq HPAs vs log Σ 3-6 HPA com os perfis de distribuição e a razão LMW/HMW, apenas PRN-C1 mantém predominantemente o perfil petrogênico e IP-C1 mantém seu perfil de mistura de fontes. As demais amostras demonstraram que pode haver uma mistura de diferentes fontes.

Oros e Ross (2005) [108] utilizaram quatro razões diagnósticas descritas por Yunker et al. (2002) [109] para determinar a origem de HPAs em moluscos bivalves (mexilhões, ostras e ameijoas) da Baía de São Francisco, EUA. As razões utilizadas combinam pares de isômeros que permitem diferenciar cinco fontes: (1) petróleo (não queimado); (2) combustão de petróleo; (3) mistura de produtos de combustão e petróleo não queimado; (4) combustão; e (5) combustão de biomassa e carvão. As razões utilizadas são: $A/(A+Ph)$; $BaA/(BaA+Ch)$; $IPy/(IPy+BghiPer)$; e $Fl/(Fl + Py)$. Os valores indicativos das fontes em cada razão estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Razões diagnósticas mais utilizadas na identificação de fontes de HPA em biota. Fonte: Kanhai et al. (2014) [50]

Ratio	PAH source				
	Petroleum (unburned)	Petroleum combustion	Petroleum and combustion (mixed)	Combustion	Biomass/coal combustion
An/(An + Ph)	<0.10			>0.10	
BaA/(BaA + Ch)	<0.20		0.2–0.35	>0.35	
Fl/(Fl + Py)	<0.40	0.40–0.50			>0.50
IP/(IP + BghiP)	<0.20	0.20–0.50			>0.50

Neste trabalho utilizou-se apenas três das razões diagnósticas citadas acima, pois o IPy ficou abaixo do LD na maioria das amostras. Na Figura 24, observa-se que ao plotar BaA/(BaA+Ch) vs A/(A+Ph) e BaA/(BaA+Ch) vs Fl/(Fl + Py) as amostras de IP-C2 se distanciam das demais sob forte influência de fonte de petróleo não queimado, possivelmente proveniente de vazamentos de embarcações. As triplicatas das demais amostras, se aglomeram demonstrando forte influência de mistura de petróleo não queimado e combustão de seus derivados (como diesel e gasolina), confirmando a mistura de fontes petrogênicas sugeridas por $\log\sum 5$ alq HPAs vs $\log\sum 3-6$ HPA.

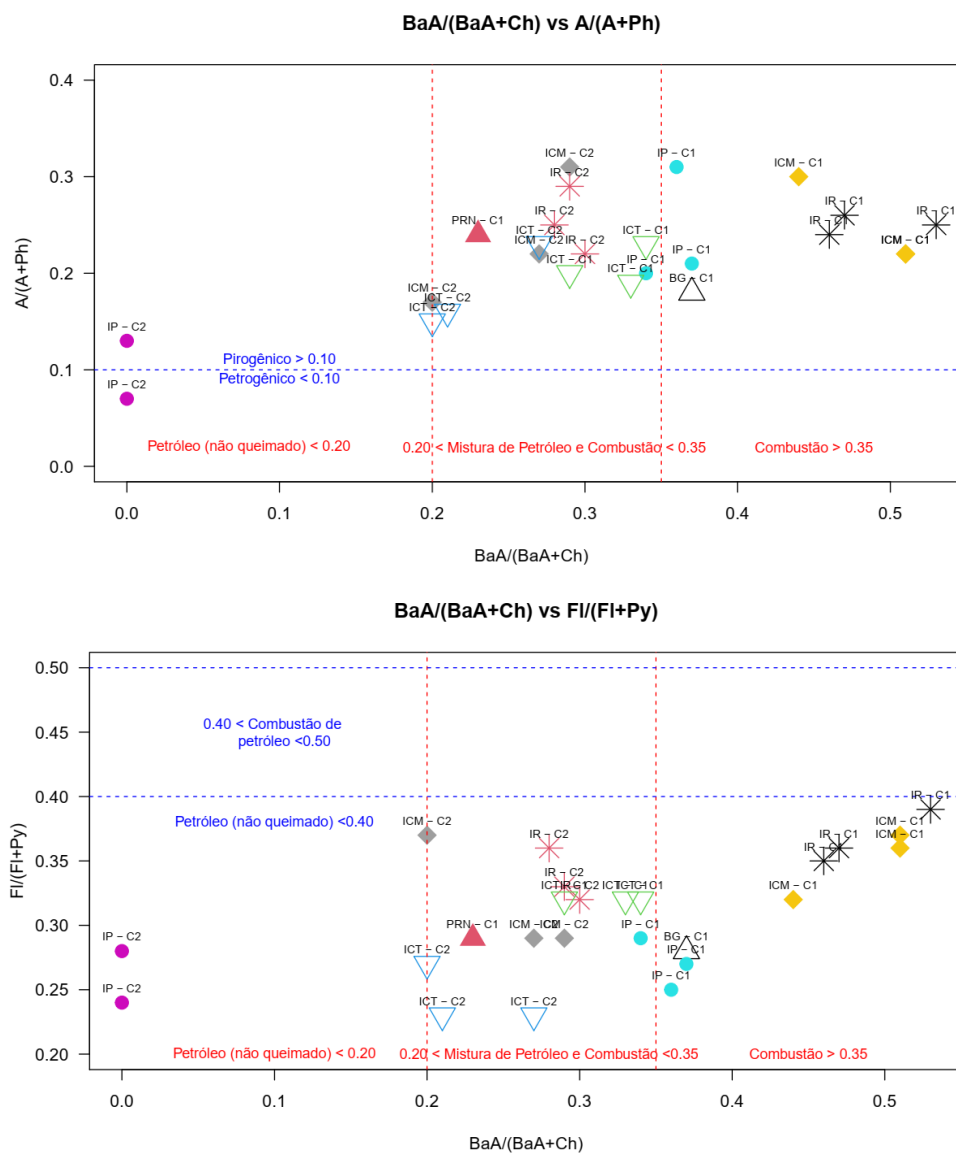


Figura 24. Gráficos das razões diagnósticas BaA/(BaA+Ch) vs A/(A+Ph) e BaA/(BaA+Ch) vs Fl/(Fl + Py).

8.4. Concentração de Benzo[a]pireno

Apesar de os mexilhões do MONA não serem comercializados para consumo, é sabido que na ICT há coleta de mexilhões e na IR também já foram avistadas marcas de coletas utilizando equipamentos manuais para raspar os costões rochosos e retirar os animais [95].

Os valores determinados em peso úmido para TEQ BaPy, BaPy e Σ 4HPA se mantiveram abaixo dos limites máximos de estipulado pela ANVISA [49] e EFSA [51] em ambas as campanhas (Tabela 10), com os maiores valores em C1 para todas as ilhas pesquisadas. Apesar de os valores encontrados estarem abaixo dos valores máximos recomendados para consumo, a exposição prolongada a BaPy pode ser prejudicial à saúde humana.

Tabela 10. TEQ BaPy, BaPy e Σ 4HPA determinados nos mexilhões coletados no MONA (IP, ICM, IR) e Ilha de Cotunduba (ICT), com limites máximos para consumo estipulados pela ANVISA e EFSA (ng g⁻¹, peso úmido)

Amostras	TEQ BaPy (lim max 18,0)	BaPy (lim max 5,00)	Σ 4HPA (lim max 30,0)
ICT-C1	4,74	3,45	16,0
ICT-C2	1,04	1,07	5,57
IP-C1	3,13	2,17	11,1
IP-C2	0,55	0,90	2,45
ICM-C1	3,02	1,44	8,30
ICM-C2	1,05	1,09	5,62
IR-C1	4,72	2,00	11,6
IR-C2	1,10	0,78	4,73

9. Conclusões e perspectivas futuras

Com base na utilização de razões diagnósticas e na análise do perfil de distribuição de HPA parentais e seus homólogos alquilados em mexilhões, foi possível constatar que a região do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (MONA) é impactada pela presença de HPA de fontes pirolíticas e petrogênicas, com variação sazonal. As ilhas Redonda e Comprida são as mais afetadas pela presença de HPA petrogênicos.

Em comparação com resultados obtidos há uma década, verificou-se o aumento nos aportes de HPA na região. As concentrações de $\Sigma 16\text{HPA}$ e $\Sigma 39\text{HPA}$ foram maiores durante o verão (C1) em comparação com o inverno (C2), bem como as concentrações de BaPy, $\Sigma 4\text{HPA}$ (BaPy+BaA+BbFl+Ch) e TEQ BApy. No entanto, essas concentrações permaneceram abaixo dos limites recomendados pela ANVISA e EFSA, caso os mexilhões fossem destinados ao consumo.

Considerando o valor socioambiental do MONA e a importância econômica das águas ao seu redor, que sustentam a economia pesqueira da região metropolitana do Rio de Janeiro e áreas adjacentes, o cenário fornecido por um conjunto de dados limitado (apenas duas amostragens) reforça a necessidade de se implementar um programa de biomonitoramento contínuo e abrangente no Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras, que inclua além dos HPA outras classes de contaminantes orgânicos, como PCBs e pesticidas.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Francioni *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space–time observations, source investigation and genotoxicity”, *Science of The Total Environment*, vol. 372, nº 2–3, p. 515–531, jan. 2007, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2006.08.046.
- [2] A. B. Patel, S. Shaikh, K. R. Jain, C. Desai, e D. Madamwar, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches”, *Front Microbiol*, vol. 11, p. 2675, nov. 2020, doi: 10.3389/FMICB.2020.562813/XML/NLM.
- [3] J. V. de Pinho *et al.*, “The Role of the Ecotoxicology Applied to Seafood as a Tool for Human Health Risk Assessments Concerning Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, nº 3, 2022, doi: 10.3390/ijerph19031211.
- [4] A. P. Z. de Melo *et al.*, “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seafood by PLE-LC-APCI-MS/MS and Preliminary Risk Assessment of the Northeast Brazil Oil Spill”, *Food Anal Methods*, vol. 15, nº 7, p. 1826–1842, jul. 2022, doi: 10.1007/S12161-022-02252-Z/FIGURES/6.
- [5] A. Soares-Gomes *et al.*, “Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil”, *Mar Pollut Bull*, vol. 60, nº 8, p. 1359–1363, ago. 2010, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.05.013.
- [6] D. Batista, K. Tellini, A. H. Nudi, T. P. Massone, A. de L. Scofield, e A. de L. R. Wagener, “Marine sponges as bioindicators of oil and combustion derived PAH in coastal waters”, *Mar Environ Res*, vol. 92, p. 234–243, dez. 2013, doi: 10.1016/j.marenvres.2013.09.022.
- [7] Projeto Ilhas do Rio, “Um novo Ponto de Esperança para o Brasil e o Mundo: as Ilhas Cagarras e Águas do Entorno.”, 2021. <https://ilhasdorio.org.br/hope-spot/> (acessado 23 de janeiro de 2023).

- [8] M. de Fatima, G. Meniconi, e S. M. Barbanti, “Cap 17 Case Study: Evaluation of Hydrocarbon Sources in Guanabara Bay, Brazil”, em *Oil Spill Environmental Forensics*, Elsevier, 2007, p. 505–536. doi: 10.1016/B978-012369523-9.50021-5.
- [9] Projeto Ilhas do Rio / Instituto MAR ADENTRO, “Registro do primeiro filhote de baleia-jubarte em águas cariocas”, @ilhasdorio, 2022. <https://www.instagram.com/p/Cg37C6PlXau/> (acessado 19 de agosto de 2022).
- [10] D. do Porto, “Baleia jubarte nasce em frente da praia de Ipanema”, 2022. <https://diariodoporto.com.br/baleia-jubarte-nasce-em-frente-da-praia-de-ipanema/> (acessado 19 de agosto de 2022).
- [11] I. C. M. de C. da B. ICMBio, *Plano de Pesquisa Monumento Natural Arquipélago das Ilhas Cagarras*. Rio de Janeiro (RJ): ICMBio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade.
- [12] B. M. R. Appenzeller e A. M. Tsatsakis, “Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs”, *Toxicol Lett*, vol. 210, nº 2, p. 119–140, abr. 2012, doi: 10.1016/j.toxlet.2011.10.021.
- [13] P. M. Santos, M. del Nogal Sánchez, J. L. P. Pavón, e B. M. Cordero, “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in human biological samples: A critical review”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 113, p. 194–209, abr. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.02.010.
- [14] G. M. Fernandes *et al.*, “Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area”, *Environmental Pollution*, vol. 296, p. 118709, mar. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118709.
- [15] J. M. Neff, “Bioaccumulation in Marine Organisms - Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water”, em *Bioaccumulation in*

Marine Organisms - Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water, Elsevier, 2002, p. 241–318. doi: 10.1016/B978-008043716-3/50016-6.

- [16] M. C. Geier, A. C. Chlebowski, L. Truong, S. L. Massey Simonich, K. A. Anderson, e R. L. Tanguay, “Comparative Developmental Toxicity of a Comprehensive Suite of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Arch Toxicol*, vol. 92, nº 2, p. 571, fev. 2018, doi: 10.1007/S00204-017-2068-9.
- [17] S. Kuppusamy, P. Thavamani, K. Venkateswarlu, Y. B. Lee, R. Naidu, e M. Megharaj, “Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions”, *Chemosphere*, vol. 168, p. 944–968, fev. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.115.
- [18] R. H. Trovão e R. S. Carreira, “Hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais da Enseada do Flamengo, Baía de Guanabara - RJ”, *Geochimica Brasiliensis*, vol. 23, nº 2, p. 193–202, 2009.
- [19] T. F. Da Silva, D. D. A. Azevedo, e F. R. D. A. Neto, “Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil”, *J Braz Chem Soc*, vol. 18, nº 3, p. 628–637, 2007, doi: 10.1590/s0103-50532007000300021.
- [20] J. H. Christensen, G. Tomasi, A. D. L. Scofield, e M. D. F. G. Meniconi, “A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil”, *Environmental Pollution*, vol. 158, nº 10, p. 3290–3297, 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2010.07.015.
- [21] C. M. A. Rangel, J. A. B. Neto, e E. M. da Fonseca, “ESTUDO GEOAMBIENTAL DAS CONCENTRAÇÕES DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO (POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – HPAs) AO LONGO DO RIO ESTRELA, BAÍA DE GUANABARA – RJ”, *Revista Tamoios*, vol. 8, nº 2, 2012, doi: 10.12957/tamoios.2012.5083.

- [22] A. D. P. Netto, T. M. Krauss, I. F. Cunha, e E. C. P. Rego, “PAHs in SD: Polycyclic aromatic hydrocarbons levels in street dust in the central area of Niterói City, RJ, Brazil”, *Water Air Soil Pollut*, vol. 176, nº 1–4, p. 57–67, 2006, doi: 10.1007/s11270-006-9145-7.
- [23] R. O. Meire, A. Azeredo, e J. P. M. Torres, “Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos”, *Oecologia Brasiliensis*, vol. 11, nº 2, p. 188–201, 2007, doi: 10.4257/oeco.2007.1102.03.
- [24] C. L. S. Sisinnio, A. D. Pereira Netto, E. C. P. do Rego, e G. dos S. Lima, “Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos”, *Cad Saude Publica*, vol. 19, nº 2, p. 671–676, 2003, doi: 10.1590/S0102-311X2003000200035.
- [25] G. M. Ylitalo *et al.*, “Federal seafood safety response to the Deepwater Horizon oil spill”, *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 109, nº 50, p. 20274–20279, dez. 2012, doi: 10.1073/PNAS.1108886109/SUPPL_FILE/PNAS.201108886SI.PDF.
- [26] J. C. Colombo *et al.*, “Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of waters, sediments, soils and biota”, *Environmental Pollution*, vol. 134, nº 2, p. 277–289, mar. 2005, doi: 10.1016/j.envpol.2004.02.032.
- [27] K. M. Magalhães, R. S. Carreira, J. S. R. Filho, P. P. Rocha, F. M. Santana, e G. T. Yogui, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety”, *Mar Pollut Bull*, vol. 175, 2022, doi: 10.1016/j.marpolbul.2022.113334.
- [28] US-EPA, “Quality Criteria for Water 1986”, *EPA - Environmental Protection Agency*, p. 395, 1986, [Online]. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2018-10/documents/quality-criteria-water-1986.pdf>

- [29] A. P. S. da Paz, E. C. P. Nascimento, H. C. Marcondes, M. C. F. da Silva, M. Hamoy, e V. J. de Mello, “Presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em produtos alimentícios e a sua relação com o método de cocção e a natureza do alimento”, *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 20, nº 0, ago. 2017, doi: 10.1590/1981-6723.10216.
- [30] I. D. L. Guimarães, F. C. Monteiro, J. V. da A. de Pinho, P. de A. Rodrigues, R. G. Ferrari, e C. A. Conte-Junior, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic animals: a systematic review on analytical advances and challenges”, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, vol. 57, nº 3, p. 198–217, fev. 2022, doi: 10.1080/10934529.2022.2048614.
- [31] Z. Chen *et al.*, “A methylation-inspired mesoporous coordination polymer for identification and removal of organic pollutants in aqueous solutions”, *J Mater Chem B*, vol. 9, nº 3, p. 638–647, jan. 2021, doi: 10.1039/d0tb02389b.
- [32] O. A. Amin, L. I. Comoglio, e J. L. Sericano, “Polynuclear aromatic and chlorinated hydrocarbons in mussels from the coastal zone of Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina”, *Environ Toxicol Chem*, vol. 30, nº 3, p. 521–529, mar. 2011, doi: 10.1002/etc.422.
- [33] L. Singh, J. G. Varshney, e T. Agarwal, “Polycyclic aromatic hydrocarbons’ formation and occurrence in processed food”, *Food Chem*, vol. 199, p. 768–781, maio 2016, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2015.12.074.
- [34] G. Nałęcz-Jawecki e J. Sawicki, “Spirotox - A new tool for testing the toxicity of volatile compounds.”, *Chemosphere*, vol. 38, nº 14, p. 3211–3218, jun. 1999, doi: 10.1016/S0045-6535(98)00482-2.
- [35] I. A. Ololade, I. A. Arogunrerin, N. A. Oladoja, O. O. Ololade, e A. B. Alabi, “Concentrations and Toxic Equivalency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Groundwater Around Waste Dumpsites in South-West Nigeria”,

Arch Environ Contam Toxicol, vol. 80, nº 1, p. 134–143, jan. 2021, doi: 10.1007/S00244-020-00790-3/TABLES/2.

- [36] M. G. Ehrhardt, K. A. Burns, e M. C. Bicego, “Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil”, *Mar Chem*, vol. 37, nº 1–2, p. 53–64, 1992, doi: 10.1016/0304-4203(92)90056-G.
- [37] A. de L. R. Wagener *et al.*, “Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment”, *Mar Pollut Bull*, vol. 64, nº 2, p. 284–294, fev. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.11.018.
- [38] P. D. Boehm, J. Pietari, L. L. Cook, e T. Saba, “Improving rigor in polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprinting”, *Environ Forensics*, vol. 19, nº 3, p. 172–184, 2018, doi: 10.1080/15275922.2018.1474287.
- [39] Z. Wang, M. Fingas, e D. S. Page, “Oil spill identification”, *J Chromatogr A*, vol. 843, nº 1–2, p. 369–411, maio 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00120-X.
- [40] R. Jaffe, I. Leal, J. Alvarado, P. Gardinali, e J. Sericano, “Pollution effects of the Tuy River on the central Venezuelan coast: Anthropogenic organic compounds and heavy metals in Tivela mactroidea”, *Mar Pollut Bull*, vol. 30, nº 12, p. 820–825, dez. 1995, doi: 10.1016/0025-326X(95)00087-4.
- [41] R. Jaffé, I. Leal, J. Alvarado, P. R. Gardinali, e J. L. Sericano, “Baseline study on the levels of organic pollutants and heavy metals in bivalves from the Morrocoy National Park, Venezuela”, *Mar Pollut Bull*, vol. 36, nº 11, p. 925–929, nov. 1998, doi: 10.1016/S0025-326X(98)00090-3.
- [42] G. F. Eça *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil”, *Mar Pollut Bull*, vol. 173, p. 112944, dez. 2021, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112944.

- [43] A. H. Arias, C. v. Spetter, R. H. Freije, e J. E. Marcovecchio, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina”, *Estuar Coast Shelf Sci*, vol. 85, nº 1, p. 67–81, out. 2009.
- [44] C. Zhang *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine organisms from two fishing grounds, South Yellow Sea, China: Bioaccumulation and human health risk assessment”, *Mar Pollut Bull*, vol. 153, nº February, p. 110995, 2020, doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.110995.
- [45] P. Baumard, H. Budzinski, Q. Michon, P. Garrigues, T. Burgeot, e J. Bellocq, “Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records”, *Estuar Coast Shelf Sci*, vol. 47, nº 1, p. 77–90, jul. 1998, doi: 10.1006/ecss.1998.0337.
- [46] J. P. Meador, N. G. Adams, E. Casillas, e J. L. Bolton, “Comparative Bioaccumulation of Chlorinated Hydrocarbons from Sediment by Two Infaunal Invertebrates”, *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 33, nº 4, p. 388–400, nov. 1997, doi: 10.1007/s002449900268.
- [47] P. Baumard *et al.*, “Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability”, *Mar Environ Res*, vol. 47, nº 5, p. 415–439, 1999, doi: 10.1016/S0141-1136(98)00128-7.
- [48] A. L. Oliva, J. Ovaert, A. H. Arias, S. Souissi, e J. E. Marcovecchio, “Mussels as Bioindicators of PAHs Pollution within Argentinean Coastal Environments, South America”, *Int J Environ Res*, vol. 9, nº 4, p. 1293–1304, out. 2015, doi: 10.22059/IJER.2015.1021.
- [49] ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), “NOTA TÉCNICA Nº 27/2019/SEI/GGALI/DIRE2/ANVISA”, Brasília, Brasil, 2019.
- [50] L. D. K. Kanhai, J. F. Gobin, D. M. Beckles, B. Lauckner, e A. Mohammed, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Crassostrea rhizophorae* and *Cathorops spixii* from the Caroni Swamp, Trinidad,

West Indies”, vol. 22, nº 2, p. 1366–1379, jan. 2015, Acessado: 28 de agosto de 2022. [Online]. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3450-2>

- [51] J. Alexander, D. Benford, e J. Cravedi, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain”, *EFSA Journal*, vol. 6, nº 8, 2008, doi: 10.2903/j.efsa.2008.724.
- [52] E. Union, “COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011 of 19 August 2011”, *Official Journal of the European Union*, vol. L 215, nº 835, p. 4–8, 2011.
- [53] R. P. Schwarzenbach *et al.*, “The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems”, *Science* (1979), vol. 313, nº 5790, p. 1072–1077, ago. 2006, doi: 10.1126/science.1127291.
- [54] E. L. Pulster *et al.*, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Baselines in Gulf of Mexico Fishes”, em *Scenarios and Responses to Future Deep Oil Spills*, S. A. Murawski, C. H. Ainsworth, S. Gilbert, D. J. Hollander, C. B. Paris, M. Schlüter, e D. L. Wetzel, Orgs., Springer International Publishing, 2020, p. 253–271. doi: 10.1007/978-3-030-12963-7_15.
- [55] M. O. Soares, C. E. P. Teixeira, L. E. A. Bezerra, E. F. Rabelo, I. B. Castro, e R. M. Cavalcante, “The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster”, *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 29, nº 13, p. 19869–19877, mar. 2022, doi: 10.1007/S11356-022-18710-4.
- [56] E. Francioni, A. de, A. L. Scofield, M. H. Depledge, e B. Cavalier, “Evaluation of the mussel *Perna perna* as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and effects”, *Mar Pollut Bull*, vol. 54, nº 3, p. 329–338, mar. 2007, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2006.11.003.
- [57] R. v. Yoshimine, R. S. Carreira, A. L. Scofield, e A. L. R. Wagener, “Regional assessment of PAHs contamination in SE Brazil using brown

mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758)”, *Mar Pollut Bull*, vol. 64, nº 11, p. 2581–2587, nov. 2012, doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.07.013.

- [58] J. R. Aguirre-Rubí *et al.*, “Chemical contamination assessment in mangrove-lined Caribbean coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae* as biomonitor species”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, nº 14, p. 13396–13415, maio 2018, doi: 10.1007/S11356-017-9159-2/FIGURES/4.
- [59] J. R. Aguirre-Rubí, M. Ortiz-Zarragoitia, U. Izagirre, N. Etxebarria, F. Espinoza, e I. Marigómez, “Prospective biomonitor and sentinel bivalve species for pollution monitoring and ecosystem health disturbance assessment in mangrove-lined Nicaraguan coasts”, *Science of the Total Environment*, vol. 649, p. 186–200, fev. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.269.
- [60] L. A. Azevedo, I. M. R. de Andrade Brüning, e I. Moreira, “Hydrocarbon contamination in mussels from Guanabara Bay”, *Mar Pollut Bull*, vol. 49, nº 11–12, p. 1120–1122, dez. 2004, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2004.10.003.
- [61] C. L. V. Bastolla *et al.*, “Molecular changes in oysters *Crassostrea gigas* (Thunberg, 1793) from aquaculture areas of Santa Catarina Island bays (Florianópolis, Brazil) reveal anthropogenic effects”, *Chemosphere*, vol. 307, p. 135735, nov. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135735.
- [62] M. G. Commendatore *et al.*, “BUTYLTINS, POLYAROMATIC HYDROCARBONS, ORGANOCHLORINE PESTICIDES, AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SEDIMENTS AND BIVALVE MOLLUSKS IN A MID-LATITUDE ENVIRONMENT FROM THE PATAGONIAN COASTAL ZONE”, *Environ Toxicol Chem*, vol. 34, nº 12, p. 2750–2763, dez. 2015, Acessado: 7 de agosto de 2022. [Online]. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/etc.3134>

- [63] C. P. Ferreira *et al.*, “Short-term spatiotemporal biomarker changes in oysters transplanted to an anthropized estuary in Southern Brazil”, *Science of The Total Environment*, vol. 709, p. 136042, mar. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.136042.
- [64] C. P. Ferreira *et al.*, “Integrated biomarker responses in oysters *Crassostrea gasar* as an approach for assessing aquatic pollution of a Brazilian estuary”, *Mar Environ Res*, vol. 165, p. 105252, mar. 2021, doi: 10.1016/j.marenvres.2021.105252.
- [65] F. R. Fontenelle, S. Taniguchi, J. da Silva, e R. A. Lourenço, “Environmental quality survey of an industrialized estuary and an Atlantic Forest Biosphere Reserve through a comparative appraisal of organic pollutants”, *Environmental Pollution*, vol. 248, p. 339–348, maio 2019, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.02.023.
- [66] N. Gouveia, C. A. Y. Harayashiki, F. Márquez, R. A. Lourenço, S. Taniguchi, e I. B. Castro, “Mollusc shell shape as pollution biomarkers: Which is the best biological model?”, *Mar Pollut Bull*, vol. 179, p. 113663, jun. 2022, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2022.113663.
- [67] R. André Lourenço, F. Francisco de Oliveira, A. Haddad Nudi, Â. de L. Rebello Wagener, M. de F. Guadalupe Meniconi, e E. Francioni, “PAH assessment in the main Brazilian offshore oil and gas production area using semi-permeable membrane devices (SPMD) and transplanted bivalves”, *Cont Shelf Res*, vol. 101, p. 109–116, jun. 2015, doi: 10.1016/J.CSR.2015.04.010.
- [68] R. A. Lourenço *et al.*, “Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in a produced water disposal area in the Potiguar Basin, Brazilian equatorial margin”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, nº 17, p. 17113–17122, set. 2016, doi: 10.1007/S11356-016-6903-Y/FIGURES/3.
- [69] R. A. Lourenço *et al.*, “Evaluation of macroalgae and amphipods as bioindicators of petroleum hydrocarbons input into the marine

environment”, *Mar Pollut Bull*, vol. 145, p. 564–568, ago. 2019, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2019.05.052.

- [70] A. B. do Ó Martins, A. H. S. de Assis, M. S. C. Filho, V. Hatje, Í. T. A. Moreira, e A. C. R. de Albergaria-Barbosa, “Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil)”, *Mar Pollut Bull*, vol. 151, p. 110781, fev. 2020, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2019.110781.
- [71] Y. Miguel-Gallo, M. Gómez-Batista, e C. M. Alonso-Hernández, “Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in *Perna viridis*, in Cienfuegos Bay, Cuba”, *Polycycl Aromat Compd*, vol. 39, nº 2, p. 139–147, mar. 2019, doi: 10.1080/10406638.2017.1293697.
- [72] L. B. Moreira, S. T. Sasaki, S. Taniguchi, M. C. Bícigo, L. v. Costa-Lotufo, e D. M. S. Abessa, “Impacts of dredging on biomarkers responses of caged bivalves in a semi-arid region (Ceará State, NE Brazil)”, *Mar Environ Res*, vol. 151, p. 104784, out. 2019, doi: 10.1016/J.MARENRES.2019.104784.
- [73] A. H. Nudi, A. de L. R. Wagener, E. Francioni, A. de L. Scofield, C. B. Sette, e A. Veiga, “Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records”, *Environ Int*, vol. 33, nº 3, p. 315–327, abr. 2007, doi: 10.1016/J.ENVINT.2006.11.001.
- [74] V. Massara Paletto, M. G. Commendatore, e J. L. Esteves, “Hydrocarbon levels in sediments and bivalve mollusks from Bahía Nueva (Patagonia, Argentina): An assessment of probable origin and bioaccumulation factors”, *Mar Pollut Bull*, vol. 56, nº 12, p. 2100–2105, dez. 2008, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2008.08.026.
- [75] C. D. S. Pereira *et al.*, “Integrated assessment of multilevel biomarker responses and chemical analysis in mussels from São Sebastião, São Paulo, Brazil”, *Environ Toxicol Chem*, vol. 26, nº 3, p. 462–469, mar. 2007, doi: 10.1897/06-266R.1.

- [76] C. D. S. Pereira *et al.*, “Chronic contamination assessment integrating biomarkers’ responses in transplanted mussels-A seasonal monitoring”, *Environ Toxicol*, vol. 27, nº 5, p. 257–267, maio 2012, doi: 10.1002/TOX.20638.
- [77] M. A. Primost, M. Commendatore, P. J. Torres, e G. Bigatti, “PAHs contamination in edible gastropods from north Patagonian harbor areas”, *Mar Pollut Bull*, vol. 135, p. 828–831, out. 2018, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2018.08.021.
- [78] G. Ramdine, D. Fichet, M. Louis, e S. Lemoine, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: Levels, bioavailability, and effects”, *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 79, p. 80–89, maio 2012, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.12.005.
- [79] A. B. A. Ramos, C. O. Farias, C. Hamacher, e M. Araújo, “Assessment of PAHs occurrence and distribution in brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758) subject to different levels of contamination in Brazil”, *Reg Stud Mar Sci*, vol. 14, p. 145–151, 2017, doi: 10.1016/j.rsma.2017.05.005.
- [80] B. D. Pereira Righi *et al.*, “Response of biomarkers to metals, hydrocarbons and organochlorine pesticides contamination in crabs (*Callinectes ornatus* and *C. bocourti*) from two tropical estuaries (São José and São Marcos bays) of the Maranhão State (northeastern Brazil)”, *Chemosphere*, vol. 288, p. 132649, fev. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132649.
- [81] I. U. Santiago, M. M. Molisani, A. H. Nudi, A. L. Scofield, A. D. L. R. Wagener, e A. M. Limaverde Filho, “Hydrocarbons and trace metals in mussels in the Macaé coast: Preliminary assessment for a coastal zone under influence of offshore oil field exploration in southeastern Brazil”, *Mar Pollut Bull*, vol. 103, nº 1–2, p. 349–353, fev. 2016, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2015.12.034.

- [82] J. L. Sericano *et al.*, “Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status & Trends and the International ‘Mussel Watch’ programmes”, *Mar Pollut Bull*, vol. 31, n° 4–12, p. 214–225, 1995, doi: 10.1016/0025-326X(95)00197-U.
- [83] M. R. R. Souza *et al.*, “Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in three environmental components from a tropical estuary in Northeast Brazil”, *Mar Pollut Bull*, vol. 171, p. 112726, out. 2021, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112726.
- [84] D. S. M. Souza *et al.*, “Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters”, *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 76, n° 1, p. 153–161, fev. 2012, doi: 10.1016/J.ECOENV.2011.09.018.
- [85] R. J. Torres *et al.*, “A Critical Comparison of Different Approaches to Sediment-Quality Assessments in the Santos Estuarine System in Brazil”, *Arch Environ Contam Toxicol*, vol. 68, n° 1, p. 132–147, jan. 2015, doi: 10.1007/S00244-014-0099-2/TABLES/8.
- [86] R. v. Yoshimine e R. S. Carreira, “PAHs in cultured mussels *Perna perna* from a Southeastern Brazilian Bay”, *J Braz Chem Soc*, vol. 23, n° 8, p. 1429–1436, 2012, doi: 10.1590/S0103-50532012005000003.
- [87] F. L. Zacchi *et al.*, “Biochemical and molecular responses in oysters *Crassostrea brasiliana* collected from estuarine aquaculture areas in Southern Brazil”, *Mar Pollut Bull*, vol. 135, p. 110–118, out. 2018, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2018.07.018.
- [88] J. G. Singh, I. Chang-Yen, V. A. Stoute, e L. Chattergoon, “Hydrocarbon levels in edible fish, crabs and mussels from the marine environment of Trinidad”, *Mar Pollut Bull*, vol. 24, n° 5, p. 270–272, 1992, doi: 10.1016/0025-326X(92)90566-O.
- [89] E. C. Soares *et al.*, “Oil impact on the environment and aquatic organisms on the coasts of the states of Alagoas and Sergipe, Brazil - A preliminary evaluation”, *Mar Pollut Bull*, vol. 171, p. 112723, out. 2021, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112723.

- [90] W. M. Monteiro-Ribas e A. M. Mureb, “Larvas de mexilhão *Perna perna* em Arraial do Cabo (RJ)”, *Neritica*, vol. 6, p. 27–41, 1991.
- [91] W. Narchi e M. S. Galvão-Bueno, “Anatomia funcional de *Perna perna* (Linné) (bivalvia, Mytilidae)”, *Rev Bras Zool*, vol. 14, nº 1, p. 135–168, 1997, doi: 10.1590/S0101-81751997000100014.
- [92] F. X. Valdez Domingos *et al.*, “Multibiomarker assessment of three Brazilian estuaries using oysters as bioindicators”, *Environ Res*, vol. 105, nº 3, p. 350–363, nov. 2007, doi: 10.1016/j.envres.2007.06.003.
- [93] A. Vélez e C. E. Epifanio, “Effects of temperature and ration on gametogenesis and growth in the tropical mussel *Perna perna* (L.)”, *Aquaculture*, vol. 22, nº C, p. 21–26, 1981, doi: 10.1016/0044-8486(81)90129-0.
- [94] J. E. Lunetta, “Fisiologia da reprodução dos mexilhões (*Mytilus perna* - Mollusca lamellibranchia”, *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Zoologia e Biologia Marinha*, vol. 26, nº 26, p. 33, 1969, doi: 10.11606/bffcluspzoobm.v26i26.121175.
- [95] F. C. Moraes, Á. A. ; Bertoncini, e A. Aguiar, *História, Pesquisa e Biodiversidade do Monumento Natural das Ilhas Cagarras*. 2013. [Online]. Disponível em: <https://marsemfim.com.br/monumento-natural-das-ilhas-cagarras/>
- [96] ICMBio, “PLANO DE USO PÚBLICO DO MONUMENTO 2021 NATURAL ARQUIPÉLAGO DAS ILHAS CAGARRAS”, p. 79, 2021.
- [97] E. L. Gaspar, “Poder, interesses e decisão nos programas de despoluição da Baía de Guanabara”, Dissertação (mestrado), UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.
- [98] T. T. L. Ribeiro, C. T. Abreu, e R. B. Mello, “Plano de manejo do Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras”, p. 59p., 2020.

- [99] C. Pinheiro, R. Carreira, e C. Massone, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) Analyses in Marine Tissues Using Accelerated Solvent Extraction (ASE) in Tandem with In-Cell Purification and GC-MS”, *J Braz Chem Soc*, vol. 00, nº 00, p. 1–7, 2021, doi: 10.21577/0103-5053.20210107.
- [100] E. Björklund, T. Nilsson, e S. Bøwadt, “Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 19, nº 7, p. 434–445, 2000, doi: 10.1016/S0165-9936(00)00002-9.
- [101] K. T. Fontes, “Estudo sobre a concentração e tipologia de HPAs em esponja marinha (*Hymeniacidon heliophila*) e comparação com a acumulação em Perna perna”, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.
- [102] P. Baumard, H. Budzinski, e P. Garrigues, “POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENTS AND MUSSELS OF THE WESTERN MEDITERRANEAN SEA”, *Environ Toxicol Chem*, vol. 17, nº 5, p. 765, 1998, doi: 10.1897/1551-5028(1998)017<0765:PAHISA>2.3.CO;2.
- [103] J. A. Soriano *et al.*, “Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill”, *Science of The Total Environment*, vol. 370, nº 1, p. 80–90, out. 2006, doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.06.012.
- [104] E. Francioni, A. Wagenert, A. L. Scofield, B. Cavalier, e M. H. Depledge, “Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbon in Mussel Perna Perna after an oil spill and evaluation of cellular biomarkers for biomonitoring”, *J Coast Res*, vol. 2004, p. 1804–1806, 2006.
- [105] E. Francioni, A. Wagener, A. L. Scofield, e B. Cavalier, “Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon in Perna perna from Guanabara

Bay, Brazil”, *Environ Forensics*, vol. 6, nº 4, p. 361–370, 2005, doi: 10.1080/15275920500351759.

- [106] José Gustavo Féres, “Em Águas Turvas: Governança do programa de despoluição da Baía de Guanabara”, *Boletim de Análise Politico-Institucional - IPEA*, vol. 5, p. 41–46, 2014, Acessado: 17 de março de 2022. [Online]. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/6762>
- [107] A. Soares-Gomes *et al.*, “An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro”, *Reg Stud Mar Sci*, vol. 8, p. 319–330, nov. 2016, doi: 10.1016/j.rsma.2016.01.009.
- [108] D. R. Oros e J. R. M. Ross, “Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: Spatial distributions, temporal trends, and sources (1993–2001)”, *Mar Environ Res*, vol. 60, nº 4, p. 466–488, out. 2005, doi: 10.1016/J.MARENVRES.2005.02.001.
- [109] M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, e S. Sylvestre, “PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”, *Org Geochem*, vol. 33, nº 4, p. 489–515, 2002, doi: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5.

ANEXOS

Anexo I – Informações suplementares da revisão sistemática de literatura (Cap 4.)

Strings contendo palavras-chave utilizadas nos mecanismos de busca de artigos científicos online:

1) Scopus – busca em 26/07/2022:

- a) TITLE-ABS-KEY ((bioaccumulation OR biomonitoring OR "water pollutant" OR "marine pollution" OR "oil spill") AND "polycyclic aromatic hydrocarbon" AND ("Latin America" OR "Coastal Zone" OR "South America" OR brazil OR "South Atlantic" OR "Caribbean Sea") AND (mollusc OR bivalve OR "freshwater invertebrates")) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re"))
- b) (pah* OR hydrocarbon*) AND (bivalve* OR mussel* OR mollus* OR invertebrate*) AND ("SOUTH AMERICA" OR caribbean OR brazil)

2) Web of Science – buscas em 26 e 27/07/2022:

- a) (bioaccumulation OR biomonitoring OR "water pollutant*" OR "organic contaminant" OR "marine pollution" OR "oil spill*" OR "oil-spill") AND (PAH* OR "polycyclic aromatic hydrocarbon*" OR HPA*) AND ("Central America" OR "Coastal Zone" OR "South America" OR brazil OR "South Atlantic" OR Caribbean) AND (mollusc* OR bivalv* OR invertebrate*)
- b) (bioaccumulation OR biomonitoring OR "water pollutant*" OR "organic contaminant" OR "marine pollution" OR "oil spill*" OR "oil-spill") AND (PAH* OR "polycyclic aromatic hydrocarbon*" OR HPA*) AND ("Central America" OR "Coastal Zone" OR "South America" OR brazil OR "South Atlantic" OR Caribbean) AND (clam* OR shellfish* OR mussel)
- c) (bioindicator OR biomonitoring) AND (PAH* OR "polycyclic aromatic hydrocarbon*" OR HPA*) AND ("Central America" OR "Coastal Zone"

OR "South America" OR brazil OR "South Atlantic" OR Caribbean)
 AND (shellfish OR invertebrate* OR mussel OR bivalv* OR clam OR
 oyster OR seafood OR mollusc* OR artropo*)

3) Science Direct – buscas em 26 e 27/07/2022:

- a) (bioaccumulation OR biomonitoring) AND (PAH OR "polycyclic aromatic hydrocarbon") AND ("South America" OR "Latin America" OR Caribbean) AND (mollusc OR mollusk)
- b) (bioaccumulation OR biomonitoring) AND (PAH OR "polycyclic aromatic hydrocarbon") AND (Caribbean OR "South America") AND (mollusc OR bivalve) AND "oil spill"
- c) (bioaccumulation OR biomonitoring) AND (PAH OR "polycyclic aromatic hydrocarbon") AND (Caribbean OR "South America") AND (mollusc OR bivalve) NOT Antarctica
- d) (bioindicator OR biomonitoring) AND (PAH OR "polycyclic aromatic hydrocarbon") AND "South America" AND (shellfish OR clam OR oyster OR seafood)
- e) "polycyclic aromatic hydrocarbon" AND ("South America" OR Caribbean OR "Latin America") AND (invertebrate OR seafood OR clam OR oyster)
- f) oil spill, brazil, mollusc, PAH, hydrocarbon

4) PubMed – busca em 27/07/2022:

- a) ("polycyclic aromatic hydrocarbon" OR PAH) AND ("South America" OR Brazil OR Caribbean OR "Latin America") AND (mussels OR bivalve OR mollusc OR invertebrate OR seafood OR clam OR oyster)

Anexo II – Recuperação do padrão surrogate p-terphenyl-d14 e resultados de $\Sigma 16\text{HPA}$ e $\Sigma 39\text{HPA}$ por amostra

AMOSTRAS	Recuperação surrogate (%)	$\Sigma 16\text{HPA}$ (ng g ⁻¹)	$\Sigma 39\text{HPA}$ (ng g ⁻¹)
BG_C1_P1	69,6%	65,47	233,67
PTRN_C1_P1	82,8%	55,62	302,82
ICT_C1_P3	65,0%	90,44	275,60
ICT_C1_P4	78,1%	89,08	271,90
ICT_C1_P5	66,0%	92,14	267,69
ICT_C2_P1	53,8%	10,42	47,21
ICT_C2_P2	62,8%	16,38	57,22
ICT_C2_P5	73,9%	23,06	92,65
IP_C1_P1	62,1%	40,58	141,52
IP_C1_P2	71,2%	75,39	189,32
IP_C1_P5	45,4%	35,91	130,08
IP_C2_P1	73,4%	22,49	96,98
IP_C2_P4	51,5%	17,24	73,29
ICM_C1_P1	74,3%	42,47	140,71
ICM_C1_P4	55,8%	30,14	101,12
ICM_C1_P5	77,1%	49,72	173,90
ICM_C2_P1	71,3%	23,77	97,80
ICM_C2_P2	83,5%	33,59	113,06
ICM_C2_P5	79,2%	29,37	102,31
IR_C1_P2	78,2%	62,33	218,85
IR_C1_P3	74,7%	78,92	260,29
IR_C1_P5	77,5%	79,90	239,23
IR_C2_P2	78,8%	25,52	94,94
IR_C2_P3	57,9%	19,47	81,63
IR_C2_P4	67,4%	26,05	117,89