

1. INTRODUÇÃO

O conceito de poluição marinha foi definido pelo *Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution*, GESAMP (1993), como a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias no ambiente marinho (incluindo estuários), acarretando em efeitos prejudiciais tais como danos aos recursos vivos, perigos à saúde humana, obstrução às atividades marinhas, como a pesca, prejuízos à qualidade do uso da água do mar, tornando-o menos agradável.

Devido ao grande crescimento demográfico nas regiões costeiras, os ecossistemas litorâneos estão cada vez mais impactados, recebendo os mais variados resíduos contendo substâncias tóxicas. Os poluentes lançados no ecossistema marinho, ao serem assimilados pelos organismos, podem causar perturbações metabólicas comprometendo processos fisiológicos vitais, tais como: respiração, reprodução e crescimento, além de poderem afetar a saúde humana (Dissanayake et al, 2008; Boysen & Hecht, 2003; Rizel, 2003; Bamber & Naylor, 1997). Dentre os contaminantes de grande importância nos monitoramentos dos sistemas aquáticos encontram-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).

Os HPA são um grupo de compostos orgânicos oriundos de fontes petrogênicas (petróleo e derivados) e pirolíticas (combustão incompleta de matéria orgânica). Têm sido incorporados a estudos de análise de risco e remediação por serem compostos persistentes no meio ambiente e exibirem efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (Stroomberg, 1999, Zemanek *et al*, 1997). São facilmente absorvidos por seres vivos devido a sua característica lipofílica podendo ser metabolizados e transformados em compostos detectáveis em fluído ou outros tecidos desses organismos e, portanto, serem utilizados como biomarcadores da exposição ao petróleo e seus derivados (Dam et al, 2008, Koenig et al, 2008, Nudi, 2005).

Neste trabalho, o fenantreno e homólogos alquilados, um dos grupos de HPA mais abundantes no meio ambiente aquático (Zhang *et al*, 2004), foi escolhido como compostos teste. Dentre os HPAs de fonte petrogênica, esse

composto é preferencialmente acumulado pelos organismos marinhos (Neff, 2002, Nudi *et al*, 2007, Francioni *et al*, 2007).

O fenantreno, um hidrocarboneto aromático tricíclico, possui em sua estrutura a região de baía, característica essa presente em outros HPA considerados como carcinogênicos, além de ser considerado um composto tóxico para organismos vivos por diversos autores (Horng *et al*, 2010, Shen *et al*, 2009, Sum *et al*, 2006). Apesar de serem poluentes não carcinogênicos, compostos de baixo peso molecular, como o fenantreno, podem formar adutos com o DNA além de potencializar a formação de adutos por outros HPA (Staal *et al*, 2007). Barron *et al* (2004) observaram em seus estudos que HPA de dois ou três anéis podem aumentar sua toxicidade em peixes quando alquilados ou quando formam uma região de baía, apresentada pelo fenantreno e benzo(a)pireno. Compostos alquilados de fenantreno têm sido mostrados como potenciais inibidores da atividade metabólica do etoxiresorufina-O-desetilase (EROD) em peixes, marcador da atividade enzimática da subfamília 1^a do citocromo P450 (CYP1A) que é a principal responsável pela primeira fase (adição de grupo funcional) da biotransformação dos HPA (Gravato *et al*, 2002, Holth *et al*, 2009). Estudos realizados por Nudi *et al* (2007) mostraram que os caranguejos da espécie *Ucides cordatus* acumulavam preferencialmente HPA parentais e alquilados de três e quatro anéis.

É de grande importância o conhecimento de processos de geração (fontes ou origens), transporte e transformação, efeitos (respostas biológicas) e os destinos finais (acumulação em compartimentos de ecossistemas, órgãos e fluídos específicos da biota) de compostos químicos que são incorporados aos ecossistemas aquáticos (Zagatto & Bertoletti, 2006).

Análises envolvendo determinações de HPA em amostras de água e sedimento são comuns em avaliações de impactos ambientais. Porém por apresentarem baixa solubilidade, suas concentrações na água são muito baixas, dificultando a detecção desses compostos na matriz. Apesar da afinidade desses contaminantes com a matéria orgânica presente nos sedimentos marinhos, análises realizadas nesse compartimento possuem alto custo por necessitarem de uma metodologia trabalhosa, envolvendo várias etapas de preparo da amostra. Para

uma melhor avaliação dos efeitos potenciais de contaminantes na biota é pertinente a utilização de fluidos e tecidos biológicos de organismos aquáticos para a detecção (Koenig et al, 2008, Nudi, 2005, Watson et al, 2004, Watson et al, 2004(B), Rizel, 2003, Fillmann et al, 2002, Lima, 2001).

Diversos estudos têm sido realizados em diferentes matrizes biológicas tais como, músculos, fígado, hepatopâncreas, brânqueas e fluidos (urina, sangue, hemolinfa e bile) para determinação de HPA assimilados pelos organismos (Nudi *et al*, 2007, Francioni *et al*, 2007a, Francioni *et al*, 2007b, Yin *et al*, 2007, Vuorinen *et al*, 2006, Lima, 2001, Stroomberg, 1999). A análise de contaminantes em fluídos biológicos, muitas vezes, dispensa etapas de pré-tratamento das amostras, reduzindo custos e tempo das análises.

Os manguezais são unidades ecológicas de grande importância econômica da qual dois terços da população pesqueira do mundo é dependente. O estudo deste ecossistema é extremamente importante, principalmente pelo fato de diversas comunidades necessitarem dele para sua sobrevivência. A pesca é a principal, quando não a única, fonte de renda para populações que vivem em regiões costeiras no Brasil. O caranguejo da espécie *Ucides cordatus* constitui uma das mais importantes fontes de subsistência para populações humanas que vivem próximas a esses ambientes, e optou-se trabalhar com esta espécie neste estudo a fim de observar respostas destes organismos face à inoculação de fenantreno e homólogos alquilados.

Portanto os objetivos deste trabalho foram: (a) avaliar a espécie como biomonitor de contaminação por óleo em laboratório, através da formação de metabólitos de fenantrenos na urina desses organismos por cromatografia líquida com detector de fluorescência (CLAE/F); (b) identificar a formação de metabólitos de HPA alquilados, bem como sua estrutura molecular por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (CLAE/EM), (c) analisar a presença de bioacumulação dos mesmos no hepatopâncreas do *Ucides cordatus* por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM) e (d) identificar um possível potencial genotóxico destes compostos pela aplicação do teste do micronúcleo.