



Karla Tellini 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

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Angela de Luca Rebello Wagener
Co-orientadora: Dr^a. Daniela Batista Corneli da Silva

Rio de Janeiro
Novembro de 2011



Karla Tellini Fontes

**Estudo sobre a concentração e tipologia de
HPAs em esponja marinha (*Hymeniacidon
heliophila*) e comparação com a acumulação
em Perna-perna**

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

Prof^a. Angela de Luca Rebello Wagener

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Dr^a. Daniela Batista Corneli da Silva

Co-orientadora

Sem vínculo

Dr^a. Adriana Haddad Nudi

Departamento de Química - PUC-Rio

Dr Arthur de Lemos Scofield

Sem vínculo

Prof. Renato da Silva Carreira

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de novembro de 2011

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

Karla Tellini Fontes

Graduou-se em Bacharel em Oceanografia na Universidade dos Estado do Rio de Janeiro, em 2008.

Ficha Catalográfica

Fontes, Karla Tellini

Estudo sobre a concentração e tipologia de HPAs em esponja marinha (Hymeniacidon heliophila) e comparação com a acumulação em Perna perna / Karla Tellini Fontes ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener ; co-orientadora: Daniela Batista Corneli da Silva. – 2011.

165 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. HPA. 3. GC/EM. 4. Mexilhão. 5. Esponja. 6. Baía de Guanabara. 7. Arquipélago das Cagarras. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Silva, Daniela Batista Corneli da. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à Professora Angela pela oportunidade em trabalhar num laboratório como o LABMAM, pelo aprendizado e por toda compreensão durante os meses finais.

Agradeço à Doutora Daniela Batista por toda a força, seja ela física nas coletas, ou emocional durante os meses em que convivemos e durante o desenvolvimento do trabalho escrito principalmente.

À banca examinadora pela disponibilidade em examinar e participar do trabalho final.

À PUC-Rio pela possibilidade do desenvolvimento do mestrado e toda a infraestrutura que oferece aos alunos que ali estudam.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À toda equipe do LABMAM: Adriana, Cássia (agora UERJ), Scott, Núbia, Carlinha, Birindiba, Miagui, Gton, Rafael, Celso, Lígia, Lílían e Keith por toda a ajuda e convivência agradável.

À querida Ivy que teve toda a paciência do mundo nos primeiros meses de

laboratório, em me ensinar alguns procedimentos e onde se encontravam os materiais que eu precisava. Foi uma convivência que certamente virou amizade pra vida.

Ao Ricardo agradeço pelo alto astral e por toda a disponibilidade em me ajudar, e por sempre me colocar pra cima.

Aos alunos, companheiros de laboratório: Carlos, Thaís, Aída, Gilson, Japa, Chris, Laura; e, especialmente, Letícia, pela amizade.

Agradeço a todos os amigos ‘adquiridos’ na PUC assim que entrei: Eider, Jeff, Ricardo, Flávio e, com maior dificuldade porém conquistado, Sarzamin. Vocês estão guardados no coração. E agradeço também a todos os outros alunos que conheci durante a jornada do mestrado.

Ao professor Halley por eu sempre saber que estava lá.

A Lara e Rodrigo, sempre a postos, e meus irmãos que a vida me deu.

Às minhas POPs pelos momentos de descontração, pela alegria, pelas risadas e pela felicidade que sempre me trouxeram.

Ao meu querido Henrique, pelo companheirismo, carinho e amor. Por manter os olhos e ouvidos sempre atentos quando precisei desabafar meus medos e angústias, pela paciência com a minha complexidade como ser humano e pelo silêncio quando era tudo o que eu precisava.

Aos meus pais, que sempre acreditaram em mim.

E agradeço a todos que de alguma forma fizeram esse trabalho possível. Muito obrigada.

Resumo

Fontes, Karla Tellini; Wagener, Angela de Luca Rebello. **Estudo sobre a concentração e tipologia de HPAs em esponja marinha (*Hymeniacidon heliophila*) e comparação com a acumulação em *Perna perna*.** Rio de Janeiro, 2011. 164p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A aplicação dos mexilhões como bioindicadores de poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) vem sendo amplamente empregada ao redor do mundo com ótimos resultados para o monitoramento desses poluentes, em que no caso do Brasil a espécie *Perna perna* é a mais comumente estudada para este fim. No entanto, devido à restrição desse organismo as áreas mais rasas faz-se necessário encontrar bioindicadores alternativos ao mexilhão. No presente estudo o organismo empregado para este fim é a esponja marinha *Hymeniacidon heliophila*. Amplamente distribuída pelo litoral brasileiro essa espécie apresenta condições satisfatórias para ser um bioindicador, tais como sensibilidade, fácil identificação e capacidade de fornecer material suficiente para análise. Devido à sua importância sócio-econômica e ambiental a Baía de Guanabara foi uma das áreas de estudo escolhidas para o presente trabalho e que a partir de estudos pretéritos sabe-se que apresenta contaminação por HPAs. A outra região de estudo é localizada nas Ilhas Costeiras – Cagarra, Comprida e Palmas – constituintes da unidade de conservação de proteção integral conhecida como Monumento Natural das Ilhas Cagarras, localizando-se no litoral da Zona Sul da cidade do Rio de Janeiro e que apesar de encontrar-se preservada da atracação de navios sofre a influência da pluma de esgoto liberada pelo Emissário Submarino de Ipanema. A determinação de 37 HPAs foi realizada através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas nos quais estão incluídos os 16 HPAs prioritários de acordo com a *USEPA*

além das 5 séries de alquilados homólogos. Os resultados encontrados nas esponjas coletadas durante os meses de agosto e setembro apresentaram um padrão preferencial de acumulação dos compostos mais pesados com valores entre 0,07 e 793,29 ng.g⁻¹ para a concentração total de HPA, enquanto que para os mexilhões as concentrações variaram de 0,07 a 1658,73 ng.g⁻¹. Comparativamente as esponjas apresentaram resultados satisfatórios no que tange à capacidade em bioacumular HPAs em relação aos mexilhões.

Palavras-chave

HPA; GC/EM; mexilhão; esponja; Baía de Guanabara; Arquipélago das Cagarras.

Abstract

Fontes, Karla Tellini; Wagener, Angela de Luca Rebello (Advisor). **Study about the concentration and tipology of PAHs in the marine sponge (*Hymeniacidon heliophila*) and comparison with the *Perna perna* accumulation..** Rio de Janeiro, 2011. 166p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The use of mussels as bioindicators of pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons has been widely applied around the world with great results for the monitoring of these pollutants, in Brazil the specie *Perna perna* is the mostly used for this porpuse. Nevertheless, due to the restriction of this organism in shallow areas is required to discover alternative bioindicators to the mussel. In the present study the organism utilized for this is the marine sponge *Hymeniacidon heliophila*. Widely distributed across the brazilian shore, this specie presents great conditions to be a bioindicator, like sensibility, easy identification and capacity to provide enough material for tha analysis. Due it's socio-economic and environmental importance Guanabara Bay is one of the chosen areas for the present work as know to be contaminated by PAH. The other chosen region is located at Coastal Islands – Cagarra, Comprida e Palmas- constituent of the unit of conservation of integral proteccion known as Natural Monument of Cagarras Islands, located in the litoral of the South Zone of Rio de Janeiro city and spite of being preserved from the mooring of ships suffers the influence of the sewer plume released by the Submarine Emisary of Ipanema. The determination of 37 PAHs was held through gas chromatography coupled mass spectrometer wich is included the 16 priority PAHs according to the USEPA beyond the 5 akylated series. The results found in the coleted sponges durying the months of august and september presented a preferencial pattern of acumulation of the heavy

compounds and the values ranged from 0,07 to 793,29 ng.g⁻¹, for the mussels the concentrations ranged from 0,07 to 1658,73 ng.g⁻¹. Comparatively the sponges presents satisfactory results related to the capacity of bioaccumulation of HPAs of the mussels.

Keywords

PAH; GC/MS; mussel; sponge; Guanabara Bay; Cagarras Archipelago.

Sumário

1.	Introdução e Objetivos	20
2.	Hidrocarbonetos PolicíclicosAromáticos (HPAS)	22
2.1.	Origem dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	22
2.2.	Principais Fontes dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	22
2.3.	Entrada dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Ambiente Marinho	24
2.4.	Características e Biodisponibilidade dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	24
2.5.	Bioconcentração dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	26
2.6.	Toxicidade dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	27
3.	As Esponjas como Bioindicadores	
3.1.	O Filo Porífera: Características Gerais	29
3.2.	As Esponjas como Bioindicadoras	32
3.3.	Esponjas como Biomonitoras de Contaminação por HPAs	33
3.4.	A espécie <i>Hymeniacidon heliophilal</i>	35
4.	Os Mexilhões	
4.1.	O Bivalve <i>Perna perna</i>	37
4.2.	A Espécie como Bioindicadora para HPAs	39
5.	Área de Estudo	41
5.1.	Baía de Guanabara	42

5.2.	Ilhas Costeiras	46
6.	Materiais e Métodos	
6.1.	Trabalho de Campo	
6.1.1.	Coleta de Água	49
6.1.2.	Coleta da Biota	50
6.2.	Trabalho de Laboratório	
6.2.1.	Análise de Água	
6.2.1.1.	Extração dos HPAs	50
6.2.1.2.	Fracionamento	51
6.2.1.3.	Quantificação dos HPAs na Fração 2	52
6.2.2.	Análise da Biota	
6.2.2.1.	Índice de Condição	53
6.2.2.2.	Preparação das Amostras	54
6.2.2.3.	Extração dos HPAs	54
6.2.2.4.	Teor de Lipídeos	54
6.2.2.5.	<i>Clean up</i>	55
6.2.2.6.	Fracionamento	55
6.2.2.7.	Quantificação dos HPAs na Fração 2	56
6.3.	Análise dos Dados	
6.3.1.	Determinação e Quantificação do Fluoreno	56
6.3.2.	Análise Estatística	57
7.	Resultados e Discussão	
7.1.	Determinação de HPAs em Amostras de Água	58
7.2.	Determinação de HPAs em mexilhão <i>Perna perna</i>	66
7.2.1.	Concentração de HPAs em <i>Perna perna</i>	67
7.2.2.	Teor de Lipídeos e Índice de Condição	68
7.2.3.	Análise Estatística	69
7.2.4.	Níveis e Tipologia dos HPAs em Mexilhões	70
7.2.5.	Análises Multivariadas	74

7.2.6	Aplicação de razões diagnósticas	77
7.3.	HPAs em esponja <i>Hymeniacidon heliophila</i>	79
7.3.1.	Determinação de HPAs em Esponjas Individuais	79
7.3.1.1	Concentração de HPAs em indivíduos de <i>Hymeniacidon heliophila</i>	80
7.3.1.2	Análise Estatística	81
7.3.1.3	Tipologia dos HPAs em indivíduos de <i>Hymeniacidon heliophila</i> nas estações de coleta	82
7.3.1.4	Análises Multivariadas	84
7.3.1.5	Aplicação de razões diagnósticas	86
7.3.2.	Determinação de HPAs em <i>Pools</i> de esponjas	88
7.3.2.1	Concentração de HPAs em <i>Pools</i> de <i>Hymeniacidon heliophila</i>	88
7.3.2.2	Análise estatística	89
7.3.2.3	Tipologia dos HPAs em <i>Pools</i> de <i>Hymeniacidon heliophila</i> nas estações de coleta	91
7.3.2.4	Aplicação de razões diagnósticas	96
7.4.	Comparação entre as respostas dos mexilhões e das esponjas em relação à bioacumulação dos HPAs	
7.4.1.	Estações de Amostragem	99
7.4.2.	Perfil de Acumulação	100
8.	Conclusão	107
9.	Considerações Finais e Recomendações	109
10	Referências Bibliográficas	110
ANEXOS		128

Lista de Figuras

Figura 1.	Algumas estruturas que os HPAs podem apresentar (adaptado de Neff, 2001)	23
Figura 3.1.	Sistema aquífero das esponjas (fonte: http://acd.ufrj.br/labpor/1-esponjas/anime/anime.htm)	31
Figura 3.2.	A esponja <i>Hymeniacidon heliophila</i> (fonte: http://www.poriferabrasil.mn.ufrj.br/4especies/ceractinomorpha/halichondrida/hheliophila/hheliophila.htm)	35
Figura 4.1.	Mexilhões da espécie <i>Perna perna</i> em seu habitat natural (fonte: resgalla <i>et al.</i> , 2008)	37
Figura 5.	Localização da área de estudo. As marcações em amarelo identificam a posição central da Baía de Guanabara e do Arquipélago das Cagarras	41
Figura 5.1.	Baía de Guanabara e a malha rodoviária, em vermelho, e ferroviária, em preto, dos municípios localizados em seu entorno	43
Figura 5.2.	Estações de coleta marcadas em vermelho na área de estudo do Arquipélago das Cagarras	48
Figura 6.1.1.	Estrutura metálica para amostragem de água	49
Figura 6.2.1.1.	Extração de água	51
Figura 7.1.	<i>Box-plot</i> para região da Baía de Guanabara (bg) e Arquipélago das Cagarras (car)	59
Figura 7.2.	Concentração dos 15 HPAs prioritários em azul e HPAs totais em vermelho para as	61

	estações amostradas. O índice 's' refere-se à superfície e 'f' ao fundo	
Figura 7.3.	Histograma para a amostra de água superficial da estação Pilar 77	62
Figura 7.4.	Histograma para a amostra de água superficial da estação Quadrado da Urca	63
Figura 7.5.	Histograma para a amostra de água superficial da estação Itaipu	64
Figura 7.6.	Histograma para a amostra de água de fundo da estação Pilar 77	65
Figura 7.7.	Combinação das razões diagnósticas Ph/A vs $FI/(FI+Py)$	65
Figura 7.8.	Resultados para a razão diagnóstica $BF/(BF+BeP)$	66
Figura 7.2.1.	Mediana da concentração dos 15 HPAs prioritários e do total de HPAs quantificados nos tecidos dos mexilhões coletados nas diferentes estações	67
Figura 7.2.2.	Contribuição relativa (%) dos compostos de HPAs leves e pesados para cada estação de coleta	73
Figura 7.2.3.	Escalonamento multidimensional não métrico (n-MDS) usando a distância euclidiana com os dados das concentrações dos HPAs em mexilhões de cada estação	74
Figura 7.2.4.	Análise de cluster utilizando a distância euclidiana dos dados da concentração de cada HPA ($ng\ g^{-1}$) em <i>Perna perna</i>	76
Figura 7.2.5.	Combinação das razões diagnósticas $FI/(FI+Py)$ e Ph/A	77
Figura 7.2.6.	Combinação das razões diagnósticas FI/Py e	78

	Ph/ \sum Ph _{alq}	
Figura 7.3.1.1.	Média da concentração das esponjas individuais para os 15 HPAs prioritários e para o total de HPAs nas estações de coleta	81
Figura 7.3.1.2.	Apresentação da razão $\sum 15\text{HPA}/\sum \text{HPA}_i$ em porcentagem calculada para os indivíduos de esponja coletadas nas estações apresentadas	83
Figura 7.3.1.3.	Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações coletadas em superfície	83
Figura 7.3.1.4.	Escalonamento multidimensional não métrico (n-MDS) usando a distância euclidiana com os dados das concentrações dos HPAs em cada estação	84
Figura 7.3.1.5.	Análise de cluster utilizando a distância euclidiana dos dados de concentração de cada HPA (ng.g ⁻¹) quantificado em <i>Hymeniacidon heliophila</i> no Rio de Janeiro	85
Figura 7.3.1.6.	Combinação das razões diagnósticas Ph/A vs FI/Py	86
Figura 7.3.1.7.	Combinação das razões diagnósticas FI/Py vs Ph/ \sum Ph _{alq}	87
Figura 7.3.2.1.	Concentração para os 15 HPAs prioritários e total de HPAs em <i>pool</i> de esponjas coletadas em superfície	90
Figura 7.3.2.2.	Concentração para os 15 HPAs prioritários e total de HPAs em <i>pool</i> de esponjas coletadas em profundidade	90
Figura 7.3.2.3.	Histogramas comparativos para os <i>pools</i> de esponjas coletados na região da ponte Rio-	91

	Niterói em superfície e profundidade	
Figura 7.3.2.4.	Histogramas comparativos para os <i>pools</i> de esponjas coletados na região do Arquipélago das Cagarras em superfície e em profundidade	92
Figura 7.3.2.5.	Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras superficiais e de fundo	93
Figura 7.3.2.6.	Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras superficiais	93
Figura 7.3.2.7.	Apresentação da razão $\sum 15\text{HPA} / \sum \text{HPA}_t$ em porcentagem calculada para os <i>pools</i> de esponja coletadas em superfície nas estações apresentadas	94
Figura 7.3.2.8.	Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras em profundidade	95
Figura 7.3.2.9.	Apresentação da razão $\sum 15\text{HPA} / \sum \text{HPA}_t$ em porcentagem calculada para os <i>pools</i> de esponja coletadas em profundidade nas estações apresentadas	96
Figura 7.3.2.10.	Apresentação da razão Ph/A vs Fl/Py para os <i>pools</i> de esponja coletadas em superfície e em profundidade	97
Figura 7.3.2.11.	Apresentação da razão Fl/Py vs $\text{Ph} / \sum \text{Ph}_{\text{alq}}$ para os <i>pools</i> de esponja coletadas em	98

superfície e em profundidade

- Figura 7.3.2.12. Relação entre os compostos de maior peso molecular (HMW) e menor peso molecular (LMW) para os organismos coletados em superfície (s) e em profundidade(f) nas regiões da ponte Rio-Niterói (pt) e Arquipélago das Cagarras (ac) 99
- Figura 7.4.1. Gráfico box-plot e teste de kruskal-wallis para comparação da concentração de HPAs de 2-3 anéis aromáticos, incluindo os alquilados, em esponjas e mexilhões. Os pontos em destaque (UR: quadrado da urca) referem-se aos organismos com concentrações superiores ao desvio em relação à média, neste caso, *outliers* 101
- Figura 7.4.2. Gráfico box-plot e teste de kruskal-wallis para comparação das concentrações de HPAs de 5-6 anéis em esponjas e mexilhões. O ponto em destaque MG é referente à um *pool* coletado na estação marina da glória 102
- Figura 7.4.3. Gráfico log-log de dispersão da concentração dos HPAs leves vs concentração dos HPAs pesados 103
- Figura 7.4.4. Gráfico de dispersão para o log da concentração dos HPA BMM vs log da concentração dos HPA AMM 104

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Características físico-químicas de diversos HPAs parentais incluindo os 16 HPAs prioritários definidos pela US EPA	25
Tabela 6.2.1.3.	Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais	53
Tabela 6.2.2.7.	Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais	50
Tabela 7.1.	Concentração dos HPAs ($\mu\text{g.l}^{-1}$) em amostras de água coletadas em superfície e fundo para as estações de coleta localizadas na Baía de Guanabara e Arquipélago das Cagarras	58
Tabela 7.2.	Faixa de concentração de HPAs em diferentes áreas de estudo	60
Tabela 7.2.1.	Concentrações dos 15 HPAs prioritários (Σ 15 HPA) e HPAs totais (Σ HPA _T) em mexilhões das diferentes estações amostradas. Os dados encontram-se expressos em ng g^{-1}	68
Tabela 7.2.2.	Comparação da concentração dos 16 HPAs prioritários (ng.g^{-1}), em peso seco, nos mexilhões examinados na cidade do Rio de Janeiro (presente estudo) com diversas áreas no mundo.	70
Tabela 7.2.3.	Comparação para os níveis de HPAs (ng.g^{-1}) encontrados para o presente estudo e estudos pretéritos na Baía de Guanabara.	71

Tabela 7.3.1.1.	Concentração dos 15 HPAs prioritários e total de HPAs analisados, ng.g^{-1} , em 11 indivíduos coletados em superfície nas estações Praça XV, Quadrado da Urca, Marina da Glória e Itaipu	80
Tabela 7.3.2.1.	Concentração para os 15 HPAs prioritários e para o total de HPAs, ng.g^{-1} , para os <i>pools</i> de esponjas coletados nos pilares da ponte Rio-Niterói e nas ilhas do Arquipélago das Cagarras	89

1. Introdução & Objetivos

Segundo GESAMP (1990; 1993) o conceito de poluição marinha pode ser definido como a “introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias e energia no ambiente marinho (incluindo estuários) resultando em efeitos deletérios como danos aos recursos vivos, à saúde humana, impedimento às atividades marítimas incluindo pesca e prejuízo à qualidade da água do mar para o seu uso”.

Diante de todo o crescimento e desenvolvimento humano ocorrido nos dois últimos séculos, os ambientes marinhos, especialmente as áreas localizadas em regiões costeiras, não conseguiram permanecer intactos no que diz respeito à sua qualidade ambiental. Esgotos domésticos e industriais têm como principal destino final esses ambientes e carregam os mais diversos contaminantes, desde nutrientes em excesso como nitrito, nitrato e fosfato, até substâncias que podem apresentar efeitos extremamente tóxicos sobre os organismos como compostos organoclorados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Sendo objeto de estudo do presente trabalho, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ou HPAs são compostos oriundos principalmente da queima de combustíveis fósseis. Estima-se que a média anual da entrada de óleo no ambiente marinho, levando em conta apenas as atividades relacionadas aos navios e baseadas no mar (como a exploração *offshore* e escapes naturais), foi de cerca de 1.245.200 toneladas por ano entre os anos de 1988 a 1997 (GESAMP, 2007).

Possuem característica lipofílica, e por serem persistentes no ambiente e possuírem capacidade mutagênica/carcinogênica seu monitoramento é de grande importância (Neff, 2001). Um dos principais métodos empregados para o monitoramento da poluição por HPAs é através de organismos bioindicadores que são organismos que apresentam a capacidade em acumular um poluente sem que esse acúmulo leve à sua morte e podendo refletir o estado que o ambiente encontra-se (Beeby, 2001).

Um dos principais bioindicadores empregados para o monitoramento de HPAs é o mexilhão (Filo Mollusca). Sua aplicação no monitoramento de poluentes é extremamente satisfatória. São utilizados não apenas para verificar a contaminação por HPAs como também para metais pesados e compostos organoclorados, como ocorre no programa *Mussel Watch* que monitora a presença desses contaminantes

na costa leste e oeste dos Estados Unidos e nos Grandes Lagos (Kimbrough *et al.*, 2008).

A fim de averiguar-se a presença de contaminantes ao longo da coluna d'água, faz-se necessário a busca por biomonitores com uma grande distribuição vertical, visto que os mexilhões são animais restritos à porção superficial da coluna d'água.

Tal requisito é encontrado nas esponjas marinhas (Filo Porifera), animais que possuem uma alta capacidade de filtração e que apresentam uma ampla distribuição geográfica e batimétrica (Batista, 2010). As esponjas são animais muito sensíveis à qualidade da água, no entanto, algumas espécies são resistentes e conseguem sobreviver em ambientes poluídos. Um exemplo é a espécie *Hymeniacidon heliophila* (Halichondrida: Demospongiae), esponja encontrada em ambientes com alto grau de contaminação por HPAs na costa do Rio de Janeiro, como é o caso da Baía de Guanabara, indicando a resistência desse organismo aos possíveis efeitos deste contaminante.

A Baía de Guanabara - uma das áreas de estudo escolhida para o desenvolvimento deste trabalho - além de ser uma região reconhecidamente contaminada por diversos compostos oriundos da atividade humana, permite uma melhor comparação das duas espécies já que os mexilhões da espécie *Perna perna* são reconhecidamente bons bioindicadores de poluição por HPAs e refletem o estado de contaminação da baía (Francioni *et al.*, 2007a).

A outra área de estudo é o Monumento Natural das Ilhas Cagarras, localizada a 4 km ao sul da Praia de Ipanema na cidade do Rio de Janeiro. Esta região foi declarada recentemente como unidade de conservação de proteção integral e ainda não existe o desenvolvimento de uma pesquisa científica que tenha verificado a possível contaminação por HPAs na U.C.

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência da bioacumulação dos HPAs na espécie *Hymeniacidon heliophila* através da comparação com o padrão de bioacumulação dos mexilhões *Perna perna*.

Como objetivos secundários estão a avaliação do grau de contaminação das áreas de estudo determinadas tanto em relação à água quanto em relação à biota.

2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

2.1 Origem dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos formam uma grande classe de compostos orgânicos, sendo caracterizados por possuírem dois ou mais anéis benzênicos fusionados contendo apenas carbono e hidrogênio; porém podemos identificar HPAs alquilados, heterocíclicos (contendo nitrogênio, enxofre ou oxigênio) e HPAs oriundos da oxidação ou oxi-HPAs (Bergknut *et al.*, 2006; Neff, 2001; Poeton *et al.*, 1999). A figura 1 mostra algumas estruturas que os HPAs podem apresentar.

Sua origem é diversificada sendo apresentada a seguir, segundo Neff (2001):

- **petrogênica:** presentes nos combustíveis fósseis, são formados pelo rearranjo e transformação da matéria orgânica biogênica em temperaturas moderadas (100 a 300°C);
- **diagenética:** formados pela transformação relativamente rápida (dias a anos) de certas classes de compostos orgânicos presentes no solo e nos sedimentos;
- **pirolítica:** oriundos da queima incompleta da matéria orgânica sob alta temperatura (700°C);
- **biogênica:** gerados pela biossíntese direta dos organismos.

2.2 Principais Fontes dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

São diversas as fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, o que nos permite subdividi-las em dois grupos: fontes naturais e antropogênicas.

As fontes naturais dão origem, principalmente, aos HPAs pirolíticos e petrogênicos; e, em menor quantidade, aos HPAs biogênicos, já que a biossíntese direta não é considerada uma importante fonte quantitativa de HPAs principalmente para o ambiente marinho (Neff, 2001).

Os HPAs pirolíticos, uma vez que são formados pela combustão parcial da matéria orgânica, são liberados naturalmente no ambiente através de queimadas e erupções vulcânicas, enquanto que os petrogênicos possuem sua fonte natural nos escapes naturais de petróleo (Suess, 1976; Neff, 2001).

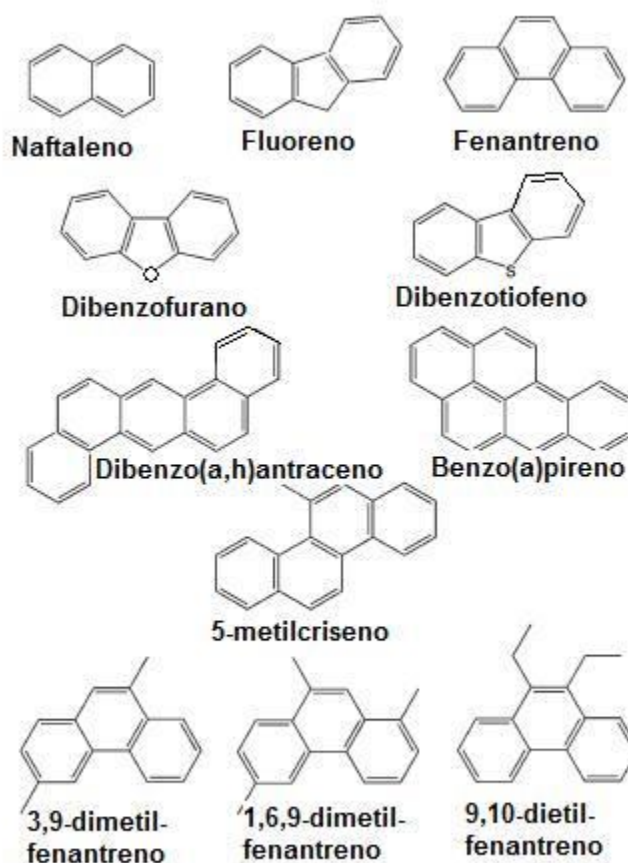


Figura 1: Algumas estruturas que os HPAs podem apresentar (adaptado de Neff, 2001).

As fontes naturais liberam, geralmente, baixas quantidades de HPAs numa taxa constante, o que pode ser considerada uma contaminação crônica na qual o ambiente se adapta naturalmente a entrada desses contaminantes, conhecida essa concentração como *background* ou nível de referência (Suess, 1976).

As fontes antropogênicas são aquelas diretamente ligadas à presença do homem, originando em sua grande maioria, assim como as fontes naturais, HPAs pirolíticos e petrogênicos.

A queima de combustíveis fósseis e processos industriais são as principais fontes dos HPAs pirolíticos; já para os HPAs petrogênicos, as principais fontes são o transporte e processamento de petróleo, armazenamento irregular de óleo e

descarte de combustíveis. Acidentes com navios tanques e dutos também são importantes fontes de HPAs petrogênicos, liberando muitas vezes, de uma só vez, toneladas de petróleo no ambiente (GESAMP, 1993; Pepper *et al.*, 1996; Laws, 2000; SCF, 2002; Shemer *et al.*, 2007; Sudip *et al.*, 2002).

2.3 Entrada dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Ambiente Marinho

A entrada dos HPAs pirolíticos no ambiente marinho ocorre através da deposição de partículas via atmosfera, principalmente fuligem. Os HPAs associados à fuligem fazem parte da estrutura da partícula ou estão altamente adsorvidos à mesma, não sendo facilmente desorvidos (Neff, 2001).

Os HPAs petrogênicos são liberados no ambiente marinho através, principalmente, das ações antropogênicas. Água de produção, acidentes com navios e terminais marítimos, lavagem dos tanques de embarcações, rompimento de dutos e despejo crônico de instalações para armazenamento e refinarias são alguns exemplos dessas fontes. O *runoff* urbano também é grande responsável pela entrada desses contaminantes no ambiente marinho, introduzindo não só HPAs petrogênicos como pirolíticos (GESAMP, 1993; Laws, 2000).

2.4 Características e Biodisponibilidade dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A biodisponibilidade de compostos orgânicos está relacionada à sua solubilidade na água. Por serem compostos apolares, os HPAs possuem baixa solubilidade na água que é polar; e, conseqüentemente um alto coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (Neff, 2001; Baumard *et al.*, 1998b). Devido à sua baixa solubilidade na água, os HPAs são considerados compostos hidrofóbicos. A tabela 1 mostra algumas características dos HPAs incluindo os 16 HPAs prioritários definidos pela US EPA.

Tabela 1: Características físico-químicas de diversos HPAs parentais incluindo os 16 HPAs prioritários definidos pela US EPA (marcados com *).

HPA	Nº de anéis aromáticos	Massa Molecular	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}
Naftaleno*	2	128,2	31,5	3,33
Acenaftileno*	3	152	3,93	4,07
Acenafteno*	3	154	3,47	4,33
Fluoreno*	3	166,2	1,9	4,18
Fenantreno*	3	178,2	1,05	4,57
Antraceno*	3	178	7x10 ⁻²	4,45
Dibenzotiofeno	3	184,3	1,47	5,08
Fluoranteno*	4	202,3	2,6x10 ⁻¹	5,23
Pireno*	4	202,3	1,3x10 ⁻¹	5,18
Benzo(a)antraceno*	4	228	1,4x10 ⁻²	5,61
Criseno*	4	228	2,x10 ⁻³	5,61
Benzo(b)fluoranteno*	5	252	1,2x10 ⁻³	6,57
Benzo(k)fluoranteno*	5	252	5,5x10 ⁻⁴	6,84
Benzo(a)pireno*	5	252	3,8x10 ⁻³	6,04
Perileno	5	252,3	0,4x10 ⁻³	6,25
Indeno(1,2,3-c,d)pireno*	6	276	6,2x10 ⁻²	7,66
Dibenzo(a,h)antraceno*	5	278	5,0x10 ⁻³	5,97
Benzo(g,h,i)perileno*	6	276	2,6x10 ⁻⁴	7,23

Além de estar associada às forças intermoleculares que caracterizam um composto polar ou apolar, a biodisponibilidade dos HPAs é influenciada pelo fato desses compostos possuírem uma alta capacidade de adsorção ao sedimento (Pepper *et al.*, 1996). Essa adsorção é influenciada não só pelo tipo de HPA – valores de log K_{ow} acima de 1, em ambiente marinho, apresentam uma maior tendência em se associar ao material orgânico particulado em suspensão – quanto pela granulometria do sedimento. Sedimentos finos e lamosos levam à uma maior adsorção de HPAs. À medida que esses sedimentos são mais ricos em matéria

orgânica, maior será a adsorção dos HPAs a essa matriz já que a mesma estará envolta por compostos apolares (Baumard *et al.*, 1998b).

Somando-se às características intrínsecas dos HPAs e à presença de determinados tipos de sedimentos, a degradação desses compostos irá influenciar na sua presença ou ausência na coluna d'água.

Os principais mecanismos de degradação natural são a fotooxidação e a degradação microbiana (Suess, 1976)

A fotooxidação é considerada, quantitativamente, o processo mais importante não só na atmosfera quanto no ambiente marinho. A concentração de oxigênio dissolvido, a temperatura, a profundidade; e, a flutuação sazonal e diária da radiação solar são fatores que facilitam esse processo (Suess, 1976).

A degradação microbiana de HPAs é uma forma dos seres vivos adquirirem carbono para seu crescimento através da oxidação, gerando água e dióxido de carbono; e, podendo, também, gerar diversos metabólitos (Neff, 2001).

Os principais fatores que regulam a degradação bacteriana são a biodisponibilidade de nitrogênio e fósforo inorgânico, temperatura, concentração de oxigênio e o tipo de sedimento (sedimentos finos possuem uma menor taxa de degradação devido à baixa disponibilidade de oxigênio) (Laws, 2000; Neff, 2001; Yuan *et al.*, 2000; Meckenstock, 2004; Poeton *et al.*, 1999).

2.5 Bioconcentração dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Em geral, organismos como mamíferos, aves e diversos invertebrados têm a capacidade de metabolizar e excretar os HPAs (Gardinali & Wade, 1998), porém organismos filtradores podem filtrar um grande volume de água e apresentam baixa capacidade metabólica para esses compostos, levando à sua bioacumulação (SCF, 2002).

No entanto, apesar dessa capacidade metabólica ser baixa, estudos já mostraram que a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos diminuem ao longo do tempo nos tecidos desses animais de acordo com a diminuição da concentração destes compostos no ambiente (Viarengo *et al.*, 2007; Page, 2005).

Características particulares de alguns organismos como dieta, hábitat e nível trófico também influenciarão na assimilação e biomagnificação dos HPAs (Viarengo *et al.*, 2007; Baumard *et al.*, 1998b).

Segundo Baumard *et al.*, 1999, a concentração de HPAs no tecido de mexilhões da espécie *Mytilus edulis* na região do mar Báltico pode estar ligada a uma maior taxa de filtração desses organismos ou ao seu ciclo reprodutivo. O mesmo autor afirma que esses organismos podem absorver xenobióticos de duas maneiras: através das brânquias por absorção dos compostos presentes na água; ou, pela absorção, através do sistema digestivo, dos compostos adsorvidos as partículas. Este trabalho supracitado também verificou que houve uma maior assimilação dos HPAs de menor peso molecular devido à sua maior solubilidade.

Devido à adsorção dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ao sedimento, sua persistência no ambiente aumenta, como pôde ser verificado por Viarengo (2007). Neste estudo pôde-se observar que os peixes de hábitos bentônicos ainda apresentam efeitos negativos causados pela presença desses compostos no sedimento mesmo 6 anos após um acidente com o navio Haven que transportava petróleo na costa da Itália.

2.6 Toxicidade dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A fração solúvel dos óleos brutos e dos produtos refinados contém diversos compostos tóxicos aos seres vivos, sendo os aromáticos e os de peso molecular mediano considerados os mais tóxicos (Clark, 2001).

O estudo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é de grande importância pois eles podem ser tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos (Holliger & Zehnder, 1996; Lippold, 2008) e apresentarem a tendência em bioacumular em organismos aquáticos (Shemer *et al.*, 2007); sendo o benzo(a)pireno, o composto mais estudado e considerado de maior risco (Harrison & Mora, 1996). Os HPAs são os principais hidrocarbonetos nos quais seus efeitos tóxicos levam ao mau funcionamento do metabolismo normal dos animais que o assimilam através da ingestão de óleo e posterior incorporação pelos tecidos e camada lipídica (Laws, 2000).

A ecotoxicidade dos HPAs é controlada pela taxa ou quantidade de desorção da fase sólida (Krauss & Wilcke, 2005) e da capacidade de determinados organismos assimilá-los (SCF, 2002).

Enquanto o efeito tóxico dos compostos mais leves deve-se à não-transformação dos compostos parentais, o efeito tóxico dos mais pesados deve-se a biotransformação deles (Palqvist *et al.*, 2006), ou seja, os compostos metabolizados podem, muitas vezes, apresentar maior toxicidade e maior potencial mutagênico e/ou carcinogênico (Baumard *et al.*, 1999).

3. As Esponjas como Bioindicadores

3.1 O Filo Porifera: Características Gerais

A existência de um registro fóssil abundante demonstra a ampla distribuição temporal do filo Porífera através da escala de tempo geológica. Existem registros de 500 milhões de anos no qual esse filo já apresentava uma alta diversidade de espécies. Esse sucesso evolutivo pode ser explicado pela combinação da sua simplicidade estrutural aliada à adaptabilidade das espécies ao ambiente. Esses animais são os mais primitivos dentre os animais multicelulares (Ruppert *et al.*, 1996).

Constituído por animais sésseis, o Filo Porifera é abundante em todo o ambiente marinho e encontrado principalmente sobre substratos consolidados. Porém, também podem se estabelecer em fundos compostos por areia fina ou lama fixando-se através de tufo de espículas basais (Muricy *et al.*, 2006).

De aproximadamente 8.000 espécies conhecidas, apenas cerca de 150 espécies ocorrem em ambientes de água doce (Muricy *et al.*, 2008). Dentre as espécies marinhas a maior parte é encontrada em águas rasas com exceção de alguns grupos, especialmente as esponjas-de-vidro da classe Hexactinellida, que já foram observadas em profundidades maiores que 5.000 m (Ruppert *et al.*, 1996; Müller *et al.*, 2008).

A sustentação desses animais se dá através de seu esqueleto que é composto por espículas de origem calcária, siliciosa, fibras de espongina e/ou por uma combinação entre os dois últimos tipos. As formas dessas espículas são importantes na classificação e identificação das espécies. Quando nos referimo a uma espícula triaxônica, por exemplo, a espícula apresenta 3 projeções (Ruppert *et al.*, 1996; Hooper & Van Soast, 2002).

Este filo é atualmente dividido em 4 classes:

- Classe Archæocyatha: composta por 306 gêneros conhecidos e inteiramente fóssil, de grande importância para o período Cambriano. São caracterizadas por um esqueleto calcário maciço em forma de cones invertidos com parede dupla e compostos por cristais de calcita.

- Classe Calcarea: com cerca de 500 espécies descritas sua principal característica é a presença de um esqueleto formado por espículas calcárias (carbonato de cálcio) podendo ser encontradas isoladamente ou fundidas o que lhes confere maior rigidez (conhecidas como esponjas coralinhas). Suas espículas ainda podem apresentar simetria monaxônica, triaxônica ou tetraxônica. Presentes em todos os oceanos estão restritas em águas costeiras relativamente rasas podendo ser encontradas em cavernas, frestas e sob lajes, apresentam tamanho normalmente reduzido e cores pálidas como branco, amarelo, verde claro e bege (Ruppert *et al.*, 1996; Muricy *et al.*, 2006).
- Classe Hexactinellida: com espículas siliciosas podendo chegar a 1 m de comprimento e com cerca de 500 espécies descritas, essa classe possui alta complexidade e variedade de formas com cores pouco vistosas. Suas espículas de sílica ocorrem isoladamente ou fusionadas em diversos graus apresentando propriedades de transmissão de luz que podem ajudar na produção de fibras óticas mais eficientes (Muller *et al.*, 2008). A maioria das espécies dessa classe é encontrada em profundidades entre 200 e 1.000 m, mas já foram observadas também nas zonas abissais – entre 2.000 e 6.000m. Estão presentes no mundo inteiro sendo predominantes na região da Antártida (Ruppert *et al.*, 1996).
- Classe Demospongiae: englobando cerca de 90% das espécies recentes do filo esta é a classe mais abundante e amplamente distribuída no ambiente marinho podendo chegar à profundidade de 90 m e ser o grupo zoológico dominante em muitas áreas da plataforma continental brasileira. Seu esqueleto é composto por espículas de sílica e/ou fibras de espongina possuem simetria monaxônica ou tetraxônica, no entanto, o gênero *Oscarella* é o único que não apresenta esqueleto. Cores diversas e vistosas ocorrem em diversas espécies, principalmente as dos trópicos e podem chegar até a 1 m de altura (Ruppert *et al.*, 1996).

De uma maneira geral, a dieta das esponjas restringe-se as menores frações da matéria orgânica particulada em suspensão (menor que 50 μm) na qual podemos citar fragmentos de organismos mortos, pelotas fecais, picoplâncton (0,2 – 2 μm) e nanoplâncton (2-20 μm), além de bactérias presentes na água que constituem cerca

de 99% do material filtrado (Muricy & Hajdu, 2006). No entanto, o mecanismo de seleção das partículas não é bem entendido ao contrário do que ocorre com os bivalves e parte dos tunicados (Ruppert *et al.*, 1996; Pfannkuchen, 2009)

A organização corporal desses animais limita-se ao nível celular sem a constituição de tecidos complexos e órgãos, porém a atuação coordenada de suas células permite a realização de funções complexas como a reprodução e a geração de fluxo de água através do qual as esponjas captam o seu alimento (Ruppert *et al.*, 1996; Frost & Reiswig, 2001; Muricy *et al.*, 2006).

O chamado sistema aquífero (Figura 3.1) é o responsável pela geração de uma corrente unidirecional de água que atravessa todo o sistema composto por diversos canais que permeiam o corpo do animal. Através desse sistema são realizadas as trocas gasosas, a excreção, a reprodução e a nutrição das esponjas. Vogel (1977), através de um experimento com oito espécies diferentes marinhas, verificou que esses animais tem a capacidade de filtrar cerca de 100 ml h^{-1} pra cada um grama de esponja. Segundo Ruppert *et al.* (1996) um indivíduo do gênero *Leuconia*, por exemplo, com 10 cm de altura e 1 cm de diâmetro apresenta a capacidade de bombear 22,5 L de água por dia através de seu corpo.



Figura 3.1: Sistema Aquífero das esponjas composto por canais e células flageladas (coanócitos) nos quais os movimentos dos flagelos irão gerar uma corrente de água rica em alimento que ficará retido e será fagocitada pelos coanócitos. Todo o processo digestivo é intracelular. Fonte: <http://acd.ufrj.br/labpor/1-Esponjas/Anime/Anime.htm>

A grande capacidade de retenção de água pelo esqueleto de algumas esponjas (principalmente as constituídas por fibras de espongina, semelhante ao colágeno) fez desses animais ótimos utensílios para a higiene pessoal.

Os povos mediterrâneos foram os primeiros a explorar esse tipo de recurso que no século XX já era também explorado pela região do Caribe, Atlântico Tropical Ocidental e Mediterrâneo Oriental, especialmente Cuba, Flórida e Grécia. Porém, com o advento das esponjas artificiais ainda nesse século, somado ao alastramento de epidemias que dizimaram as espécies comerciais, levou esse mercado à uma forte crise da qual nunca mais se recuperou, representando nos dias atuais apenas 30% do valor total em relação as décadas de 1930-1940 (Muricy *et al.*, 2006).

Nos dias atuais sabe-se que de todos os invertebrados marinhos, as esponjas, junto com os briozoários, constituem um dos grupos que apresenta a maior fonte potencial de compostos com atividades farmacológicas contra tumores, sendo a maioria das substâncias hoje estudadas provenientes de esponjas marinhas (Munro, 1994 *apud* Muricy *et al.*, 2006).

Suas aplicações farmacológicas começaram com medicamentos para doenças de pele no início do século XX, passando por agentes antivirais na década de 1950, antibióticos na década de 1980 (utilizados principalmente contra *Streptomyces pyogenes* e *Staphylococcus aureus*), seguida da descoberta de sua atividade antiinflamatória e analgésica (Mayer & Hamann, 2002; Muricy *et al.*, 2006).

3.2 As Esponjas como Bioindicadoras

As esponjas têm sido consideradas eficientes biomonitoras de poluição doméstica. Já foi observado na França (Muricy, 1991), Cuba e no Brasil (Muricy, 1991) que há uma redução na biodiversidade das esponjas quando estas se encontram expostas ao esgoto doméstico. Similarmente, já foi verificado que o lançamento de efluentes térmicos tratados com cloro na Usina Nuclear de Angra dos Reis (RJ) também reduz a diversidades desses animais no ambiente (Vilanova *et al.*, 2004).

Segundo Perez *et al.* (2005), apesar da tentativa de se criar o programa *Sponge Watch*, analogamente ao programa *Mussel Watch*, com o intuito de empregar as esponjas como bioindicadoras de poluição, esses animais foram pouco

usados em trabalhos de campo para a determinação dos níveis de contaminação por diferentes substâncias.

Os metais são os compostos mais estudados no grupo tendo diversos estudos comprovado a sua eficiência como biomonitores deste tipo de contaminação (Patel *et al.*, 1985; Hansen *et al.*, 1995; Rao *et al.*, 2006; Cebrian *et al.*, 2007b; Batista, 2010). Geralmente, as concentrações encontradas nas esponjas estão diretamente correlacionadas à presença dos metais no meio circundante (Hansen *et al.*, 1995; Rao *et al.*, 2006; Rao *et al.*, 2009).

Metais podem acumular de diferentes maneiras nas esponjas, variando de acordo com o indivíduo, a espécie e o próprio metal (Patel *et al.*, 1985). Além disso, a presença desses compostos pode influenciar de diferentes maneiras a fisiologia; a estrutura e o funcionamento celular; além do ciclo de vida das esponjas (Philp, 1999; Cebrian & Uriz, 2007b). Um exemplo foi o estudo realizado por Cebrian & Uriz (2007a) que constatou a diferença do estabelecimento larval das espécies *Crambe crambe* e *Scopalina lophyropoda* na presença de cobre e cádmio em baixas concentrações. Enquanto que para *C. crambe* não ocorreu nenhuma alteração, para a esponja *S. lophyropoda* a presença dos metais contribuiu positivamente para seu assentamento larval (escolha de um substrato para se fixar).

3.3 Esponjas como Biomonitoras de Contaminação por HPAs

Como já dito anteriormente, apesar de considerados bons organismos para o biomonitoramento de contaminantes, existem poucos estudos que avaliaram o potencial das esponjas em acumular HPAs.

Durante o final da década de 1970 e início dos anos 80 concentraram-se os poucos estudos que utilizaram as esponjas para avaliar a contaminação ambiental por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seu processo de assimilação.

O primeiro estudo de biomonitoramento da contaminação por HPA foi realizado após o derramamento de óleo oriundo do colapso do navio tanque Amoco Cadiz na costa da Grã-Bretanha. Oudot *et al.* (1981) avaliaram o processo de degradação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos num período de 2 anos nas esponjas *Halichondria panicea* e *Grantia compressa*. Apenas os di- e trimetilfenantrenos e os di- e trimetildibenzotiofenos foram os compostos aromáticos analisados nas esponjas coletadas. Para a espécie *Halichondria panicea* pode-se

verificar a diminuição na concentração desses compostos em seus tecidos, com total ausência a partir da penúltima coleta realizada de um total de cinco. Já em *Grantia compressa* nenhum composto aromático foi detectado.

No início dos anos 80 as esponjas foram empregadas em estudos nos quais os objetivos eram avaliar os efeitos que determinados HPAs poderiam gerar nesses animais.

Zahn *et al.* (1981) estudaram a bioacumulação do benzo(a)pireno e seus compostos foto-derivados pela esponja *Tethya lyncurium*. Constatou-se que esses compostos não somente eram bioacumulados como os seus foto-derivados também se ligavam às macromoléculas de DNA, RNA e proteínas de tal forma que não eram passíveis de extração por solventes orgânicos. Tal ligação era limitada pela luz e no escuro a molécula de benzo(a)pireno permaneceu inalterada na esponja; concluindo que o fato desses organismos estarem presentes em regiões de águas rasas fazem deles suscetíveis à poluição por HPA. Apesar da reconhecida capacidade mutagênica/carcinogênica do benzo(a)pireno e seus derivados, não se sabe como esses efeitos se manifestariam em animais desprovidos de órgãos. Zahn *et al.* (1982) alertam que as esponjas não devem ser empregadas como um indicador do desenvolvimento de tumores oriundos da poluição por compostos carcinogênicos apesar da capacidade de ligação dos compostos derivados do benzo(a)pireno ao DNA desses animais.

A ligação benzo(a)pireno-DNA gera uma espécie de 'buraco' na sequência do DNA que desaparece em cinco dias após a transferência da esponja para um ambiente limpo, no entanto, a ligação em si diminui apenas parcialmente, enquanto que a ligação dos compostos derivados do benzo(a)pireno com o DNA persiste por semanas. Zahn *et al.* (1983) a partir dessas observações concluíram que o reparo do DNA causado pela regeneração em níveis celulares são os responsáveis pelas mudanças descritas que apontam a presença de mecanismos eficientes para a regeneração do DNA em esponjas sujeitas à poluição por HPA.

3.4 A espécie *Hymeniacidon heliophila*

A espécie *Hymeniacidon heliophila* (Parker, 1910) (Classe Demospongiae: Ordem Halichondrida: Família Halichondriidae), representada na figura 3.2, apresenta forma de incrustante a maciça, com dimensões variando de 5 a 50 cm de comprimento por 1,5 - 3,0 cm de espessura, apresentando papilas cônicas com um ósculo na extremidade. Sua coloração varia entre o amarelo e laranja-claro *in situ*. Seu esqueleto é composto por espículas de sílica podendo ser retas ou curvas (Muricy & Hadju, 2006 *apud* Batista, 2010).



Figura 3.2: A esponja *Hymeniacidon heliophila* fotografada em São Conrado, RJ, a uma profundidade de 3m (Fonte: <http://www.poriferabrasil.mn.ufrj.br/4especies/ceractinomorpha/halichondrida/hheliophila/html>)

É encontrada em águas limpas e poluídas, em ambientes abrigados e expostos ao hidrodinamismo. Sua ocorrência é descrita na zona entremarés até 15 m de profundidade (Batista, 2010) desde a Carolina do Norte (EUA) até o Estado de Santa Catarina no sul do Brasil (Lerner et al., 2005).

Em estudo recente realizado por Batista (2010), a fim de se verificar o potencial das esponjas no monitoramento da poluição por metais na cidade do Rio

de Janeiro, verificou-se que a espécie *Hymeniacidon heliophila* foi eficiente para este fim.

Em relação aos HPAs, até o desenvolvimento final do presente trabalho, não foi encontrada nenhuma bibliografia descrevendo como a espécie de interesse se comporta em ambientes poluídos por esses compostos ou como ocorre o padrão de assimilação.

4. Os Mexilhões

4.1. O Bivalve *Perna perna*

Conhecido popularmente como ‘marisco-das-pedras’, ‘marisco preto’, ‘ostra-de-pobre’, ‘marisco’ ou simplesmente por ‘mexilhão’ o molusco *Perna perna* (Classe Bivalvia: Ordem Mytiloida: Família Mytilidae) (figura 4.1) encontra-se presente em toda costa do Brasil, Venezuela, Uruguai, Argentina, litoral Atlântico da África do Sul e no Golfo de Ádem, mais precisamente na costa do lêmeme (Rios, 1984 *apud* Abessa, 2005; Szefer *et al.*, 2006).



Figura 4.1: Mexilhões da espécie *Perna perna* em seu habitat natural (Fonte: Resgalla *et al.*, 2008).

Apesar de ainda não existir um consenso no que diz respeito à sua origem, o *Perna perna* é considerado uma espécie nativa (Manzoni, 2005). E em relação à sua distribuição no Brasil, segundo Resgalla Jr (2004), poucas citações da presença do molusco existem para o litoral norte e nordeste, sendo abundante, principalmente, no litoral do Rio de Janeiro, São Paulo e Santa Catarina. No litoral gaúcho restringe-se a poucos locais como Torres e Tramandaí.

Presentes em regiões com intenso hidrodinamismo, formam densas colônias nas zonas entremarés e infralitoral podendo chegar à profundidade de 19 m (Abessa, 2005; Fernandes, 1981 *apud* Manzoni, 2005; Semmler, 2007). O bisso – semelhante a cordões – é a estrutura responsável por sua fixação ao substrato rochoso formando-se através da secreção protéica produzida por uma glândula

presente no pé do animal e que à medida que é secretada se polimeriza com a água do mar (Rupert & Barnes, 1996; Semmler, 2007).

Considerado o mais abundante e o maior mitílideo da costa brasileira, podendo alcançar 17 cm de comprimento (Francioni, 2001; Semmler, 2007), o *Perna perna* é uma das espécies de maior interesse comercial principalmente para o consumo humano, sendo importante fonte de proteína para as populações costeiras (Abessa, 2005) e amplamente empregado em cultivos (Abessa, 2005; Resgalla Jr et al., 2007).

Suas principais características são a ausência tanto do sinus palial quanto do músculo adutor posterior; além da presença de valvas com linhas de crescimento bem definidas (Henriques, 2004). Apesar de não apresentarem dimorfismo sexual externo podemos distinguir os machos das fêmeas quando atingem a maturidade sexual através da coloração das gônadas: fêmeas apresentam cor alaranjada ou vermelho tijolo e os machos possuem cor branco leitosa (Henriques, 2004; Manzoni, 2005; Semmler, 2007). Na região sudeste o ciclo sexual é considerado contínuo durante todo o ano sendo mais acentuado durante o outono e a primavera (Lunetta, 1969 *apud* Semmler, 2007).

Sendo animais filtradores, tanto a respiração quanto a alimentação ocorrem através do batimento dos cílios branquiais que geram uma corrente através do corpo do animal sendo a ingestão de partículas limitada apenas pelo seu tamanho (Furlan, 2004). Formadas por dois pares paralelos de lâminas, as brânquias são responsáveis pela captura do alimento e se estendem desde a boca até a região posterior do corpo (Manzoni, 2005; Semmler, 2007). Segundo Manzoni (2005) os cílios branquiais apresentam uma eficiência de retenção do séston – partículas em suspensão na água – de 100% para partículas superiores a 4 μm . Partículas com tamanho de até 0,46 μm também são capturadas porém com uma menor eficiência.

Após a captura do alimento pelos cílios branquiais esse é encaminhado para os palpos labiais onde ocorre a seleção do que será ingerido: partículas maiores que 10 μm (para animais adultos) e/ou com elevado teor de material inorgânico são agregadas pelo muco produzido pelos cílios branquiais e expulsas através da cavidade do manto, sendo denominadas pseudofezes. Já o material que foi ingerido será digerido intracelularmente nos túbulos digestivos e extracelularmente no estômago com a ajuda do estilete cristalino que é uma estrutura responsável pela trituração do alimento e produção de enzimas digestivas. A absorção ocorre no

intestino médio e posterior. Na forma de fezes é eliminado todo o material que foi ingerido mas não foi absorvido, além do material oriundo das células e enzimas envolvidas no processo digestivo (Manzoni, 2005).

4.2 A Espécie como Bioindicadora para HPAs

Segundo Beeby (2001) as características ideais que determinada espécie deve apresentar para serem empregadas como bioindicadoras são baseadas na capacidade do organismo em questão reter o contaminante em seus tecidos, na sua ubiquidade, na abundância, na fácil identificação e na capacidade de fornecer material suficiente para análise. Phillips & Rainbow (1993) consideram, portanto, os mexilhões como o grupo que melhor atende aos critérios de um bom bioindicador para determinados contaminantes e acrescentam que aspectos como sedentarismo, resistência ao stress causado por estudos laboratoriais ou estudos de campo (transplante) e tolerância a variações físico-químicas do ambiente devem também ser levados em consideração na escolha do bioindicador.

Outra característica importante desses organismos é o seu hábito filtrador e a baixa capacidade de biotransformação. Um indivíduo adulto pode filtrar cerca de 100 l de água por dia (Semmler, 2007) e conseguem acumular em seus tecidos a fração biodisponível do contaminante presente diretamente na coluna d'água, refletindo o perfil de poluição ao qual esteve exposto (Baumard *et al.*, 1998b)

Em 1986 foi implementado o Programa *Mussel Watch* com o intuito de monitorar o estado e a tendência da contaminação química na costa dos Estados Unidos incluindo os Grandes Lagos. Baseado na coleção e análise de ostras (*Crassostera virginica*) e mexilhões (*Mytilus edulis*, *Mytilus californianus*, *Mytilus galloprovincialis*, *Mytilus trossulus*, *Dreissena polymorpha* e *Dreissena bugensis*), esses organismos foram escolhidos para o programa por apresentarem as características acima citadas além de filtrar e acumular as partículas presentes na coluna d'água o que possibilitou indicar os níveis de contaminação locais. Possuindo cerca de 300 pontos de amostragem por todo o país norte-americano, o programa analisa cerca de 140 contaminantes químicos, dentre eles: metais como alumínio, mercúrio e estanho; e, compostos orgânicos como PCBs, HPAs e DDTs (Kimbrough *et al.*, 2008).

Mundialmente, são empregados em estudos de poluição por metais (Avelar *et al.*, 1999; Carvalho *et al.*, 2001; Szefer, 2006; Belloto & Miekeley, 2007; Seixas & Moreira, 2007; Semmler, 2007; Sáenz, 2010) ou por compostos orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Azevedo, 1998; Francioni *et al.*, 2007a; Francioni *et al.*, 2007b) e/ou bifenilas polihalogenadas como PCBs (Degger *et al.*, 2011). Seu gênero corresponde ao *Mytilus* das zonas temperadas (Francioni, 2001) permitindo comparações com estudos realizados em diversos países.

A assimilação dos HPAs pelos mexilhões é influenciada tanto por fatores externos – intimamente ligados à biodisponibilidade do poluente – quanto aos fatores internos do próprio organismo.

Variações sazonais, proximidade de fontes poluidoras, temperatura, salinidade e material particulado em suspensão são exemplos de fatores externos (Azevedo, 1998).

A capacidade em metabolizar seguida, ou não, pela excreção do poluente são os fatores determinantes para sua concentração nos tecidos analisados. Em geral, os mexilhões apresentam uma rápida assimilação dos HPAs enquanto que a excreção dos mesmos ocorre de maneira lenta (D'Adamo *et al.*, 1997; Azevedo, 1998), sendo que esse balanço não apresenta nenhuma correlação com os coeficientes de partição relativo a cada HPA (Francioni *et al.*, 2007b).

5. Área de estudo

A área de estudo do presente trabalho (figura 5) localiza-se na cidade do Rio de Janeiro e engloba três ilhas do Arquipélago das Cagarras, além da Baía de Guanabara.

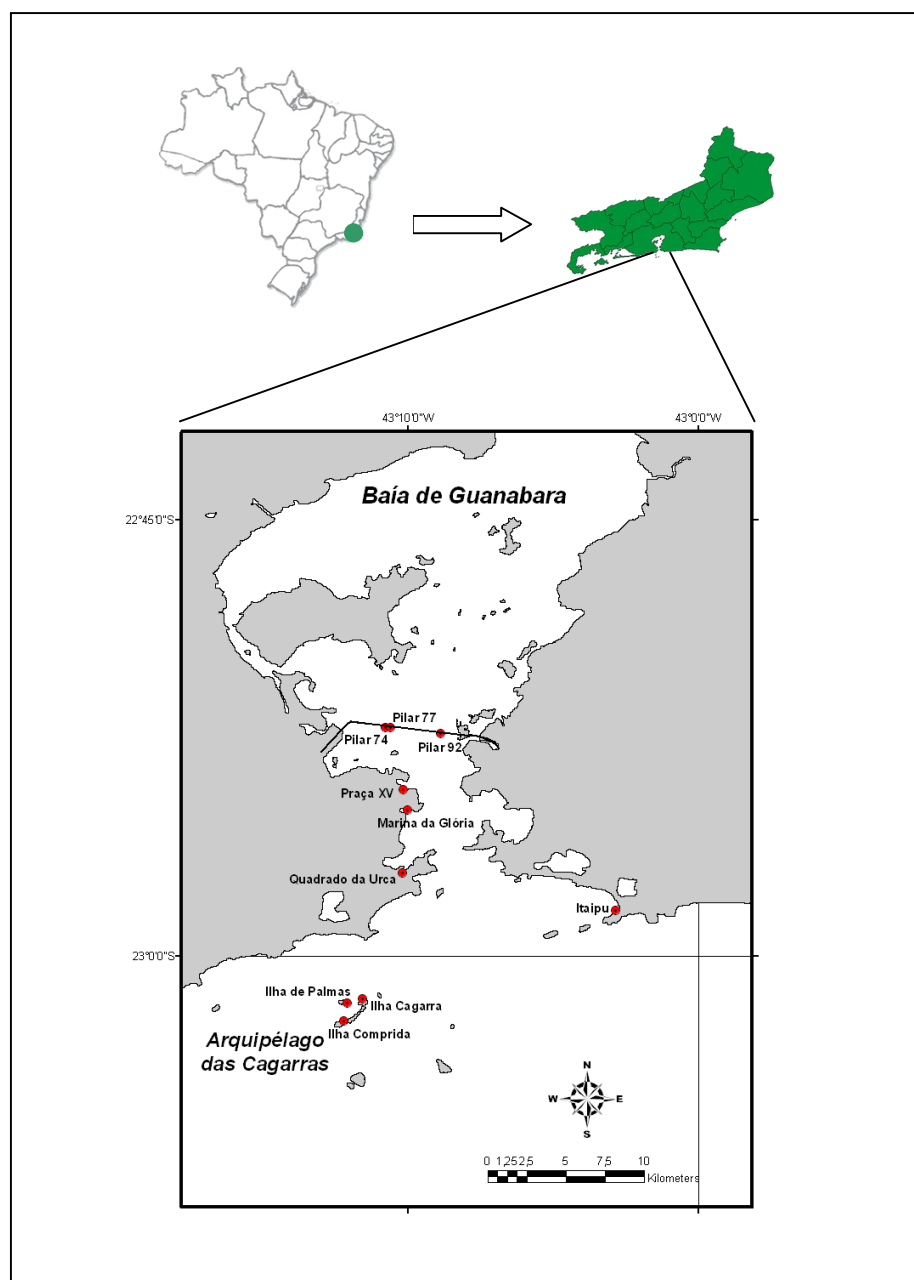


Figura 5: Localização da área de estudo. As marcações em amarelo identificam a posição central da Baía de Guanabara e do Arquipélago das Cagarras.

Enquanto ainda podemos considerar o Arquipélago das Cagarras um ambiente bem preservado, a Baía de Guanabara encontra-se visivelmente degradada, necessitando de planos de monitoramento e medidas mitigadoras.

5.1 Baía de Guanabara

As baías costeiras podem apresentar processos típicos de estuários de planícies costeiras, porém são suficientemente grandes, complexas e diversas sendo, portanto, classificadas apenas como estuários (Kjerfve *et al.*, 1997).

Dentro dessa classificação, e sendo considerado o maior estuário urbano da costa brasileira, encontra-se a Baía de Guanabara, possuindo seu centro a uma latitude de 22°50'S e longitude 43°10'W. Apresenta uma área total em torno de 380 km², sendo 328 km² correspondentes ao espelho d'água e 56 km² constituindo ilhas (Kjerfve *et al.*, 1997; Francioni *et al.*, 2007a). Seu volume médio de água é de 1,87 x 10⁹ m³ e 50% desse volume é renovado em cerca de 12 dias. A profundidade média da baía é de aproximadamente 7,6 m, sua largura medida de oeste para leste é de 28 km e seu comprimento medido de norte a sul é de 30 km; sua ligação com o oceano ocorre por uma entrada estreita de 1,6 km entre o Forte São João e a Fortaleza de Santa Cruz (Kjerfve *et al.*, 1997; Fernandez *et al.*, 2005).

A bacia hidrográfica da Baía de Guanabara abrange totalmente os municípios de Niterói, São Gonçalo, Itaboraí, Tanguá, Guapimirim, Magé, Duque de Caxias, Belford Roxo, Mesquita, São João de Meriti e Nilópolis; e, parcialmente os municípios de Maricá, Rio Bonito, Cachoeira de Macacu, Petrópolis, Nova Iguaçu e Rio de Janeiro, segundo o site do Instituto Estadual do Ambiente - INEA. Essa área é densamente povoada, com aproximadamente oito milhões de habitantes presentes diretamente na área da bacia (Francioni *et al.*, 2007a), e apresenta uma densa malha rodoviária e ferroviária (Figura 5.1). Além disso, está localizada próxima a pólos econômicos de grande importância como o Rio de Janeiro, que é a segunda maior área urbana e industrializada do Brasil (Cordeiro *et al.*, 2008) gerando liberações substanciais de contaminantes químicos de diversas fontes.

As alterações na bacia de drenagem que tiveram início no século XIX (Carreira *et al.*, 2002; Cordeiro *et al.*, 2008) levaram a uma severa degradação ambiental, cujas principais conseqüências foram a eutrofização dos corpos d'água, aumento substancial das taxas de sedimentação (Cordeiro *et al.*, 2008) e de metais



Figura 5.1 : Baía de Guanabara e a malha rodoviária, em vermelho, e ferroviária, em preto, dos municípios localizados em seu entorno.

tóxicos como o chumbo, cobre, zinco, manganês, níquel, crômio e mercúrio (Rebello et al, 1986; Perin *et al.*, 1997; Kehrig *et al.*, 2002). Já foram observadas, também, mudanças nas comunidades como, por exemplo, alterações das características sexuais em gastrópodes oriundas da contaminação por compostos organoestênicos utilizados em tintas anti-incrustantes (Fernandez *et al.*, 2005).

Estima-se que por dia sejam despejados 9,5 toneladas de óleo (Oliveira *et al.*, 1998) em um ambiente que além de desempenhar importante papel recreativo, econômico e social, abriga um importante refúgio natural ambiental. Medidas de preservação incluem a implementação da Área de Proteção Ambiental de Guapimirim (APA de Guapimirim) em 1984 e da Estação Ecológica Guanabara (ESEC Guanabara) em 2006.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, a APA de Guapimirim abrange os municípios de Magé, Guapimirim, Itaboraí e São Gonçalo e tem como objetivo

proteger a diversidade biológica, disciplinar o processo de ocupação e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais.

A ESEC Guanabara engloba os mesmos municípios incluídos na APA de Guapimirim, com exceção de Magé, e tem como objetivo a preservação dos remanescentes de manguezal da Baía da Guanabara e sua fauna e flora associada, bem como a realização de pesquisas científicas.

Apesar dos esforços em preservar o estuário, o mesmo não está livre de possíveis derramamentos de óleos e acidentes como os ocorridos nos anos de 2000 e 2005. Em 2000, o vazamento de um duto, que ligava a Refinaria de Duque de Caxias a um terminal marítimo, despejou cerca de 300.000 galões de óleo combustível (uma mistura de diesel e óleo combustível residual pesado), que se espalhou por aproximadamente 15 km ao norte e leste da baía, alcançando também a Ilha de Paquetá, áreas de manguezal e a porção norte e leste da Ilha do Governador (Michel, 2000). Nesse mesmo ano, foi observada uma mancha de óleo diesel resultante, possivelmente, de um despejo ilegal de navio não identificado (Wagener, 2009).

Cinco anos mais tarde, cerca de 60.000 L de óleo diesel vazaram de vagões de um comboio descarrilado no município de Itaboraí. Parte do óleo ficou retida na própria região e parte alcançou os rios Aldeia e Caceribú, que atravessa uma grande área de mangue protegida pela APA de Guapimirim, antes de desaguar na Baía de Guanabara (Soares-Gomes, 2010). Ainda em 2005, cerca de 4.000 L de óleo vazaram de um navio de bandeira egípcia, próximo ao porto do Rio de Janeiro, devido a uma avaria no casco da embarcação e o despejo ilegal de resíduos de óleo diesel e graxa em Duque de Caxias contaminou poços artesanais e o rio Calombé que deságua na baía de Guanabara (Wagener, 2009).

Portanto, além das atividades ligadas ao setor de petróleo como refinarias (são duas no entorno da baía: a REDUC localizada em Duque de Caxias e a Refinaria de Manguinhos localizada no município do Rio de Janeiro), as potenciais fontes de poluição e consequente entrada de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) para a Baía de Guanabara são diversas. Podemos citar ainda os 14 terminais marítimos destinados aos produtos oriundos do petróleo, 14.000 indústrias e cerca de 2.000 postos combustíveis no entorno da baía, 2 portos comerciais (um no Rio de Janeiro e outro em Niterói), 40 estaleiros e 2 aeroportos,

além do escoamento urbano (Azevedo *et al.*, 2004; Francioni *et al.*, 2007a; Farias *et al.*, 2008).

Diversos estudos já foram desenvolvidos na Baía de Guanabara com o intuito de qualificar e quantificar HPAs em diferentes matrizes. Na água, as concentrações encontradas nos estudos desenvolvidos por Hamacher (1996) e Francioni *et al.* (2007b) indicaram um ambiente pouco contaminado, quando comparado a outras regiões como a costa da Arábia Saudita e do Kuwait. Em sedimentos, as concentrações são elevadas, caracterizando um ambiente contaminado por fontes tanto pirogênicas quanto petrogênicas (Oliveira *et al.*, 2005; Nudi, *et al.*, 2007; Farias *et al.*, 2008; Christensen *et al.*, 2010). As análises de HPAs em organismos, permitiram verificar com sucesso as áreas mais afetadas e, no caso dos mexilhões a presença de compostos oriundos de óleos. Caranguejos (*Ucides cordatus*), mexilhões (*Perna perna*) e até mesmo cracas (*Fistulobalanus citerosum*) já foram objetos de estudo de diversas investigações na Baía de Guanabara e apresentaram ótimas condições para o estudo da contaminação por HPAs (Nudi *et al.*, 2007; Francioni *et al.*, 2007a, b; ; Soares-Gomes *et al.*, 2010)

As estações de amostragem do presente estudo foram escolhidas levando em consideração possíveis fontes de HPA para a Baía de Guanabara, são elas:

- Marina da Glória (22°54'59,27"S/ 43°09'59,70"W): estação com intenso tráfego de barcos para o lazer, além de ser um ponto utilizado para a manutenção dos mesmos. Localiza-se numa área intensamente povoada recebendo escoamento urbano. Próxima à pista de pouso e decolagem do aeroporto Santo Dumont. Coleta realizada na região de entre-marés.
- Pilar 74 (22°52'08,24"S/ 43°10'46,27"W), Pilar 77 (22°52'09,5"S/ 43°10'35"W) e Pilar 92 (22°52'45,2"S/ 43°08'51,78"W): estações localizadas nos pilares da ponte Rio-Niterói por onde passam, aproximadamente, cerca de 150.000 veículos por dia (Francioni *et al.*, 2007a). Profundidade máxima varia de seis a 16 metros.
- Quadrado da Urca (22°57'08,1"S/ 43°10'11"W): estação com uma área confinada dificultando a troca de suas águas, onde é realizada a manutenção de traineiras e barcos de pequeno e médio porte. Profundidade máxima de 1 metro.
- Praça XV (22°54'16,74"S/ 43°10'08,08"W): localizada ao lado do centro da cidade do Rio de Janeiro que apresenta intenso tráfego, abriga o terminal

das barcas que fazem a travessia Rio-Niterói. Coleta realizada na região de entre-marés.

- Itaipu (22°58'26,73"S/ 43°02'50,12"W): situada na entrada da baía na porção leste podendo ser considerada uma área menos contaminada. Coleta realizada na região de entre-marés.

5.2 Ilhas Costeiras

Localizada a cerca de 5 km ao sul da praia de Ipanema, sofre a influência da Corrente do Brasil e ali se encontra o Arquipélago das Cagarras. Esta área é hoje uma unidade de conservação de proteção integral conhecida como Monumento Natural das Ilhas Cagarras. Engloba as ilhas Cagarra, Palmas, Comprida, Redonda, Rasa e os ilhotes Filhote da Redonda e Filhote da Cagarra, bem como a área marinha num raio de dez metros ao redor das ilhas e ilhotas, segundo o projeto de lei nº 1683, de 2003.

O projeto tem como intuito preservar os remanescentes do ecossistema insular, a beleza cênica e a área de nidificação de aves marinhas migratórias. Formadas no período Pré-Cambriano, o tipo de formação monolítica isolada recebe o nome de Formação Pão de Açúcar devido as suas formas arredondadas no topo, ausência de escarpas e curvas suaves, de acordo com as formas características da cidade do Rio de Janeiro (Secchin, 2002).

O padrão de circulação da região da Plataforma Continental Sudeste que engloba o litoral do estado do Rio de Janeiro e, conseqüentemente, o Arquipélago das Cagarras é fortemente estratificado durante o verão, quando os ventos predominantes provêm do quadrante N-E e é quando ocorre a ressurgência da ACAS (Água Central do Atlântico Sul). Durante o inverno os ventos predominantes ocorrem do quadrante S-W, a estratificação da coluna d'água é menor ficando mais homogênea principalmente após a passagem de frentes frias (Carvalho, 2003).

A qualidade da água nessa região vem sendo comprometida pela presença do Emissário Submarino de Ipanema que despeja cerca de $8\text{m}^3\text{s}^{-1}$ de esgoto sem tratamento prévio a cerca de 1,5 km do arquipélago (Wagener *et al.*, 1992; Batista, 2010). Uma pluma de cerca de 150 km^2 é formada na saída do emissário podendo chegar até a região do arquipélago, quando a direção da corrente predominante é

para leste (Rossman, 2000 *apud* Batista, 2010). Segundo Rossman (2000 *apud* Batista, 2010), a pluma de esgoto gerada pelo Emissário da Barra pode chegar à região das Cagarras quando a corrente predominante flui para leste.

Em condições de maré de sizígia, as águas da Baía de Guanabara também podem alcançar o litoral sul da cidade, levando uma considerável carga de poluentes para as ilhas costeiras (Batista, 2010)

Nessa região foram escolhidas 3 estações de amostragem (figura 5.2) para a realização do presente estudo:

- Ilha Cagarra (23°01'28.6"S/ 43°11'32.7"W): localizada a cerca de 8 km a sudoeste da Baía de Guanabara e 2 km a leste do emissário submarino de Ipanema, seu costão rochoso abrigado apresenta inclinação de 60° a 80° com uma profundidade máxima de 20 m (Batista, 2010).
Ilha Comprida (23°02'14.8"S/ 43°12'12.9"W): seu costão rochoso apresenta as mesmas características da Ilha Cagarra. Localiza-se a 9 km sudoeste da Baía de Guanabara e 2,5 km do emissário de Ipanema (Batista, 2010).
- Ilha de Palmas (23°01'37.23"S/ 43°12'04.15"W): caracterizada por suas enormes palmeiras, sua profundidade é a mais rasa dentre os pontos de amostragem escolhidos do Arquipélago: entre 3 e 15 m. É a que se localiza mais próxima do emissário submarino (www.cagarras.com.br).

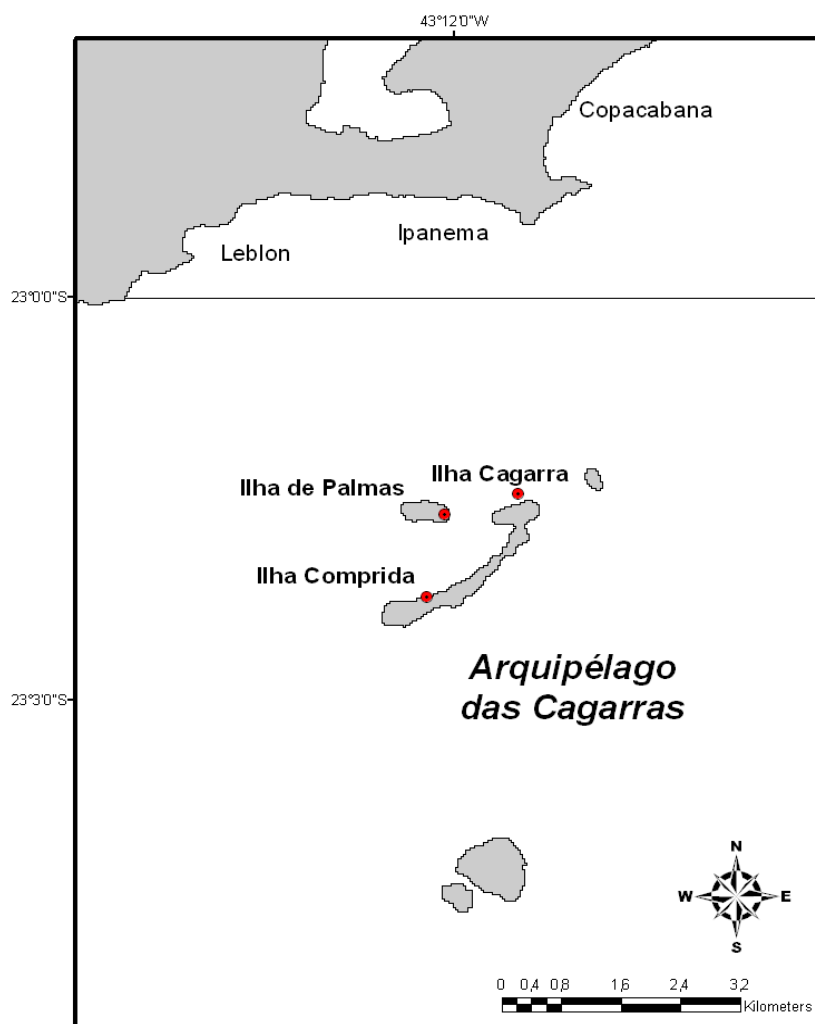


Figura 5.2: Estações de coleta marcadas em vermelho na área de estudo do Arquipélago das Cagarras.

6. Materiais e Métodos

6.1 Trabalho de Campo

6.1.1 Coleta de Água

As coletas foram realizadas durante o inverno entre os meses de agosto e setembro. A água foi amostrada apenas na superfície nas estações de Itaipu, Marina da Glória, Quadrado da Urca e Praça XV.

A coleta nas ilhas Cagarra, Comprida e Palmas, e nos Pilares 74, 77 e 92 da Ponte Rio-Niterói foi realizada em duas profundidades distintas: superfície (1m) e fundo (8m).

Em cada ponto amostral foi coletado 12L de água para análise de HPAs, com auxílio de três garrafas de 4L. Cada garrafa de 4L foi presa a uma estrutura metálica que possuía uma corda graduada para o aferimento da profundidade. Uma vez alcançada a profundidade de interesse, a garrafa era destampada, permitindo, portanto, a entrada de água. A água superficial dentro da garrafa foi descartada a fim de assegurar que apenas a água da profundidade desejada fosse amostrada. Após a coleta, as amostras foram imediatamente acondicionadas em caixas térmicas ou *coolers* com gelo até chegarem ao laboratório onde permaneceram em



Figura 6.1.1: Estrutura metálica para amostragem de água.

freezer sob temperatura de aproximadamente 5°C até serem extraídas num prazo máximo de 7 dias.

6.1.2 Coleta da Biota

A biota foi coletada na região de entremarés nas estações de Itaipu, Marina da Glória, Quadrado da Urca e Praça XV. Nestas estações foi coletado um total de 11 espécimes da esponja *Hymeniacidon heliophila* e sete amostras do mexilhão *Perna perna* contendo 10 indivíduos cada (*pool*).

As esponjas e os mexilhões também foram coletados através da prática do mergulho autônomo nas estações do Arquipélago das Cagarras e da Ponte Rio-Niterói, na superfície e no fundo (aproximadamente 1m e 8m, respectivamente). Foram coletados dez indivíduos em cada profundidade para compor um único *pool*, totalizando duas amostras por estação.

Toda biota do presente trabalho foi coletada através da raspagem do substrato consolidado com a ajuda de uma espátula metálica. Um total de dez indivíduos de mexilhões foi mantido vivo para a análise imediata do índice de condição. As demais amostras foram acondicionadas em marmitas de alumínio e guardadas em *cooler* com gelo até a chegada ao laboratório.

Toda biota foi armazenada em frascos de vidro pré-descontaminados a uma temperatura de -80°C até que começassem as análises.

6.2 Trabalho de Laboratório

6.2.1 Análise da Água

6.2.1.1 Extração dos HPAs

A extração empregada (líquido-líquido) realizada seguiu o método da EPA-3510 e foi realizada através da adição de 150mL de diclorometano a cada garrafa

de 4L coletada seguida de agitação por 3 minutos e descanso de 10 minutos, retirando-se a fração extraída através de uma torneira (figura 6.2.1.1). O procedimento foi repetido por duas vezes adicionando-se agora 100mL de diclorometano.



Figura 6.2.1.1: Extração de água.

Previamente à extração foram adicionados 100 μ L de padrão surrogate para F2 referente aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (p-terfenil-d₁₄ com concentração de 1 μ g/mL) divididos entre as 3 garrafas de 4L cada.

O extrato, então, é concentrado sob fluxo de N₂ em TurboVap a uma temperatura de 35°C rinsando-se as paredes por 3 vezes com diclorometano até o volume final de 1mL.

6.2.1.2 Fracionamento

A separação das frações ocorre através do emprego da cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina composta por 7 g de alumina desativada a 2% e

10 g de sílica desativada a 5%. A coluna de vidro montada possui dimensões de 30 cm de comprimento com 1,3 cm de diâmetro interno.

Após a eluição da Fração 1 (F1) – correspondente aos hidrocarbonetos alifáticos - com 50mL de n-hexano a Fração 2 (F2) – correspondente aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – é eluída com 100mL de mistura n-hexano:diclorometano (1:1).

A fração F2 foi concentrada novamente sob fluxo de N₂ no equipamento TurboVap a 1 mL e adicionado 25 µL do padrão interno de quantificação de concentração igual a 4 µg mL⁻¹.

6.2.1.3 Quantificação dos HPAs na Fração 2

A metodologia utilizada para a determinação dos HPAs, por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetria de massas seguiu, com algumas modificações, o método EPA-8270D. As condições analíticas utilizadas estão discriminadas na tabela 6.2.1.3. O equipamento foi calibrado utilizando-se nove soluções (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹) contendo os 16 HPAs controlados pelo método (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, dibenzotiofeno, benzo(e)pireno e perileno), e os padrões internos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) em concentração igual a 100 ng mL⁻¹.

Os HPAs alquilados contemplados pelo método são: 1-metil- e 2-metilnaftaleno, C2 a C4-naftalenos, C1 a C3-fluorenos, C1 a C4-fenantrenos, C1 a C3-dibenzotiofenos, C1 e C2-pirenos, C1 e C2-crisenos. Devido à dificuldade de obtenção de padrões de HPAs alquilados, estes foram determinados utilizando-se a curva de calibração do homólogo não alquilado, com a exceção do 1- e 2- metil-naftaleno, os quais foram incluídos nas curvas de calibração, e do C2-naftaleno, que foi quantificado pelo 2,3-dimetilnaftaleno.

As condições instrumentais aplicadas são exibidas na tabela 6.2.1.3 a seguir.

Tabela 6.2.1.3- Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Equipamento	EM - Finnigan modelo Polaris Q GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB-5ms (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 μm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C·min ⁻¹ até 80 °C 6 °C·min ⁻¹ de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL·min ⁻¹
Volume de Injeção	2 μL

O limite de quantificação, para cada composto contemplado pelo método é dado em relação ao volume extraído; sendo assim, para as amostras de água é de 0,17 ng.L⁻¹.

6.2.2 Análise da Biota

6.2.2.1 Índice de Condição

O índice de condição dos mexilhões foi determinado a partir da medição do volume intravalvar e do peso relativo à 5 indivíduos escolhidos aleatoriamente. Esse índice é conhecido também como índice de condição gravimétrico (Manzoni, 2005).

A fórmula para o índice de condição (I.C.) é a seguinte:

$$\text{I.C.} = \frac{\text{peso seco do tecido mole (g)} \times 100}{\text{volume intravalvar (mL)}}$$

O peso dos mexilhões foi determinado pesando-se os mesmos com uma balança Metler AE 2000 e o volume intravalvar através do deslocamento de água

destilada da seguinte forma: primeiramente em uma proveta foi colocada água destilada seguida dos mexilhões com a concha fechada e ainda com o seu tecido mole sendo anotado o volume deslocado; após a remoção desse tecido mole foi repetido a primeira etapa aferindo-se o volume que as conchas abertas deslocaram. Assim, a diferença entre o volume deslocado pelos mexilhões fechados e o volume deslocado apenas pelas conchas resulta no volume intravalvar.

Este índice foi apenas determinado para as amostras superficiais devido à maior disponibilidade de indivíduos passíveis de coleta nessa profundidade.

6.2.2.2 Preparação das amostras

As esponjas tiveram toda a fauna associada removida com a ajuda de pinças. Os espécimes coletados individualmente tiveram os seus volumes aferidos a partir do método do volume deslocado utilizando uma proveta graduada (1L), com água MilliQ.

O tamanho dos mexilhões foi aferido com auxílio de paquímetro. Cada indivíduo foi dissecado com a ajuda de bisturis para a remoção do tecido mole.

Cada amostra foi liofilizada e homogeneizada macerando-as em conjunto de porcelana previamente descontaminados. Apenas os mexilhões foram também homogeneizados com a ajuda de um Ultra Turrax (T-25 Basic, Ika Labortechnik) antes de serem liofilizados.

6.2.2.3 Extração dos HPAs

A extração da biota ocorreu através do sistema Soxhlet adicionando-se 190mL de diclorometano à amostra previamente pesada – cerca de 3g quando havia amostra o suficiente. Foi adicionado 50 µL de padrão sub-rogado (p-terfenil-d₁₄) com concentração de 2 µg mL⁻¹.

6.2.2.4 Teor de Lipídeos

O teor de lipídeos foi determinado através de uma alíquota correspondente a 2% do volume extraído após avolumar o extrato a 10 mL em balão volumétrico, o

que corresponde a 2 mL que é medido e transferido para um vial previamente descontaminado e pesado em balança de precisão (Metler Toledo AT 261 DeltaRange) com a ajuda de uma pipeta automática.

Após sua secagem em estufa a 60°C o vial é pesado após seu resfriamento em dessecador, repetindo-se o processo por, em média, 3 vezes até que o valor pesado possua uma variação de no máximo $\pm 0,00100$ g.

6.2.2.5 *Clean up*

O extrato foi concentrado em Turbo Vap e o *clean up* para a retirada dos lipídeos foi realizado em coluna de vidro (30 cm de comprimento e 2,2 cm de diâmetro interno) previamente descontaminada. Após montada a estrutura da coluna acrescentou-se 20 g de alumina desativada a 2%. Posteriormente, o extrato foi transferido para o topo da coluna cuidadosamente com a ajuda de uma pipeta de Pasteur e eluído com 100 mL de diclorometano, sendo então concentrado novamente no TurboVap.

A fim de se obter um extrato mais limpo no que diz respeito aos lipídeos, todas as amostras passaram por mais um procedimento de *clean up* através da cromatografia de permeação em gel (GPC) após a troca do solvente para acetona/ciclohexano (3:7) com o auxílio de fluxo leve de nitrogênio.

6.2.2.6 Fracionamento

Após a retirada dos lipídeos foi trocado, mais uma vez, o solvente para hexano - também com o auxílio de fluxo leve de nitrogênio. As amostras foram aplicadas em coluna de 30 cm de comprimento com 1,3 cm de diâmetro interno preenchidas primeiramente com 7g de alumina desativada a 2%, 10g de sílica desativada a 5% e 1g de sulfato de sódio descontaminado a fim de obter apenas a fração F2 correspondente aos HPAs.

6.2.2.7 Quantificação dos HPAs na Fração 2

A metodologia utilizada para a determinação dos HPAs na biota é a mesma que foi empregada para a água e que é detalhada na seção 6.2.1.3.

Apenas o limite de quantificação é alterado para $0,83 \text{ ng.g}^{-1}$.

6.3 Análise dos dados

6.3.1 Determinação e Quantificação do Fluoreno

Como foi citado na seção 2.4 a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (*US EPA*) definiu 16 HPAs prioritários no que se refere aqueles com maior potencial carcinogênico, sendo que 9 destes compostos (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[g,h,i]perileno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, fenantreno e pireno) não são considerados poluentes por si só e sim podem aumentar ou inibir a resposta dos outros 7 HPAs carcinogênicos, são eles: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno (USEPA, 2007).

No presente trabalho, o fluoreno que é considerado um dos 16 HPAs prioritários e seus compostos alquilados, não puderam ser determinados e portanto não quantificados. Em mais de 50% das amostras analisadas foi observada a falta de um perfil característico desses compostos impossibilitando sua identificação, e portanto, serão desconsiderados neste estudo e os HPAs prioritários reduzidos a 15 compostos.

Uma das razões para tal acontecimento pode ser atribuída ao teor de lipídeos das amostras analisadas que pode ser acumulado na coluna cromatográfica (comunicação pessoal Dr Arthur de Lemos Scofield). No entanto, estudos específicos devem ser conduzidos a fim de se avaliar o real motivo de tal resultado.

6.3.2 Análise Estatística

A análise de variância unifatorial (ANOVA) foi utilizada para comparar a concentração média dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Σ 15 HPAs e do HPA total) em *Hymeniacidon heliophila* e *Perna perna* entre as diferentes estações amostradas. As premissas da normalidade e homogeneidade das variâncias foram examinadas utilizando os testes Kolmogorov-Smirnov e Barlett, respectivamente. O Teste de Tukey foi usado nas comparações *a posteriori*. O teste não-paramétrico Kruskal Wallis foi empregado no caso de violação das premissas. Todas as análises estatísticas foram realizadas no Programa STATISTIC 6.0 (STATSOFT, 2005) ao nível de 95% de significância.

Dendogramas foram realizados para cada espécie utilizando a distância euclidiana com os dados das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para avaliar os grupos formados. Também foi realizado dendograma usando a distância euclidiana com os dados do somatório dos 15 HPAs e do HPA total, com intuito de verificar se existe similaridade entre os mexilhões e as esponjas em acumular os hidrocarbonetos. Estas análises foram realizadas no Programa PRIMER 5.0 (Clarcke & Warwick, 2001).

A análise de escalonamento multidimensional não-métrico (nMDS) foi aplicada para examinar os padrões de similaridade entre as estações estudadas (Mardia *et al.*, 1979), usando a distancia euclidiana, tendo como atributo a concentração dos HPAs nas esponjas em cada estação amostrada. Este tipo de análise de ordenação representa espacialmente as semelhanças entre indivíduos ou objetos, que são apresentadas como relações geométricas entre pontos em um espaço multidimensional. A Análise de Similaridade (ANOSIM) foi utilizada para testar se havia diferenças significativas entre os grupos formados pelo nMDS (Clarke & Warwick, 2001). Esta análise fornece um valor de *R* para interpretação das similaridades entre os grupos.

7. Resultados e Discussão

7.1 Determinação de HPAs em amostras de água

As concentrações dos 15 HPAs prioritários em amostras de água variaram de 0,01 a 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$, e para o total dos HPAs de 0,02 a 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 7.1). Pode-se observar que Itaipu foi a estação que apresentou as maiores concentrações para os 15 HPAs prioritários e para o total de HPAs: 0,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Não foi possível detectar os analitos com os volumes de água amostrados aos 7m do Pilar 74 e na superfície da Ilha Comprida, A amostra de água da estação Praça XV foi descartada, pois o padrão sub-rogado não foi adicionado corretamente durante a fase de extração, comprometendo, portanto, a qualidade da sua quantificação.

Os dados das concentrações dos 33 HPAs quantificados, a recuperação analítica e os histogramas de cada amostra encontram-se nos anexos de 1.0 a 1.5.

Tabela 7.1. Concentração dos 15 HPAs prioritários e do total de HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água coletadas na superfície e na profundidade de 7m nas estações da Baía de Guanabara e Arquipélago das Cagarras.

Estações de Coleta		Σ 15 HPA	Σ HPA _T
Baía de Guanabara			
Pilar 74	Superfície	0,01	0,02
	Superfície	0,01	0,10
Pilar 77	Fundo	0,02	0,04
	Superfície	0,01	0,02
Pilar 92	Fundo	0,01	0,02
Quadrado da Urca	Superfície	0,01	0,05
Marina da Glória	Superfície	0,01	0,02
Itaipu	Superfície	0,08	0,11
Arquipélago das Cagarras			
	Superfície	0,01	0,02
Ilha Cagarra	Fundo	0,01	0,02
Ilha Comprida	Fundo	0,01	0,02
	Superfície	0,01	0,02
Ilha de Palmas	Fundo	0,01	0,02

A fim de se comparar as amostras das estações da Baía de Guanabara e do Arquipélago das Cagarras foi aplicando o teste de Kruskal-Wallis para distribuição não normal dos dados. Foi verificado que não há diferença significativa ($p < 0,05$) entre as áreas de estudo para os 15 HPAs prioritários ou para o total de HPAs (figura 7.1).

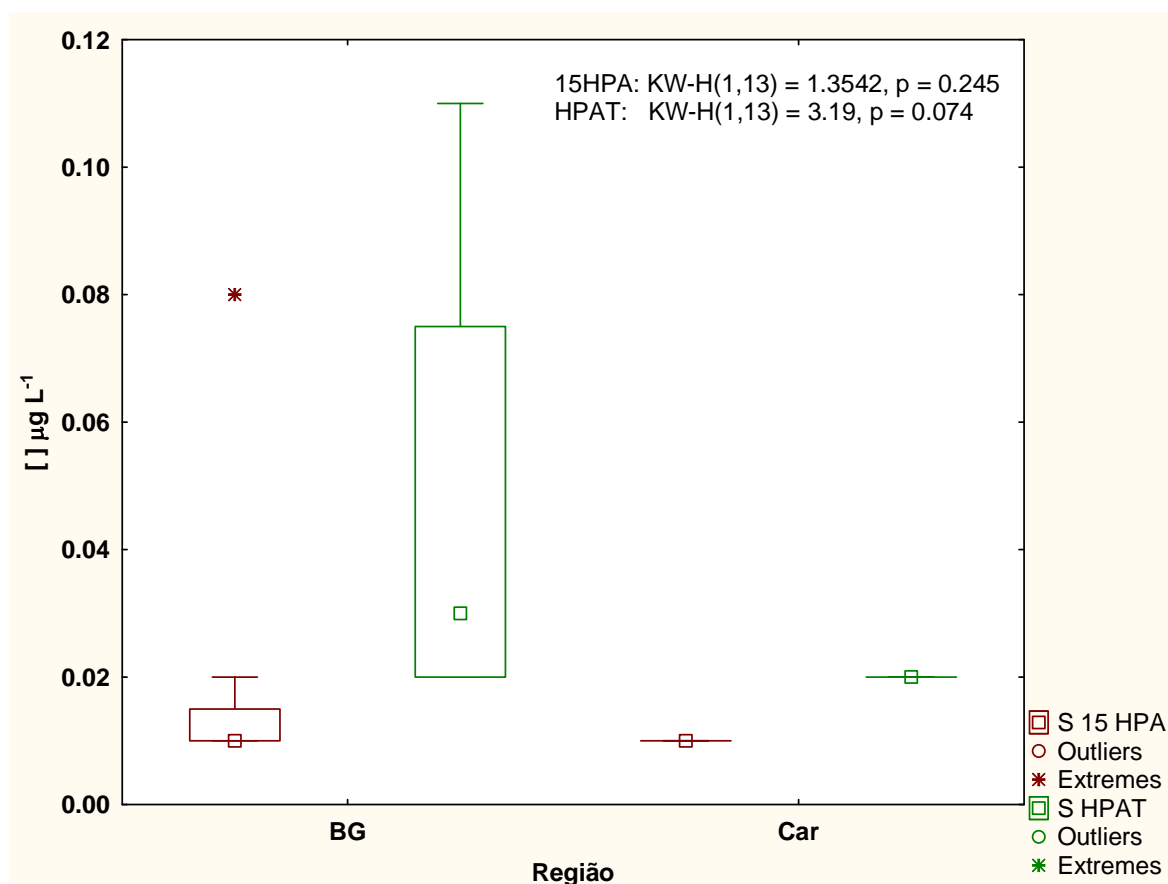


Figura 7.1. *box-plot* para região da Baía de Guanabara (BG) e Arquipélago das Cagarras (Car).

A ausência de uma diferença significativa entre as duas áreas de estudo, uma considerada como poluída – Baía de Guanabara – e a outra, a princípio, como não poluída – Arquipélago das Cagarras – pode estar associada ao esgoto liberado pelo Emissário Submarino de Ipanema. Este emissário dista a apenas 1,5 km a oeste do arquipélago, podendo, assim, ser uma fonte de contaminação da área. No entanto, o período de amostragem, que ocorreu durante os meses de agosto e setembro, corresponde ao período do ano em que ocorre a quebra da estratificação

da coluna d'água, devido à ausência do fenômeno da ressurgência e à condições de frequentes chegadas de frentes frias (Wagener *et al.*, 1992).

Portanto, o fundeio e os tráfegos intensos de navios e embarcações turísticas de pequeno e médio porte na área do Arquipélago podem desempenhar um papel expressivo na presença de HPAs na região do Arquipélago das Cagarras.

Comparando os dados obtidos, no presente estudo, das amostras de água coletadas próximas à superfície das estações da Baía de Guanabara com os resultados apresentados por Hamacher (1996), Azevedo (1998) e Silva *et al.* (2007) (Tabela 7.2), pode-se observar que houve uma diminuição nos valores das concentrações de HPAs nos trabalhos realizados nos últimos cinco anos, o quê poderia ser um indicativo de melhora na qualidade da água na região. Deve-se lembrar, no entanto, que as concentrações de contaminantes nas águas são muito variáveis no tempo e espaço. Apesar de encontrarmos menores valores para HPAs quando comparado aos resultados dos trabalhos realizados anteriormente, não é possível afirmar que as águas da Baía de Guanabara encontram-se mais limpas nos dias atuais. As estações de coleta do presente estudo encontram-se na porção da baía em que ocorre uma maior renovação de suas águas, ao contrário dos pontos escolhidos pelos outros autores. Além disso, os HPAs quantificados nos outros trabalhos não são os mesmos dos analisados no presente estudo (Silva *et al.*, 2007). Segundo Bihari *et al.* (2007), a concentração de HPAs na água do mar varia

Tabela 7.2. Comparação nas concentrações de HPAs encontradas na água amostrada no presente estudo com diferentes locais do mundo.

Área de Estudo	Faixa de concentração de HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Autores
Arquipélago das Cagarras	0,01 – 0,02	Presente estudo
Baía de Guanabara	0,02 – 0,11	Presente estudo
Baía de Guanabara	0,93 - 2,97	Hamacher, 1996
Baía de Guanabara	0,12 - 1,75	Azevedo, 1998
Baía de Guanabara	0,08 – 1,59	Silva <i>et al.</i> , 2007
Costa da Grécia	0,10 – 0,46	Valavanidis <i>et al.</i> , 2008
Costa do Reino Unido	0,2 – 10,7	Law <i>et al.</i> , 1997
Mar Adriático	0,20 – 0,31	Bihary <i>et al.</i> , 2007

muito e depende de fatores como proximidade da fonte poluidora, tipo de fonte e da estação do ano.

Apesar de ainda não ter um consenso mundial no que diz respeito aos níveis máximos de HPAs permitidos nas diversas matrizes em que esses compostos se fazem presentes, a regulamentação brasileira (CONAMA, Lei 357/2005), estipula um limite máximo aceito para a presença do benzo(a)pireno em água salina classe 1 de $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$. Este limite pode ser considerado restrito quando comparamos aos limites estipulados pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (*US EPA*) que define para o mesmo composto uma concentração 10 vezes maior que a regulamentação brasileira ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como a Organização Mundial da Saúde (*WHO*) que estipula um limite de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$. O Conselho Nacional de Saúde Australiano (*Australian NHMRC*) e a União Européia definem uma concentração máxima permitida de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ (FAO, 2011). A estação com a maior concentração para o benzo(a)pireno foi Itaipu com, a metade do valor permitido pela regulamentação brasileira ($0,009 \mu\text{g L}^{-1}$) e dentro do limite estipulado pelos órgãos internacionais.

Em relação às amostras coletadas na superfície, Itaipu juntamente com o Pilar 77 e o Quadrado da Urca, foi a estação com maior concentração para o somatório

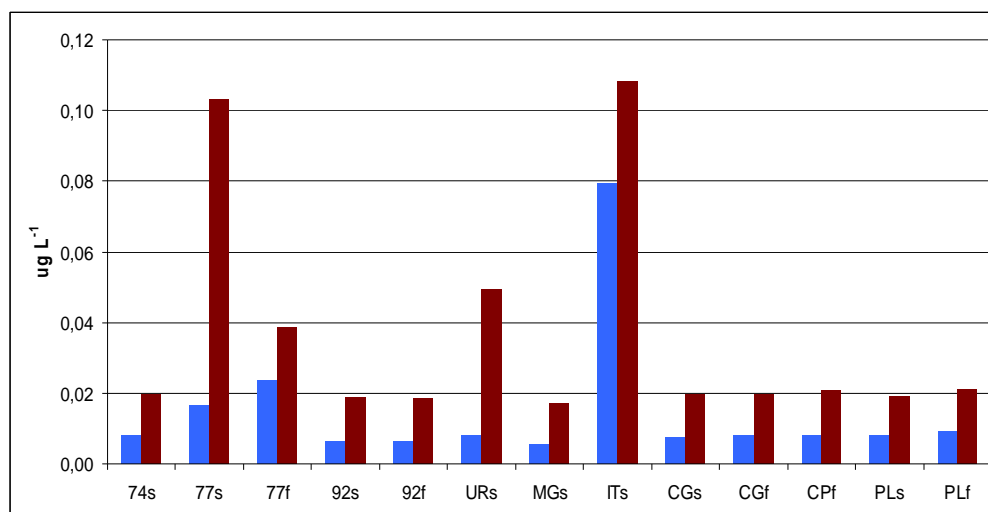


Figura 7.2. Concentração dos 15 HPAs prioritários (barra azul) e total de HPAs (barra vermelha) em cada estação amostrada. 74: Pilar 74; 77 Pilar 77; 92: Pilar 92; UR: Quadrado da Urca; MG: Marina da Glória; IT (Itaipu); CG: Cagarras; PL: Palmas; CP: Comprida. O sobrescrito 's' refere-se às amostras coletadas na superfície e 'f' no fundo.

do total de HPAs. Itaipu apresentou também uma maior concentração para o somatório dos 15 HPAs prioritários quando comparada as demais estações (Figura 7.2). A razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ foi maior em Itaipu (73%), seguida pelo Quadrado da Urca (20%) e Pilar 77 (14%) (Figura 7.2). Segundo Irwin *et al.* (1997) quanto maior for essa razão, maior é a proporção dos hidrocarbonetos aromáticos compostos por 5 e 6 anéis que caracterizam uma fonte pirogênica.

Por se localizar abaixo da Ponte Rio-Niterói, que possui intenso tráfego de veículos, esperávamos encontrar uma maior concentração dos compostos pirolíticos na estação Pilar 77. Porém, como a determinação e a quantificação de amostras de água para HPAs representam apenas o instante em que a mesma é coletada, podemos considerar outra fonte de contaminação na água, que contribua para a presença de resíduos de óleo nesta estação. A Baía de Guanabara apresenta um intenso tráfego de embarcações e eventuais liberações de óleo podem ser observados nesta área. A Figura 7.3 mostra a maior concentração de HPAs de menor massa molecular, principais compostos que caracterizam uma contaminação por óleo no Pilar 77.

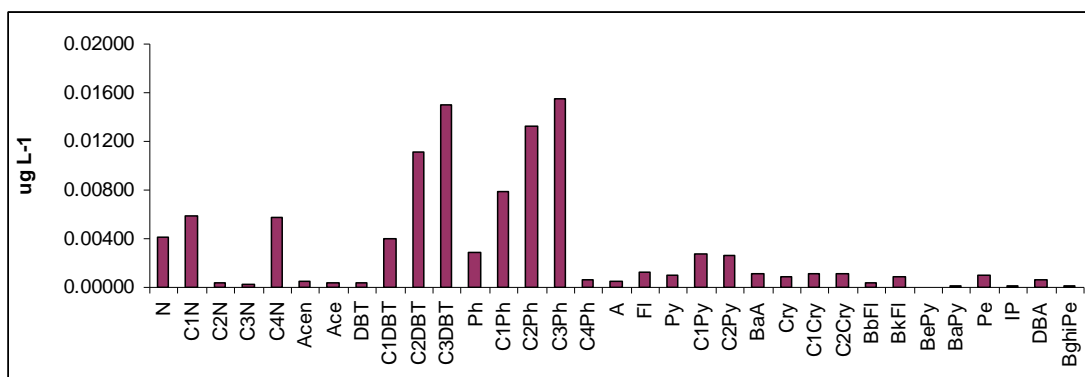


Figura 7.3. Histograma da amostra de água coletada na superfície da estação Pilar 77.

A estação do Quadrado da Urca possui suas águas confinadas e ali embarcações de médio porte que, eventualmente, recebem manutenção. A limpeza dos tanques dessas embarcações e as possíveis fontes de escoamento urbano podem estar contribuindo para uma maior concentração de HPAs petrogênicos como indicado pela razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ igual a 20% e pela tipologia dos HPAs observada na Figura 7.4.

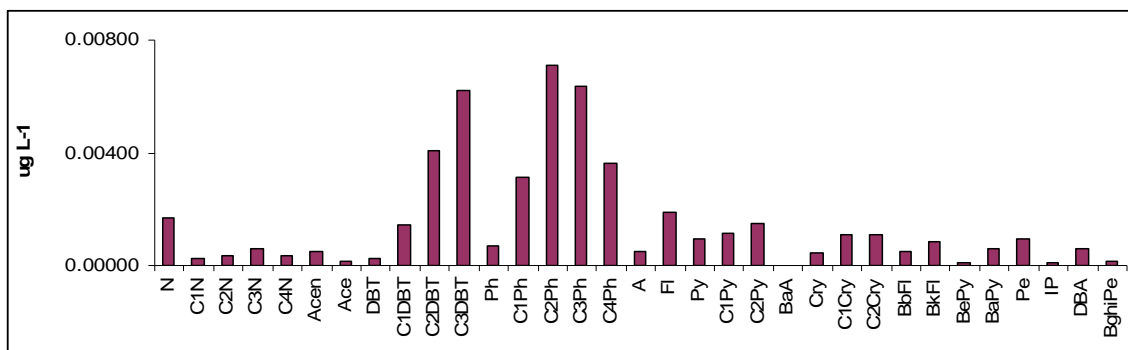


Figura 7.4. Histograma da amostra de água coletada na superfície da estação Quadrado da Urca.

Apesar de estar localizada na área externa da Baía de Guanabara, Itaipu apresentou um valor elevado para razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ (73%). Essa região não apresenta intenso tráfego de embarcações quando comparado às estações da baía e, a princípio, foi considerada como área controle para o presente estudo. A presença de compostos pirogênicos (Figura 7.5) pode ser devido à deposição atmosférica uma vez que esta pode ser considerada uma via de entrada de HPAs oriundos de regiões urbanas (Behymer & Hites, 1988; Baker *et al.*, 1991; Lipiatou *et al.*, 1997; Neff, 2001; Srogi, 2007; Cavalcante *et al.*, 2008; Boitsov *et al.*, 2009). Outra hipótese seria uma possível contaminação da área ocasionada pelo descarte, nas proximidades de Itaipu, de parte dos 3,9 milhões metros cúbicos de sedimentos dragados do Porto do Rio de Janeiro (http://www.portosrio.gov.br/downloads/noticias/2011/Dragagem_2.pdf). Este porto está localizado em uma área intensamente poluída como foi observado por Hamacher (1996), que reporta a maior concentração de HPAs na água para a estação próxima do Porto do Rio de Janeiro. Conforme trabalho de Wagener *et al* submetido à publicação recentemente (comunicação privada), os sedimentos do porto são os mais contaminados por HPAs dentre mais de 30 estações estudadas na baía. Há grande concentração de HPAs pirolíticos, mas os petrogênicos também aparecem com valores elevados.

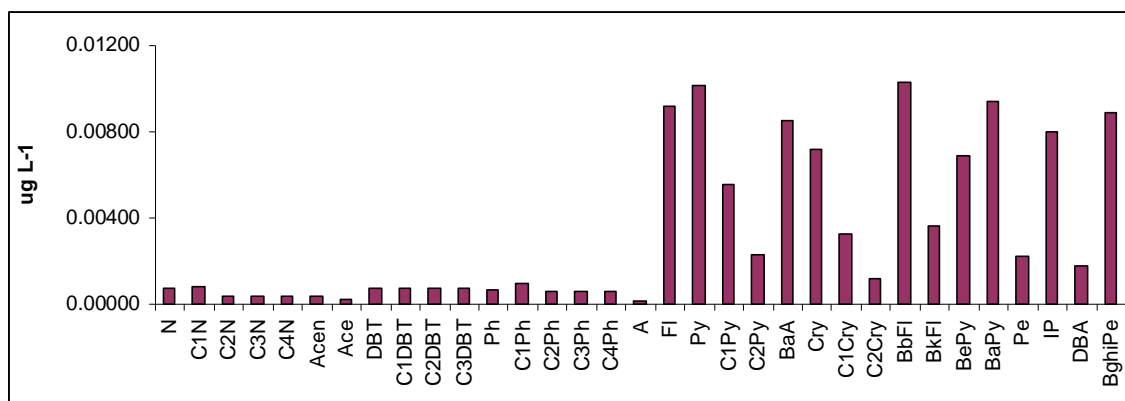


Figura 7.5. Histograma para a amostra de água coletada na superfície da estação Itaipu.

Em relação às amostras de água coletadas na profundidade de 7m, o Pilar 77 apresentou uma alta concentração em relação as outras estações amostradas (Figura 7.6).

Aplicando mais uma vez a razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ para essas estações verificamos que para o Pilar 77, a amostra de fundo possui um padrão inverso à água coletada na superfície. A razão igual a 59% agora indica uma contaminação mais relevante de origem pirolítica, como podemos ver no histograma apresentado na Figura 7.6, onde há maior presença dos HPAs de maior peso molecular. Como as amostras de água não foram filtradas, a análise dos HPAs foi processada tanto para a fração dissolvida quanto para a particulada. A fração mais pesada dos compostos analisados advém, principalmente, da combustão incompleta e é emitida já na forma de partícula micrométrica (fuligem ou cinzas) (Rehwagen *et al.*, 2005; Neff, 2001). As partículas se depositam sobre as águas, sofrem um processo de aglomeração com outras partículas presentes no sistema, crescem a tamanhos suficientes para deposição por atração gravitacional, podendo-as, ainda, sofrer ressuspensão (Witt, 1995; Valavanidis *et al.*, 2008). O óleo tende a permanecer na superfície em função da sua menor densidade quando comparada ao da água do mar. Assim, é possível que o óleo seja adsorvido e removido para o fundo com as partículas em suspensão. Porém, muitos fatores influenciam neste processo, já que a fração sedimentada no sistema depende da velocidade de troca das águas em comparação à velocidade de adsorção, aglomeração e sedimentação. Assim, é possível que a amostra de água coletada no fundo apresentasse quantidade mais abundante de material particulado rico em HPAs pirolíticos.

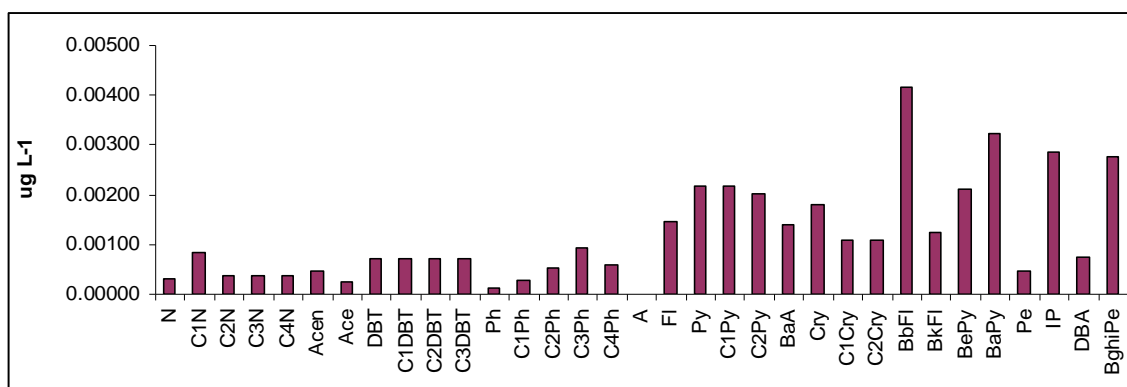


Figura 7.6. Histograma para a amostra de água coletada na profundidade de 7m na estação Pilar 77.

Diversas razões diagnósticas são calculadas utilizando os diferentes composto de HPAs, com o intuito de facilitar a compreensão sobre a origem das fontes (Yunker *et al.*, 2002; Oros *et al.*, 2007). Nas Figura 7.8 e 7.9 abaixo estão representados os gráficos cruzados de razões. No primeiro verifica-se que na maioria das amostras há HPA de fonte petrogênica e de fonte pirogênica, seja esta combustão incompleta de combustível fóssil ou biomassa. Nota-se um agrupamento das amostras coletadas na superfície no quadrante que representa fonte petrogênica/mistura de fontes.

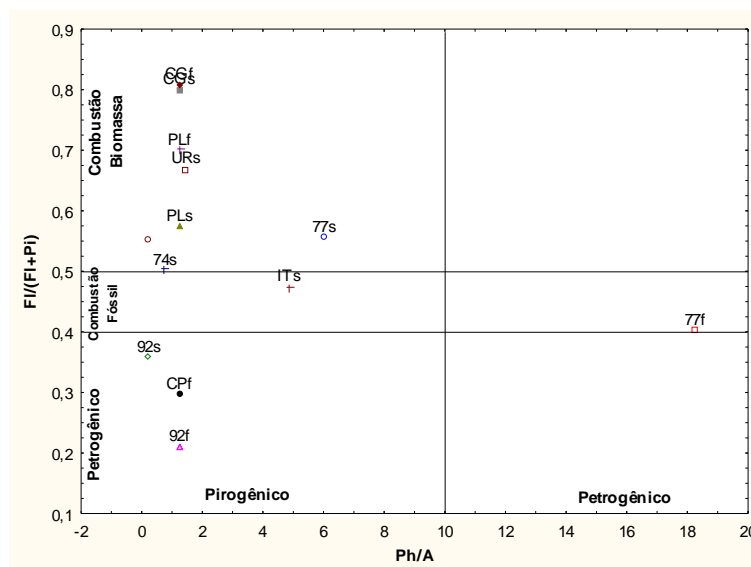


Figura 7.7: Combinação das razões diagnósticas Ph/A vs FI/(FI+Py).

Na Figura 7.9 aparece a razão entre $(BbFl + B_{j,k}Fl)$ versus estes compostos adicionados ao BeP. Esta razão é considerada adequada como indicadora de fontes de combustão incompleta. Pelos resultados, todos acima de 0,7, todas as amostras contêm HPAs proveniente de combustão de biomassa e não aparece a indicação de combustão fóssil, muito abundante na bacia da Baías de Guanabara. Estes resultados evidenciam a dificuldade de identificação de fontes quando se utiliza essas razões, já que o histórico atual da região não coaduna com uma predominância de resíduos de combustão de biomassa.

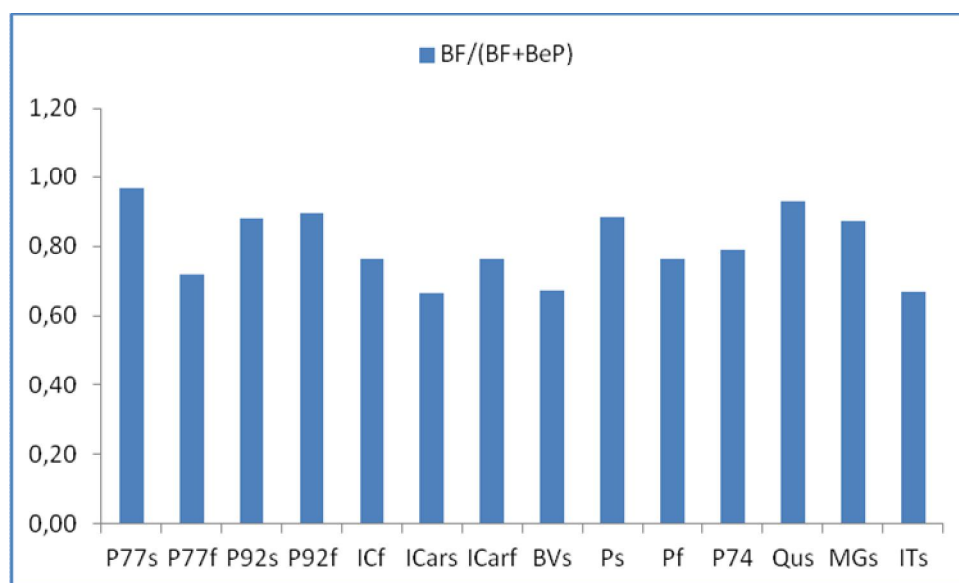


Figura 7.8. Resultados para a razão diagnóstica $BF/(BF+BeP)$.

7.2 Determinação de HPAs em mexilhão *Perna perna*

Algumas amostras foram perdidas durante o seu processamento. Com isso, foram analisadas seis amostras compostas de *P. perna* na Praça XV e Quadrado da Urca ($n=10$ em cada *pool*), quatro amostras para Marina da Glória e cinco para Itaipu.

Para fins de aplicação de testes estatísticos, foi realizada a média das amostras compostas coletadas nas ilhas do Arquipélago das Cagarras e nos pilares da Ponte Rio-Niterói, totalizando uma triplicata por área.

Nos anexos 3.1 a 3.15 encontram-se as concentrações de cada HPA determinado, sua recuperação analítica e histogramas, assim como o teor de

lipídeos e os tamanhos mínimo, máximo e médio dos mexilhões incluídos em cada *pool*.

7.2.1 Concentração de HPAs em *Perna perna*

A figura 7.2.1 mostra a mediana da concentração dos 15 HPAs prioritários e a mediana da concentração do total de HPAs para os *pools* amostrados nas estações da Baía de Guanabara.

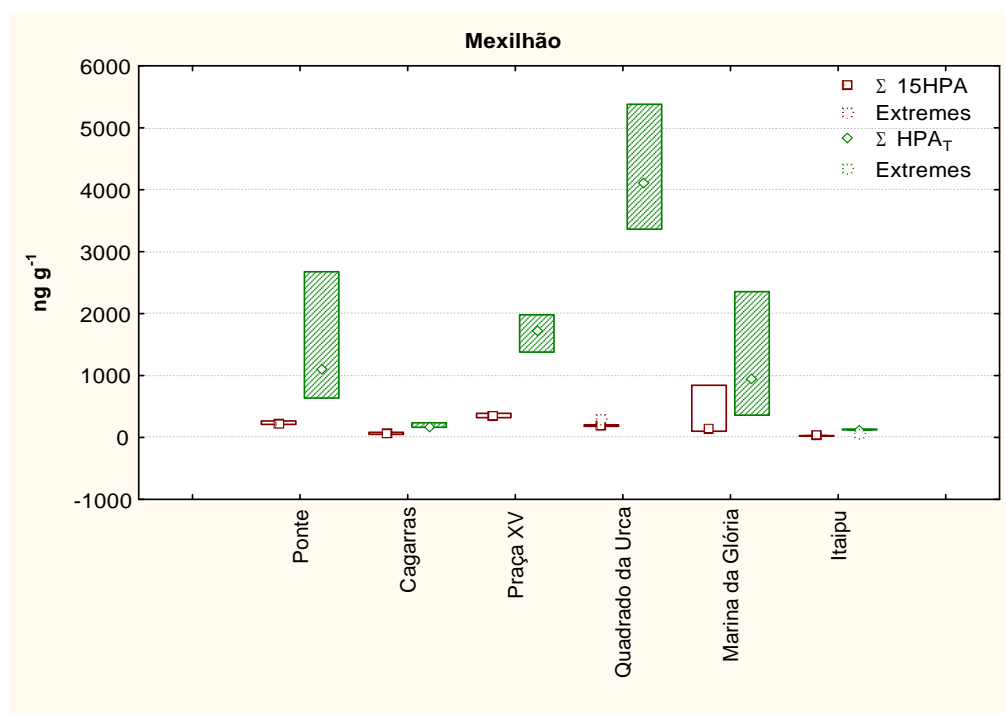


Figura 7.2.1: Mediana da concentração dos 15 HPAs prioritários e do total de HPAs quantificados nos tecidos dos mexilhões coletados nas diferentes estações.

Como pode ser observada, a variação da concentração representada pelas barras, foi comparativamente alta para as estações Quadrado da Urca e Marina da Glória em relação às outras estações.

As menores concentrações médias para HPAs totais em mexilhões foram encontradas nas estações de Itaipu (74,09 ng g⁻¹) e Arquipélago das Cagarras (168,01 ng g⁻¹), enquanto que a maior concentração média foi observada no Quadrado da Urca (3344,96 ng g⁻¹). As concentrações dos 15 HPAs prioritários

variaram de 19,36 ng g⁻¹ (Itaipu) a 281,82 ng g⁻¹ (Praça XV) (Figura 7.2.1 e Tabela 7.2.2).

Tabela 7.2.1. Concentrações dos 15 HPAs prioritários (Σ 15 HPA) e HPAs totais (Σ HPA_T) em mexilhões das diferentes estações amostradas. Os dados encontram-se expressos em ng g⁻¹.

Praça XV	Pool						Mediana
	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	367,21	426,07	319,61	356,06	389,07	281,82	361,635
Σ HPA _T	1781,66	1980,56	1673,62	1378,55	2142,96	1143,96	1727,64
Quadrado da Urca	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	201,41	179,84	191,48	181,99	285,94	205,77	196,445
Σ HPA _T	3935,71	3344,96	5380,98	3366,04	7326,50	4296,53	4116,12
Marina da Glória	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	187,24	1499,95	111,38	90,14	-	-	149,31
Σ HPA _T	1489,95	3219,17	323,00	404,05	-	-	947
Itaipu	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	30,32	19,36	41,56	30,09	22,67	-	30,09
Σ HPA _T	139,79	74,09	126,57	144,62	127,35	-	127,35
Ponte	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	266,31	216,11	211,93	-	-	-	216,11
Σ HPA _T	1110,36	639,49	2676,99	-	-	-	1110,36
Cagarras	1	2	3	4	5	6	
Σ 15 HPA	83,75	61,42	51,88	-	-	-	61,42
Σ HPA _T	240,52	176,04	168,01	-	-	-	176,04

7.2.2 Teor de Lipídeo e Índice de Condição

Não houve uma correlação significativa dos 15 HPAs prioritários e dos HPAs totais (Spearman; $p > 0,05$) em relação ao teor de lipídeos ($r = -0,15$ e $r = 0,22$, respectivamente) e em relação ao tamanho dos mexilhões ($r = 0,04$ e $r = -0,20$, respectivamente).

A ausência de uma correlação significativa também foi verificada entre o teor de lipídeos e o tamanhos dos mexilhões (Spearman; $r = -0,36$; $p > 0,05$).

O índice de condição (IC) foi calculado apenas para os animais coletados na região de entremarés nas seguintes estações: Ilha Comprida (IC=12), Ilha Cagarra (IC=19), Ilha de Palmas (IC=10), Pilar 92 (IC= 21), Pilar 77 (IC=19), Itaipu (IC=16), Praça XV (IC=9) e Marina da Glória (IC=13). Segundo Manzoni (2005) este índice é empregado comumente em áreas de cultivo de mexilhões, sendo o valor ideal para o seu comércio variando entre um mínimo de 6,35 e um máximo de 2,48 quando há uma maior quantidade de tecido mole para o consumo.

Este índice encontra-se intimamente ligado à quantidade de gametas e ao material de reserva desses animais alcançando o seu mínimo no início da primavera quando recomeça o ciclo reprodutivo dos mexilhões (Aguirre, 1979 *apud* Ruiz *et al.*, 2011; Suárez *et al.*, 2005).

Não foi encontrada uma correlação significativa (Spearman; $p > 0,05$) entre o índice de condição e a concentração dos 15 HPAs prioritários ($r = 0,07$) e o total de HPAs ($r = 0,17$) em *P. perna*.

Assim como no presente estudo, Devier *et al.* (2005), Francioni *et al.* (2007a) e Ruiz *et al.* (2011) não encontraram correlação significativa entre a concentração de HPAs encontradas em mexilhões e os seus estágios reprodutivos ou teor de lipídeos. Ruiz *et al.* (2011) sugerem que as condições ambientais em que os organismos coletados encontram-se podem mudar de forma brusca, o que afeta diretamente o seu estágio reprodutivo e consequentemente os níveis de HPAs em seus tecidos.

7.2.3 Análise Estatística

O teste de Kruskal-Wallis revelou que a concentração dos 15 HPAs prioritários apenas nos mexilhões de Itaipu difere significativamente da concentração dos animais coletados na Praça XV ($p < 0,05$). Em relação as demais estações, as concentrações dos 15 HPAs prioritários não diferiram significativamente entre si (Kruskal-Wallis; $p > 0,05$).

As concentrações do total de HPAs dos mexilhões do Arquipélago das Cagarras e Itaipu diferiram significativamente do Quadrado da Urca (Kruskal-Wallis; $p < 0,05$). Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações do total HPAs nas demais estações (Kruskal-Wallis; $p > 0,05$).

7.2.4 Níveis e Tipologia dos HPAs em Mexilhões

Apesar de ser considerada uma área de contaminação moderada em relação aos mexilhões (Francioni *et al.*, 2007b), a Baía de Guanabara apresentou concentrações inferiores no presente estudo (90,14 – 1.499,95 ng g⁻¹) quando comparada a outras áreas que sofrem intenso impacto das atividades humanas, como a Baía de Arcachon na França e a costa de Hong Kong (Fung *et al.*, 2003; Devier *et al.*, 2005) (Tabela 7.2.2).

Tabela 7.2.2. Comparação da concentração dos 16 HPAs prioritários (ng.g⁻¹), em peso seco, nos mexilhões examinados na cidade do Rio de Janeiro (presente estudo) com diversas áreas no mundo.

Área de Estudo	Σ 16 HPAs (ng.g ⁻¹) p.s.	Autores
Baía de Guanabara	19,36 – 1.499,95 *	Presente estudo
Arquipélago das Cagarras	51,88 – 83,75 *	Presente estudo
Costa da Espanha (estuário) – Oceano Atlântico	909,24 – 1.052,62	Tajes <i>et al.</i> , 2009
Reino Unido	57 -6.450 **	Law <i>et al.</i> , 2002
Baía de Arcachon – França	37 – 1.923	Devier <i>et al.</i> , 2005
Costa da Grécia	219 – 2.396	Valavadinis <i>et al.</i> , 2008
Hong Kong	305,8 – 2.284,2 ***	Fung <i>et al.</i> , 2003

*não inclui o fluoreno

**concentração expressa em relação ao peso úmido

***não inclui benzo(a)antraceno e dibenzo(a,h)antraceno

Pesquisas pretéritas realizadas na Baía de Guanabara, que visaram avaliar a concentração de HPAs em mexilhões *Perna perna*, também observaram uma maior contaminação nos mexilhões da Marina da Glória e da Ponte Rio-Niterói, corroborando com os dados encontrados no presente estudo. Assim como também foi verificada a menor concentração de HPAs para a estação de Itaipu e Arquipélago das Cagarras, ressaltando suas características de áreas não poluídas (Tabela 7.2.3).

Tabela 7.2.3: Comparação para os níveis de HPAs (ng.g^{-1}) encontrados para o presente estudo e estudos pretéritos na Baía de Guanabara.

Estação	Azevedo (1996)	Francioni <i>et al.</i> (2001, 2007a)		Francioni <i>et al.</i> (2007b)		Presente Estudo	
	Σ 16 HPA	Σ 16 HPA	Σ HPA _T	Σ 16 HPA	Σ HPA _T	Σ 15 HPA	Σ HPA _T
Itacoatiara	-	25	91	-	-	-	-
Itaipu	-	103	275	31,7	106,5	28,80	122,48
Adão e Eva	-	152	4463	-	-	-	-
Forte de Santa Cruz	-	174 (Out 02)	786 (Out 02)	-	-	-	-
		33 (Jul 03)	271 (Jul 03)				
		58 (Jul 04)	764 (Jul 04)				
Jurujuba	281	-	-	-	-	-	-
Boa Viagem	173	100	956	-	-	-	-
Parcel dos Burros	-	74	368	-	-	-	-
Marina da Glória	432	181 (Jun 99)	1280 (Jun 99)	-	-	472,18	1359,04
		120 (Set 01)	2487 (Set 01)				
		273 (Out 02)	2652 (Out 02)				
		56 (Jul 03)	780 (Jul 03)				
		105 (Jul 04)	1009 (Jul 04)				
Quadrado da Urca	-	-	-	-	-	207,74	4608,45
Paia Vermelha	-	91 (Jun 99)	414 (Jun 99)	-	-	-	-
Ilha dos Veados	-	12 (Set 01)	281 (Set 01)	-	-	-	-
		53 (Out 02)	143 (Out 02)				
		28 (Jul 03)	118 (Jul 03)				
		9 (Jul 04)	60 (Jul 04)				
Ponte Rio-Niterói	212* 317**	77 (Jun 99)	525 (Jun 99)	57,4	354	266,31 (74s)	1110,36 (74s)
		57 (Out 99)	354 (Out 99)			216,11 (77s)	639,49 (77s)
		156 (Set 01)	6271 (Set 01)			211,93 (92s)	2676,99 (92s)
		102 (Out 02)	820 (Out 02)				
		55 (Jul 03)	345 (Jul 03)				
Praça XV	-	-	-	-	-	356,64	1683,55

* Coleta próxima ao Porto do Rio de Janeiro

** coleta próximo de Niterói.

As concentrações encontradas para a estação Marina da Glória podem ser atribuídas à proximidade de determinadas fontes de HPAs, como o intenso tráfego

de embarcações, escoamento urbano e eventuais vazamentos de combustível, como já havia sido observado por Francioni (2001 e 2007a).

Dentro deste mesmo panorama, podemos incluir o Quadrado da Urca, que além de apresentar as mesmas fontes potenciais de HPAs que a Marina da Glória, possui um maior confinamento de suas águas dificultando a dispersão dos contaminantes que ali chegam.

Os histogramas referentes à estação Quadrado da Urca (anexo 3.3.2) mostram a predominância do dibenzotiofeno (31%) e fenantreno (52%), bem como seus respectivos homólogos alquilados nos tecidos dos mexilhões. Tais compostos são originários de fontes petrogênicas refletindo, portanto, as fontes poluidoras caracterizadas acima.

Para a estação Marina da Glória ainda podemos observar o mesmo perfil de HPAs que o Quadrado da Urca, com a predominância de compostos petrogênicos. Porém, a presença de compostos com 5-6 anéis aromáticos – benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(e)pireno, perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno - foi acentuada em apenas um dos *pools* de mexilhão (*Pool 2*), correspondendo a 60% dos HPAs totais nesta amostra. Esses compostos correspondem a apenas 3% do total de HPAs nas outras três amostras compostas analisadas.

A estação Praça XV - localizada próxima a uma via de acesso que liga o centro da cidade do Rio de Janeiro à Zona Sul, estando, portanto, sujeita à poluição por compostos oriundos da queima de combustível fóssil - possui 7% do total de HPAs referente aos compostos de 5-6 anéis aromáticos. Em Itaipu, essa fração corresponde a 6% dos HPAs totais, podendo este perfil decorrer de queimadas da vegetação local que ocorrem nesta região (Francioni, 2001).

Apesar de apresentar compostos de origem pirolítica em maior quantidade quando comparada as outras estações, a estação Praça XV apresentou altas concentrações para os dibenzotiofenos e fenantrenos, sendo esses compostos responsáveis por 56% do total de HPAs e característicos de contaminação petrogênica (Neff, 2002). Essa contaminação pode estar intimamente ligada à região de coleta dos mexilhões próxima à saída de efluentes que recolhem o escoamento da região central da cidade que possui inúmeros postos de gasolina, além de intenso tráfego automobilístico e um terminal de barcas.

Em relação aos mexilhões coletados nos pilares da Ponte Rio-Niterói, os mesmos apresentaram concentrações elevadas para os dibenzotiofenos em relação ao restante dos compostos analisados (anexo 3). Somente a amostra do Pilar 77 apresentou maiores concentrações para os HPAs com 4 anéis aromáticos: fluoranteno, criseno e seus alquilados, bem como o benzo(a)antraceno. Tais hidrocarbonetos são oriundos da combustão de matéria orgânica possivelmente proveniente do intenso tráfego de automóveis e das embarcações que ocorre próximo à Ponte Rio-Niterói.

A figura 7.2.2 mostra a predominância dos compostos leves (porcentagem gerada a partir do somatório do naftaleno, dibenzotiofeno e fenantreno e seus alquilados) em relação aos compostos pesados (porcentagem gerada a partir do somatório do benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, pireno, benzo(e)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno). Marina da Glória apresentou uma maior concentração dos HPAs de maior massa molecular devido à contribuição de apenas um *pool*, como já dito anteriormente.

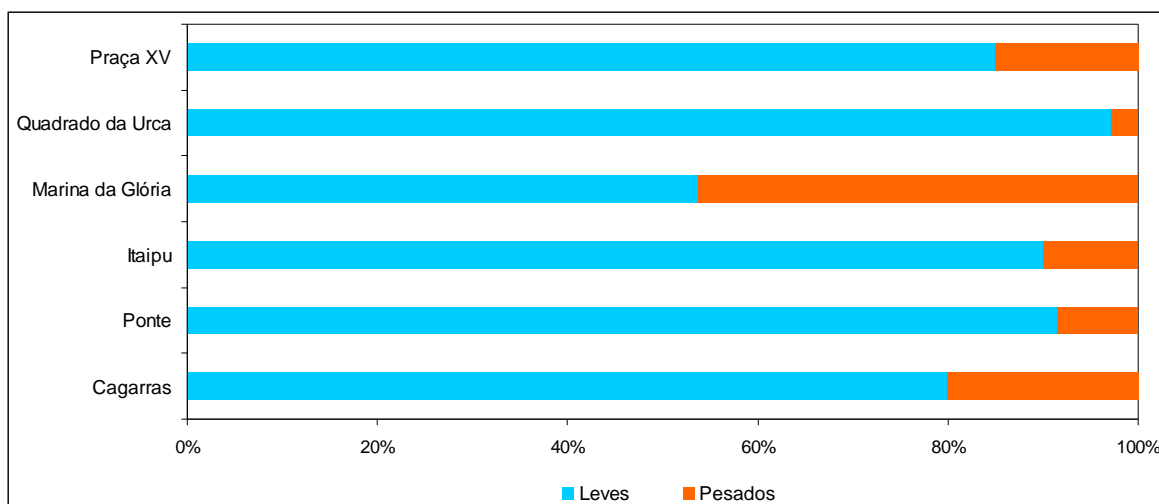


Figura 7.2.2. Contribuição relativa (%) dos compostos de HPAs leves e pesados para cada estação de coleta.

O Arquipélago das Cagarras apresentou uma baixa concentração tanto para os 15 HPAs prioritários quanto para o total de HPAs, assemelhando-se à estação de Itaipu. No entanto, observa-se uma maior concentração de compostos com 5-6 anéis aromáticos, o quê indica a presença de fontes pirogênicas. Apesar de não possuir um tráfego intenso de embarcações como na Baía de Guanabara, o

arquipélago não se encontra livre desse tipo de fonte de hidrocarbonetos. A região é frequentada diariamente por barcos de empresas de turismo e mergulho, assim como por inúmeras embarcações destinadas a pesca artesanal. Ultimamente também podem ser observados dezenas de navios cargueiros fundeados e/ou navegando nas proximidades do Arquipélago das Cagarras. A presença da série completa dos dibenzotiofenos indica uma possível contaminação derivada de diesel.

7.2.5 Análises Multivariadas

Quando aplicado o escalonamento multidimensional não métrico (n-MDS) (Figura 7.2.3), usando a distância euclidiana dos dados de concentração média dos HPAs de cada amostra, não foi possível observar uma separação entre as estações de acordo com a sua qualidade ambiental. No entanto, observa-se um agrupamento dos *pools* analisados, principalmente para a estação de Itaipu indicando a similaridade entre as amostras analisadas.

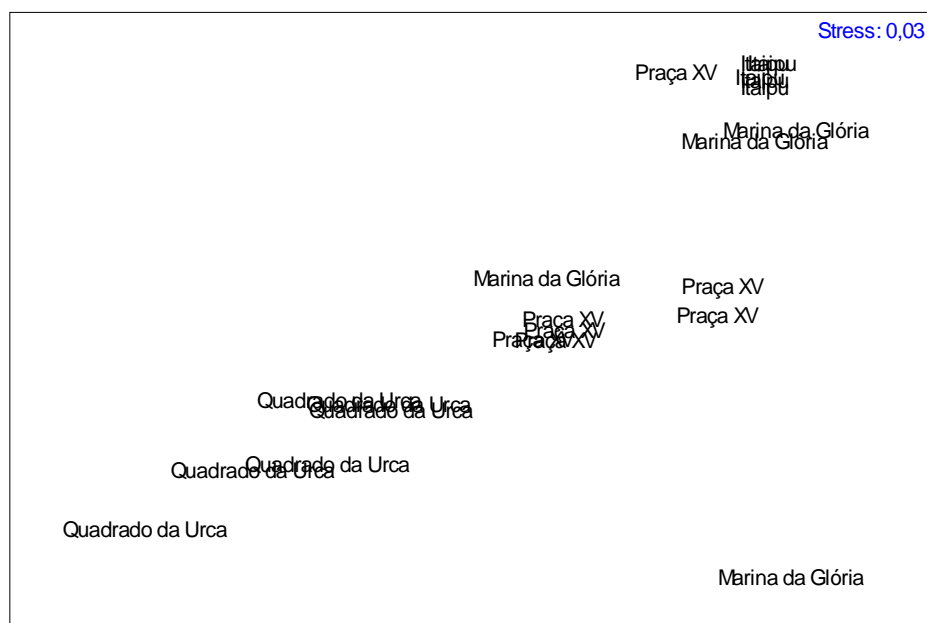


Figura 7.2.3. Escalonamento multidimensional não métrico (n-MDS) usando a distância euclidiana com os dados das concentrações dos HPAs em mexilhões de cada estação.

A partir da análise de Cluster (Figura 7.2.4), usando a distância euclidiana dos dados de concentração média dos HPAs de cada amostra, percebe-se a formação de dois grandes grupos: o primeiro foi formado pelos organismos coletados na estação Quadrado da Urca que apresentou maior contaminação por HPAs, enquanto o segundo grupo foi composto pelas demais estações. Dentro do segundo cluster formado, as amostras coletadas em Itaipu apresentaram uma maior similaridade quanto a concentração de HPAs (Figura 7.2.4).

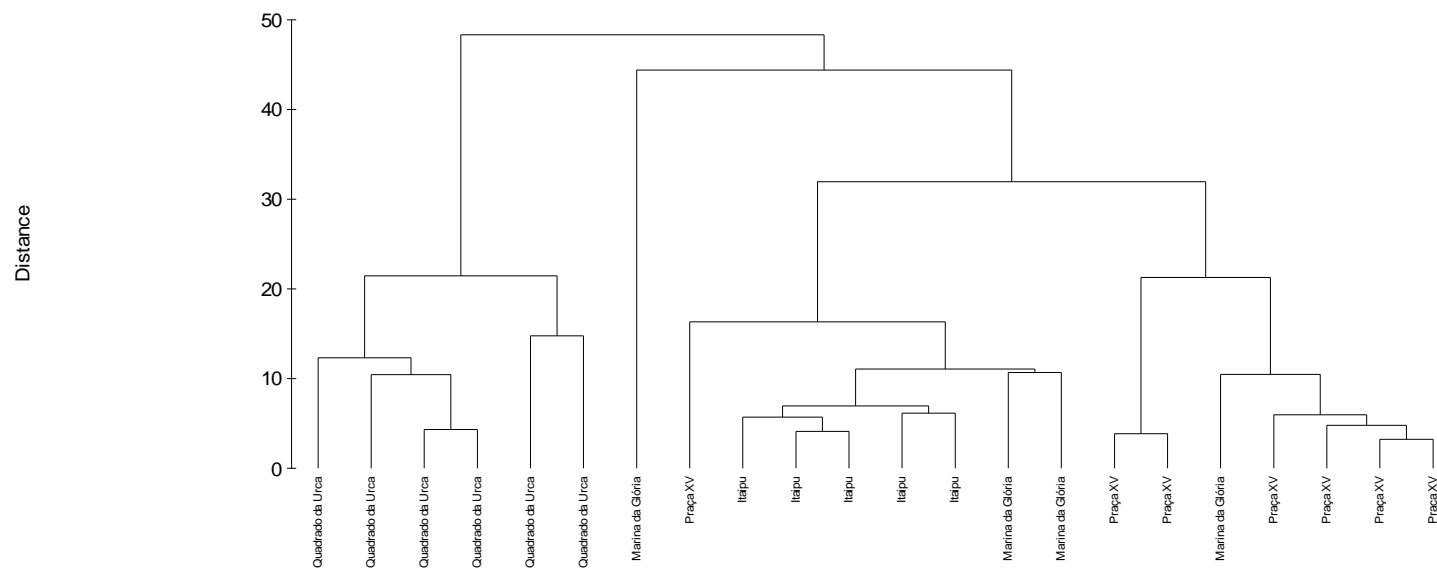


Figura 7.2.4. Análise de Cluster utilizando a distância euclidiana dos dados da concentração de cada HPA (ng g^{-1}) em *Perna perna*.

7.2.6 Aplicação de razões diagnósticas

No que diz respeito à origem dos compostos encontrados nos tecido de mexilhões, foram aplicadas algumas razões diagnósticas usualmente utilizadas para a matriz de sedimentos. São elas: fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno, fluoranteno/(fluoranteno + pireno) e fenatreno/ Σ fenantreno_alquilados (Baumard *et al.*, 1998; Yunker *et al.*, 2002; Devier *et al.*, 2005; Francioni *et al.*, 2007b; Serafim *et al.*, 2008). As figuras 7.2.5 e 7.2.6 mostram a interrelação dessas razões.

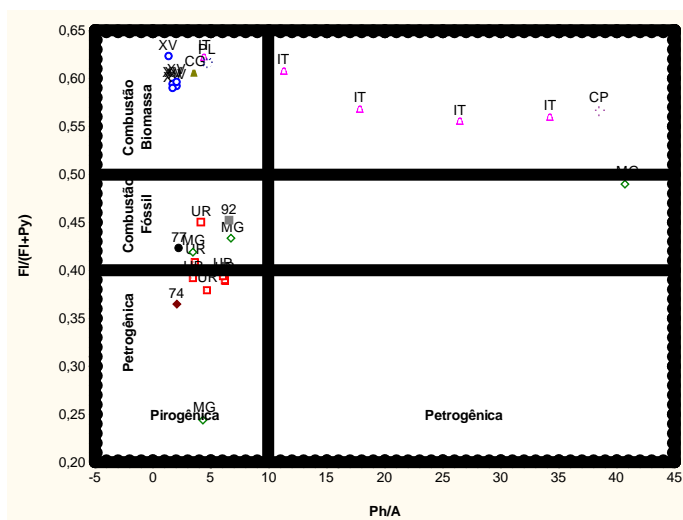


Figura 7.2.5. Combinação das razões diagnósticas $Fl/(Fl+Py)$ e Ph/A .

Devemos lembrar, no entanto, que apesar de úteis, as razões diagnósticas devem ser aplicadas com cautela de acordo com a matriz a ser avaliada. No caso de mexilhões, devem ser considerados, na interpretação dos dados, as taxas de bioacumulação, a influência do K_{ow} do composto na tendência à bioacumulação e o seu metabolismo (Valavadinis *et al.*, 2008).

Para regiões como a Baía de Guanabara, devido ao estado de contaminação crônica na qual se encontra, as razões diagnósticas podem gerar resultados ambíguos no que se refere à fonte de contaminação (Francioni *et al.*, 2007a). Outro fator que também pode alterar os resultados das razões diagnósticas é a alteração que os compostos emitidos podem sofrer durante o transporte até o destino final no ambiente (Oros & Ross, 2005).

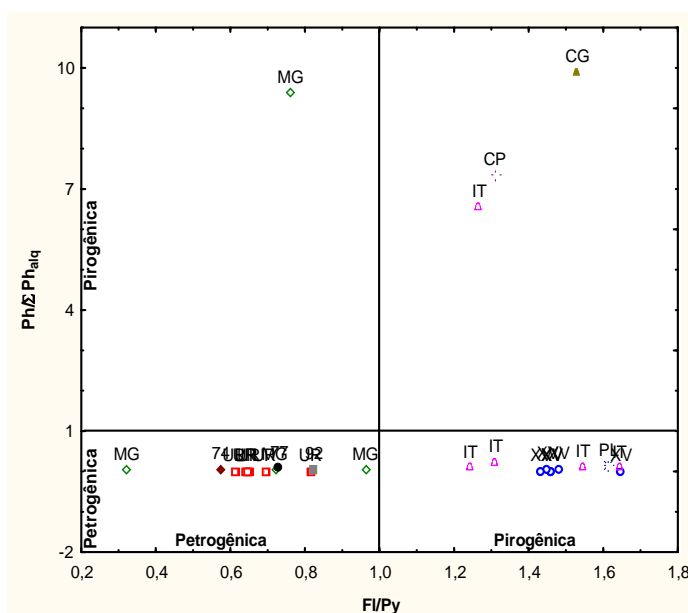


Figura 7.2.6. Combinação das razões diagnósticas FI/Py e $Ph/\Sigma Ph_{alq}$

A figura 7.2.5 é um exemplo da geração desses resultados ambíguos. Como já discutido anteriormente, a estação Praça XV possui concentrações predominantes de compostos petrogênicos, porém, essa característica não se reflete quando aplicamos a razão como: Ph/A e FI/Py . Ambas as razões salientam apenas sua característica.

No entanto, na figura 7.2.6, em que são combinadas as razões $Ph/\Sigma Ph_{alq}$ com FI/Py , podemos observar uma maior fidelidade ao perfil já discutido anteriormente. Ainda usando a estação Praça XV como exemplo, podemos observar que foi apresentada a sua característica petrogênica bem como pirogênica, indicando uma variedade de fontes de contaminação. Até mesmo o único *pool* da estação Marina da Glória que mostrou uma maior concentração de compostos pirogênicos, pode ser identificado no quadrado esquerdo superior.

7.3 HPAs em esponja *Hymeniacidon heliophila*

Esta seção será dividida em dois subcapítulos: o primeiro refere-se às esponjas analisadas individualmente e coletadas em superfície nas estações Praça XV, Quadrado da Urca, Marina da Glória e Itaipu. O segundo trata das análises dos *pools* de esponjas (constituídos por 11 indivíduos cada) tanto para as amostras coletadas em superfície quanto para as coletadas em profundidade a partir de três pilares da Baía de Guanabara (Pilar, 74, Pilar 77 e Pilar 92) e em três ilhas que compõe o Arquipélago das Cagarras (Ilha Cagarra, Ilha Comprida e Ilha de Palmas).

Ao longo do texto serão discutidas as composições predominantes dos HPAs agrupando-os de acordo com o número de anéis aromáticos que cada estrutura apresenta:

- 2 anéis aromáticos: naftaleno e seus alquilados (C1-naftaleno, C2-naftaleno, C3-naftaleno e C4-naftaleno)
- 3 anéis aromáticos: acenaftileno, acenafteno, dibenzotiofeno e seus alquilados (C1-dibenzotiofeno, C2-dibenzotiofeno e C3-dibenzotiofeno), fenantreno e seus alquilados (C1-fenantreno, C2-fenantreno, C3-fenantreno e C4-fenantreno) e antraceno.
- 4 anéis aromáticos: fluoranteno, pireno e seus alquilados (C1-pireno e C2-pireno), benzo(a)antraceno e criseno e seus alquilados (C1-criseno e C2-criseno)
- 5 anéis aromáticos: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno e dibenzo(a,h)antraceno
- 6 anéis aromáticos: indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno

7.3.1 Determinação de HPAs em Esponjas Individuais

Nos anexos 2.1 a 2.13 encontram-se as concentrações de cada HPA determinado em cada indivíduo de esponja coletado (n=11 por estação) nas estações Praça XV, Quadrado da Urca, Marina da Glória e Itaipu. Assim como a sua recuperação analítica, histogramas, o teor de lipídeos e o volume deslocado, que será algumas vezes referenciado apenas como tamanho da esponja ao longo do texto.

7.3.1.1 Concentração de HPAs em indivíduos de *Hymeniacidon heliophila*

As menores concentrações tanto para os 15 HPAs prioritários quanto para o total de HPAs pertencem aos organismos coletados na estação de Itaipu (80,37 ng g⁻¹ e 116,86 ng g⁻¹, respectivamente). Em relação às concentrações mais elevadas, Praça XV apresentou a maior concentração para os 15 HPAs prioritários (1.163,05 ng g⁻¹), enquanto que Quadrado da Urca mostrou a maior concentração para o total de HPAs (4.539,16 ng g⁻¹) (Tabela 7.3.1.1; Figura 7.3.1.1).

Tabela 7.3.1.1 Concentração dos 15 HPAs prioritários e total de HPAs analisados, ng g⁻¹, em 11 indivíduos coletados em superfície nas estações Praça XV, Quadrado da Urca, Marina da Glória e Itaipu.

	Praça XV		Quadrado da Urca		Marina da Glória		Itaipu	
Indivíduos	Σ 15HPA	Σ HPA _T	Σ 15HPA	Σ HPA _T	Σ 15HPA	Σ HPA _T	Σ 15HPA	Σ HPA _T
1	798,95	2236,03	207,25	1206,91	162,31	929,14	88,73	216,75
2	743,99	2175,52	220,6	2107,25	118,84	574,05	108,04	333,29
3	1109,09	3144,89	873,47	4539,16	216,58	1236,51	141,62	182,35
4	673,09	2226,89	332,53	1742,94	90,74	515,95	117,77	272,22
5	823,17	2250,34	625,87	3629,51	131,41	817,21	111,67	329,56
6	1163,05	2948,39	350,11	2143,29	94,82	511,76	138,86	202,74
7	725,81	2004,27	207,82	1435,55	140,72	835,06	140,37	236,66
8	1156,94	2959,43	118,80	1245,96	150,95	694,33	145,87	312,22
9	682,67	2071,32	249,16	2674,47	487,04	1253,58	80,37	161,35
10	832,27	2652,84	385,06	2930,88	108,44	708,19	310,88	435,56
11	745,56	2317,96	165,65	1281,94	187,93	827,46	104,83	116,86
Mínimo	673,09	2004,27	118,80	1206,91	90,74	511,76	80,37	116,86
Máximo	1163,05	3144,89	873,47	4539,16	487,04	1253,58	310,88	435,56
Mediana	798,95	2250,34	249,16	2107,25	140,72	817,21	117,77	236,66
Média	859,51	2453,44	339,67	2267,08	171,80	809,39	135,36	254,51
Desvio Padrão (DP)	189,43	400,26	224,82	1084,87	111,39	254,69	62,24	92,48

Observando a figura 7.3.1.1 é possível verificar que a estação Quadrado da Urca apresentou um grande desvio da média tanto para os 15 HPAs prioritários (DP=±224,82 ng g⁻¹) quanto para o total de HPAs (DP=±1084,87 ng g⁻¹). Em todas as estações podemos observar a presença de *outliers* e concentrações extremas

que se afastam da média e se localizam até mesmo fora do intervalo definido pelo desvio padrão calculado.

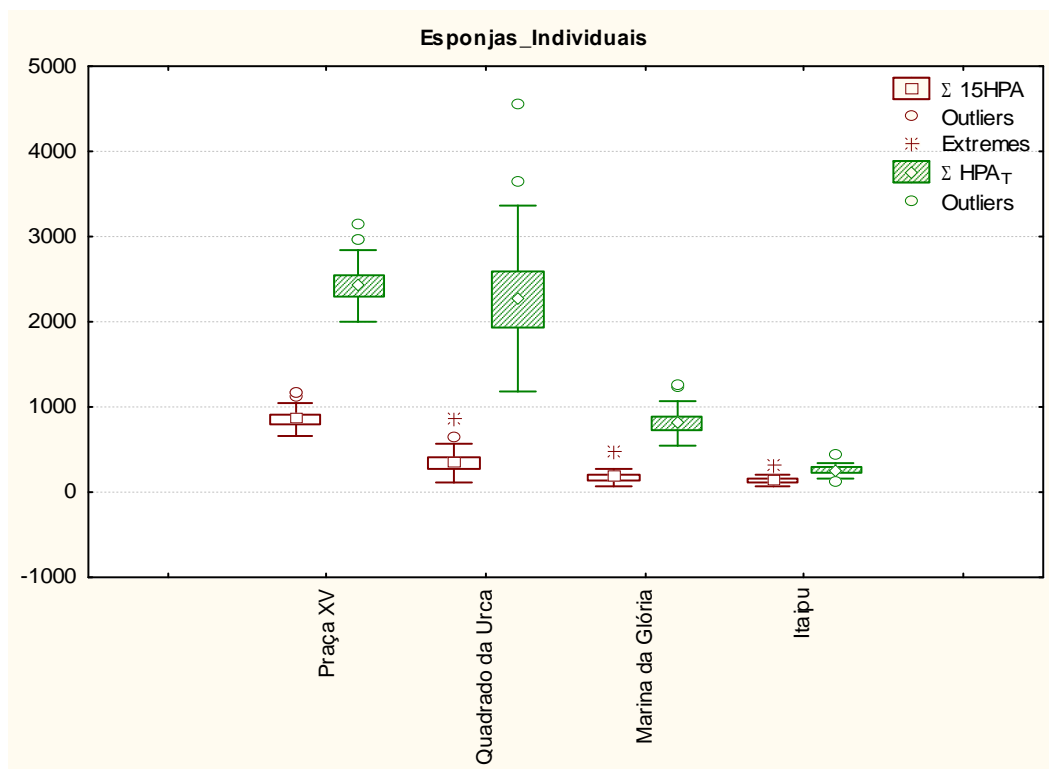


Figura 7.3.1.1: Média da concentração das esponjas individuais para os 15 HPAs prioritários e para o total de HPAs nas estações de coleta.

7.3.1.2 Análise estatística

Aplicando a análise de variância unifatorial foi possível observarmos que existe uma diferença significativa na concentração dos 15 HPAs prioritários entre as estações amostradas (ANOVA; $p < 0,01$).

As concentrações dos 15 HPAs prioritários das esponjas coletadas na Praça XV e no Quadrado da Urca diferiram significativamente das demais áreas estudadas (Tukey; $p < 0,01$).

Itaipu não diferiu significativamente da Marina da Glória (Tukey; $p > 0,01$). Já a concentração do total dos HPAs nas esponjas da Praça XV diferiu significativamente

de Itaipu e da Marina da Glória, mas não foi observada diferença entre essa estação e o Quadrado da Urca (Kruskal-Wallis; $p < 0,01$).

O Quadrado da Urca diferiu significativamente apenas de Itaipu (Kruskal-Wallis; $p < 0,01$).

Aplicando a correlação de Spearman para dados não-normais, podemos verificar que não houve correlação significativa entre os 15 HPAs prioritários em relação ao teor de lipídeos e ao tamanho de cada esponja analisada ($r=-0,20$ e $r=-0,16$, respectivamente; $p>0,05$). O mesmo ocorre para o total de HPAs em relação ao teor de lipídeos ($r=-0,35$; $p>0,05$) e para o tamanho das esponjas ($r=-0,10$; $p>0,05$). Em relação ao teor de lipídeos e o tamanho da esponja também não foi observada uma correlação significativa ($r=0,20$; $p>0,05$).

7.3.1.3 Tipologia dos HPAs em indivíduos de *Hymeniacidon heliophila* nas estações de coleta

Irwin *et al.* (1997) sugeriram a razão $\Sigma 16\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ para avaliação da tipologia dos HPAs no qual valores elevados são indicativos da predominância de HPAs de origem pirolítica enquanto que o contrário é indicativo da predominância dos compostos petrogênicos.

Como no presente estudo não foi possível determinar e quantificar o composto fluoreno bem como seus alquilados, esta razão será adaptada para $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$.

Quando empregamos esta razão para as estações amostradas (Figura 7.3.1.2), a estação de Itaipu se destaca com maiores valores percentuais, variando entre 32% e 88%, seguida da Praça XV (30% a 40%), Marina da Glória (15% e 39%) e Quadrado da Urca (9% e 19%).

O caráter mais pirolítico dos HPAs na estação de Itaipu, em relação às outras estações, é corroborado pela presença de HPAs que possuem 5-6 anéis aromáticos representando 37% do total dos compostos. A presença deste grupo de HPAs indica uma introdução no ambiente estudado de compostos oriundos da combustão incompleta da matéria orgânica (Neff, 2001).

Os animais provenientes da Praça XV apresentam 31% do total de HPAs referentes a esses compostos. Marina da Glória e Quadrado da Urca foram as

estações que apresentaram menores porcentagens dos HPAs com 5-6 anéis aromáticos: 18% e 17%, respectivamente.

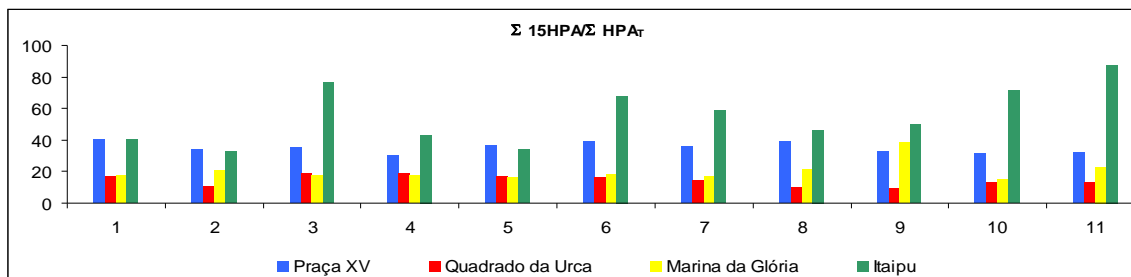


Figura 7.3.1.2: Apresentação da razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ em porcentagem calculada para os indivíduos de esponja coletadas nas estações apresentadas.

Em relação aos HPAs petrogênicos, sua presença é marcante nas estações Marina da Glória e Quadrado da Urca com uma contribuição de 63% e 64%, respectivamente, dos HPAs formados por 2-3 anéis aromáticos. Deste grupo de HPAs, o fenantreno e seus alquilados foram responsáveis por 42% do total de HPAs na Marina da Glória e 49% no Quadrado da Urca.

Este perfil petrogênico observado nas esponjas para a estação da Marina da Glória foi também observado anteriormente para os mexilhões no presente estudo (seção 7.2) e pelo estudo desenvolvido por Francioni (2001).

Praça XV e Itaipu, que apresentam um perfil mais pirolítico como já visto, possuem 25% e 17%, respectivamente do total de HPAs relativo à família do fenantreno. Apenas Itaipu apresentou uma maior porcentagem de dibenzotiofenos (22%) em relação aos fenantrenos, indicando a presença de diesel biodisponível para as esponjas.

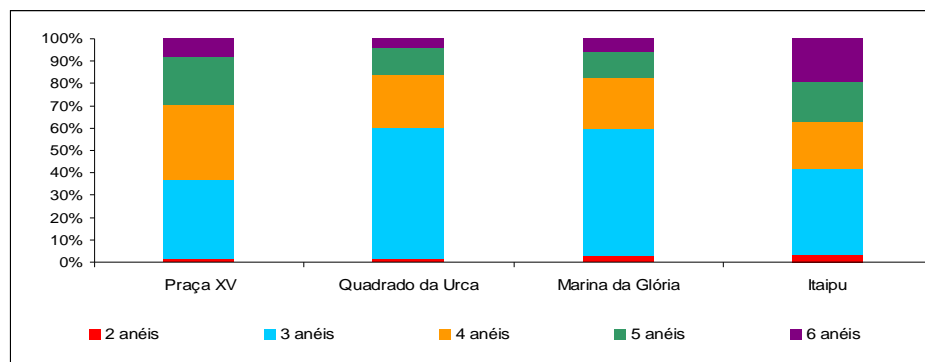


Figura 7.3.1.3: Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações coletadas em superfície.

7.3.1.4 Análises Multivariadas

A partir da análise de n-MDS pôde-se observar uma distinção entre as esponjas de Itaipu e as das demais estações (figura 7.3.1.7). Foi encontrada uma diferença significativa entre estas estações (R Global: 0,80; $p=0,01$; ANOSIM).

A partir da análise de Cluster, utilizando a distância euclidiana da concentração de cada composto em *H. heliophila*, pode-se observar a formação de dois grandes grupos de estações (figura 7.3.1.6). O primeiro cluster foi formado por Itaipu, Marina da Glória e seis espécimes de esponjas do Quadrado da Urca. Um sub-grupo foi formado a partir desse cluster, no qual a Urca e a Marina agruparam entre si. O segundo cluster foi composto principalmente pela Praça XV, estação que apresentou diversas fontes de poluição.

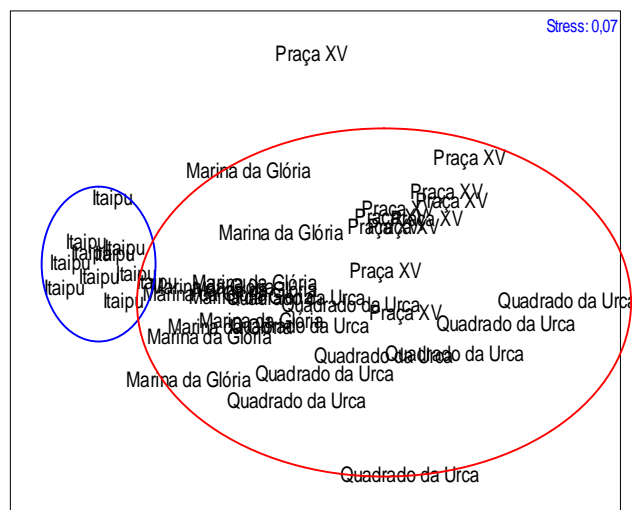


Figura 7.3.1.4. Escalonamento multidimensional não métrico (n-MDS) usando a distância euclidiana com os dados das concentrações dos HPAs em cada estação.

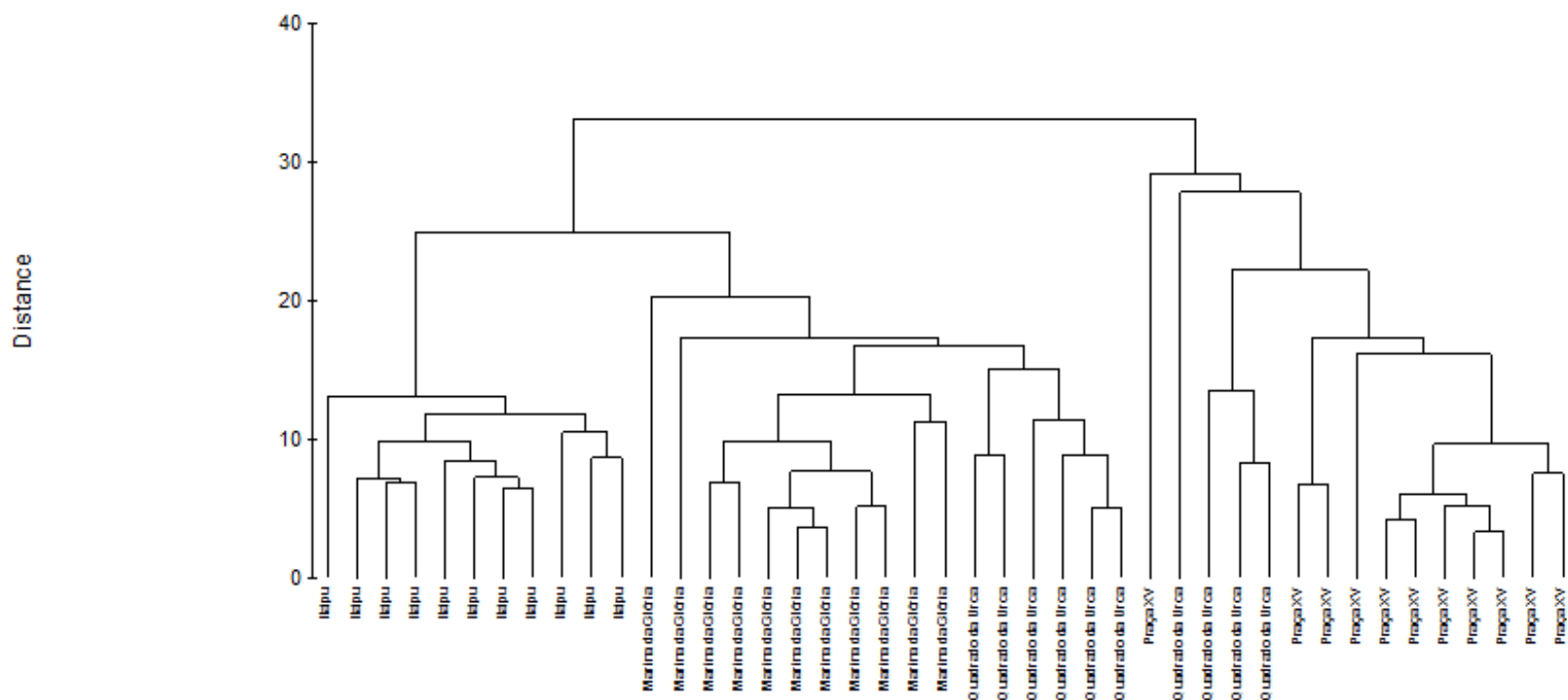


Figura 7.3.1.5: Análise de Cluster utilizando a distância euclidiana dos dados de concentração de cada HPA (ng g^{-1}) quantificado em *Hymeniacion heliophila* no Rio de Janeiro.

7.3.1.5 Aplicação de razões diagnósticas

Aplicando as mesmas razões diagnósticas utilizadas anteriormente para os mexilhões ($FI/(FI + Py)$; Ph/A e $Ph/ \sum Ph_{alq}$) podemos observar, mais uma vez, a indicação da presença de um perfil pirogênico dos HPAs nas esponjas coletadas na Praça XV e em Itaipu, enquanto que no Quadrado da Urca e Marina da Glória os HPAs apresentam um caráter petrogênico mais acentuado (figura 7.3.1.4).

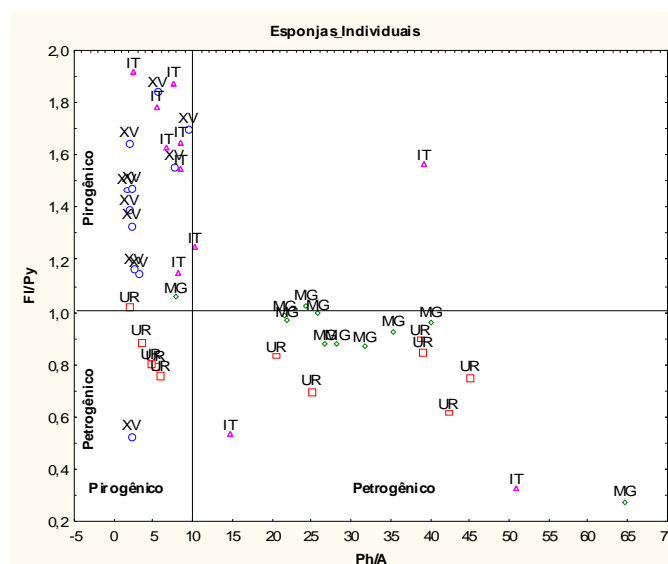


Figura 7.3.1.6: combinação das razões diagnósticas Ph/A vs FI/Py .

Quando combinamos as razões FI/Py vs $Ph/ \sum Ph_{alq}$ (figura 7.3.1.5) o caráter pirogênico das estações Praça XV e Itaipu não permanece tão evidenciado em relação à razão $Ph/ \sum Ph_{alq}$, pois esses compostos foram abundantes em todas as estações amostradas.

7.3.2 Determinação de HPAs em *Pools* de Esponjas

Nos anexos 2.14 a 2.18 encontram-se as concentrações de cada HPA determinado para cada *pool* de esponja analisado (n=11 por estação) relativos aos pilares 74, 77 e 92 da ponte Rio-Niterói e às ilhas Cagarras, Comprida e de Palmas relativas ao Arquipélago das Cagarras, assim como a sua recuperação analítica, o teor de lipídeos e histogramas.

7.3.2.1 Concentração de HPAs em *Pools* de *Hymeniacidon heliophila*

As maiores concentrações dos 15 HPAs prioritários bem como do total de HPAs foram encontradas para os *pools* coletados nos pilares da ponte Rio-Niterói, tanto para as amostras superficiais quanto em profundidade (Tabela 7.3.2.1).

Em superfície, no Pilar 77 aparecem as maiores concentrações para os 15 HPAs prioritários (363,49 ng g⁻¹) e para o total de HPAs (813,97 ng g⁻¹), enquanto que as menores concentrações foram obtidas no Arquipélago das Cagarras. A concentração dos 15 HPAs prioritários foi menor no *pool* da Ilha Comprida (168,21 ng g⁻¹), enquanto que para o total de HPAs a menor concentração foi encontrada na Ilha de Palmas (256,93 ng g⁻¹).

As amostras coletadas em profundidade apresentaram a maior concentração para os 15 HPAs prioritários no Pilar 74 (440,32 ng g⁻¹) e para o total de HPAs a maior concentração foi para o Pilar 77 (1.152,67 ng g⁻¹). Tanto em relação aos 15 HPAs prioritários quanto para o total de HPAs as menores concentrações obtidas foram para a Ilha Comprida (77,73 ng g⁻¹ e 107,09 ng g⁻¹, respectivamente).

Tabela 7.3.2.1: Concentração para os 15 HPAs prioritários e para o total de HPAs, ng g^{-1} , para os *pools* de esponjas coletados nos pilares da ponte Rio-Niterói e nas ilhas do Arquipélago das Cagarras.

Ponte					
Superfície			Fundo		
<i>Pool</i>	Σ 15HPA	Σ HPA _T	<i>Pool</i>	Σ 15HPA	Σ HPA _T
Pilar 74	208,45	596,05	Pilar 74	440,32	1131,32
Pilar 77	363,49	813,97	Pilar 77	341,75	1152,67
Pilar 92	189,52	562,38	Pilar 92	293,25	924,6
Média	253,82	657,47	Média	358,44	1069,53
DP	95,45	136,58	DP	74,94	125,97

Arquipélago das Cagarras					
Superfície			Fundo		
<i>Pool</i>	Σ 15HPA	Σ HPA _T	<i>Pool</i>	Σ 15HPA	Σ HPA _T
Ilha Cagarra	171,03	392,42	Ilha Cagarra	111,36	374,52
Ilha Comprida	168,21	438,85	Ilha Comprida	77,73	107,09
Ilha de Palmas	239,78	256,93	Ilha de Palmas	178,57	293,60
Média	193,01	362,73	Média	122,55	258,40
DP	40,53	94,52	DP	51,34	137,15

7.3.2.2 Análise estatística

Para que fosse possível aplicarmos os testes estatísticos, iremos considerar os três pilares amostrados na ponte Rio-Niterói bem como as três ilhas do Arquipélago das Cagarras, como *pools* componentes dessas duas estações: Ponte e Arquipélago das Cagarras. Aplicando o teste de Kruskal-Wallis para dados com distribuição não normal, foi possível verificar que em relação aos organismos coletados em superfície (Figura 7.3.2.1) não houve diferença significativa para os 15 HPAs prioritários ($p > 0,05$). Em relação ao total de HPAs houve diferença significativa entre as duas estações (Kruskal-Wallis; $p < 0,05$).

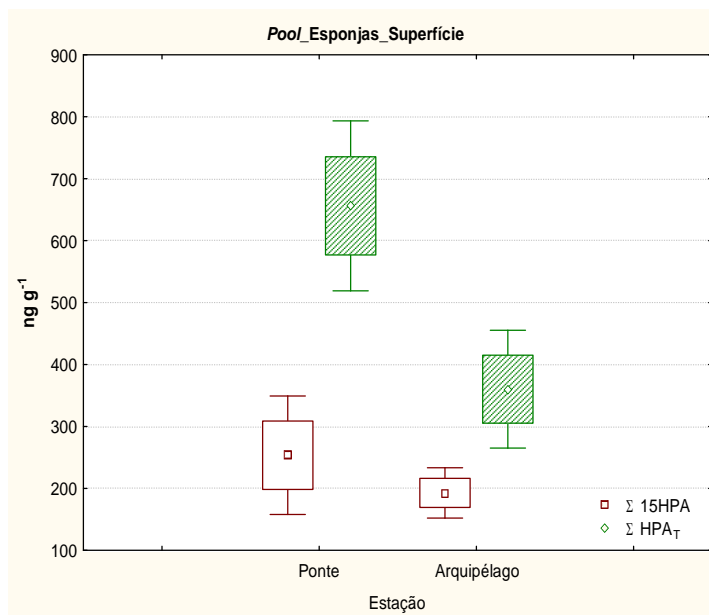


Figura 7.3.2.1: Concentração para os 15 HPAs prioritários e total de HPAs em *pool* de esponjas coletadas em superfície.

O mesmo teste foi aplicado para os organismos coletados em profundidade (Figura 7.3.2.2). Tanto para os 15 HPAs prioritários quanto para o total de HPAs houve diferença significativa entre as estações ($p < 0,05$).

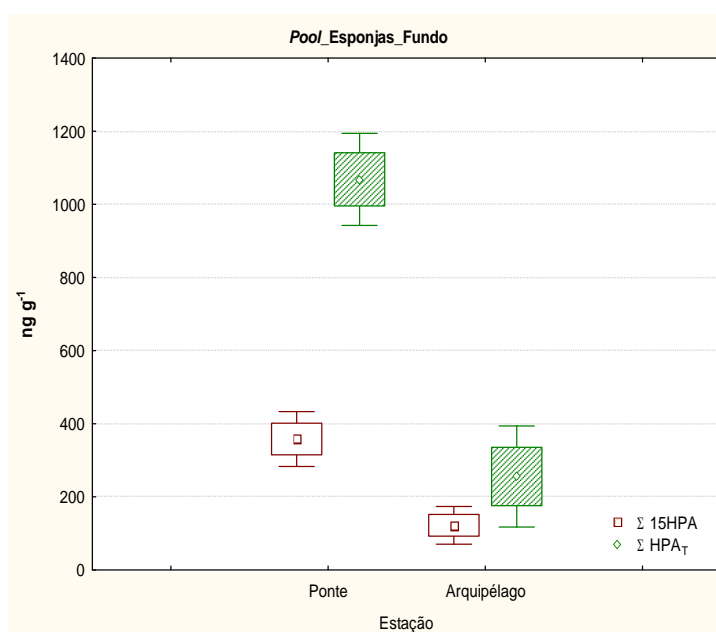


Figura 7.3.2.2: Concentração para os 15 HPAs prioritários e total de HPAs em *pool* de esponjas coletadas em profundidade.

Em relação ao teor de lipídeos não foi observada nenhuma correlação significativa entre o mesmo e os 15 HPAs prioritários (Spearman; $r=0,36$; $p>0,05$). Para o total de HPAs também não foi encontrada correlação significativa em relação ao teor de lipídeos (Spearman; $r=0,32$; $p>0,05$).

7.3.2.3 Tipologia dos HPAs em *Pools* de *Hymeniacidon heliophila* nas estações de coleta

Os histogramas comparativos entre os *pools* coletados, em superfície e em profundidade, para a ponte Rio-Niterói e para o Arquipélago das Cagarras encontram-se nas figuras 7.3.2.3 e 7.3.2.4

Podemos observar que os organismos coletados em superfície na região da Ponte Rio-Niterói apresentam uma menor concentração de HPAs quando os comparamos aos organismos coletados no fundo (Figura 7.3.2.3).

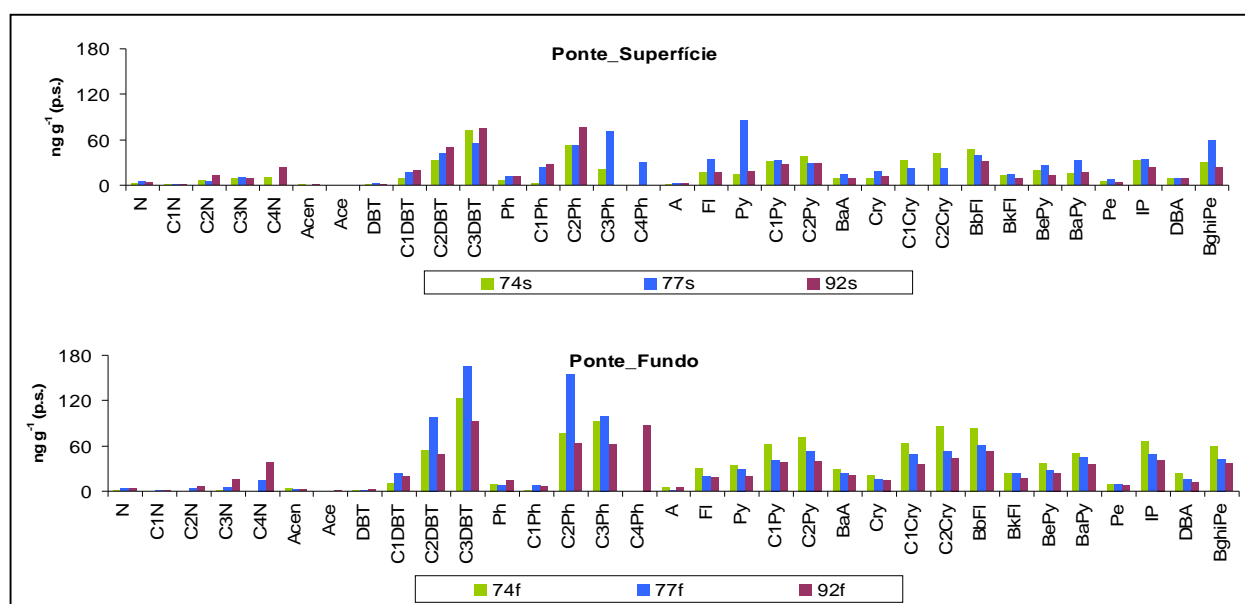


Figura 7.3.2.3: Histogramas comparativos para os *pools* de esponjas coletados na região da ponte Rio-Niterói em superfície e profundidade.

Em ambientes ricos em material particulado, há acumulação preferencial das substâncias mais solúveis (alquilados e de menos peso molecular) no mexilhão,

pois os demais, de origem pirolítica, passam ao particulado e são sedimentados. (Eleine, 2001)

A distribuição em rampa ($C_0 < C_1 < C_2 < C_n$), observada em todas as estações da Ponte Rio-Niterói, para a família do dibenzotiofeno, é indicativa de contaminação por HPAs de origem petrogênica que sofreram degradação (Neff, 2001; Francioni *et al.*, 2007a; Nudi *et al.*, 2007).

Quando os histogramas apresentam uma distribuição em forma de sino para a família de HPAs (composto parental e seus alquilados) podemos afirmar que houve uma contaminação petrogênica recente, uma vez que para alcançar tal distribuição necessita-se de um longo período de exposição a temperaturas moderadas para que seja possível a introdução dos radicais alquil (Neff, 2001). Esse tipo de distribuição pode ser observado na estação 77s para a família dos fenantrenos.

Para a região do Arquipélago das Cagarras (Figura 7.3.2.4) o mesmo padrão de distribuição em sino pode ser observado para a família dos fenantrenos na estação CGf. Distribuições em rampa foram identificadas para a família do dibenzotiofeno nas estações CGs e CPs.

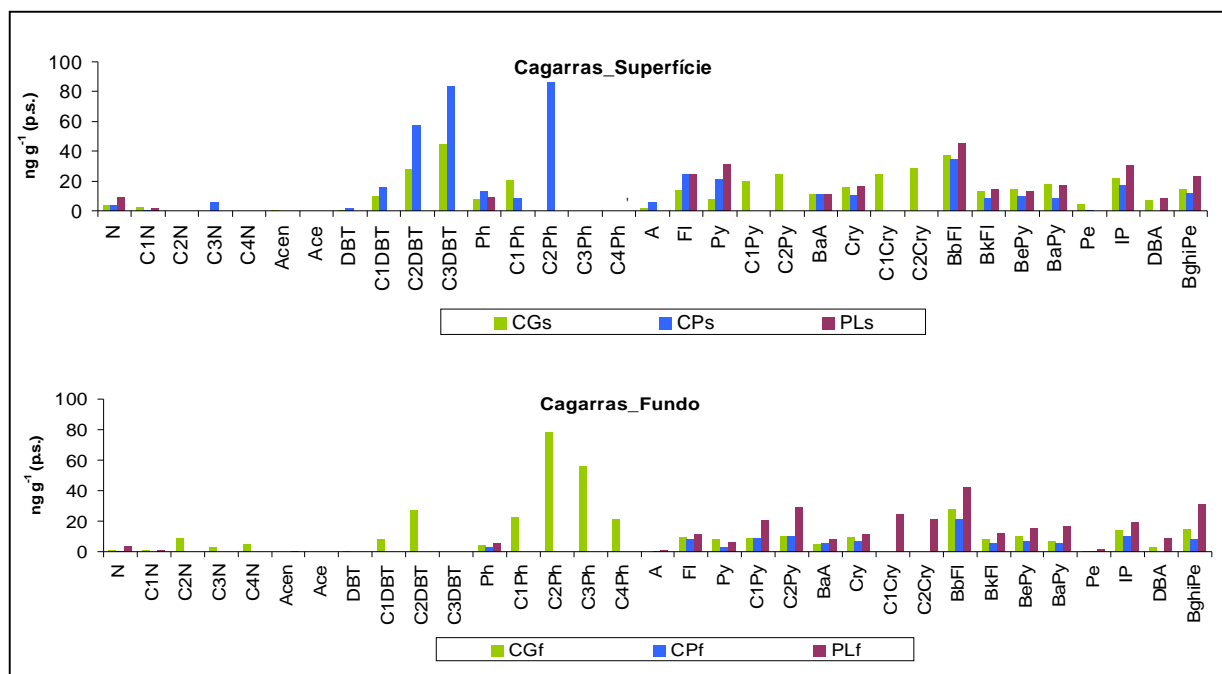


Figura 7.3.2.4: Histogramas comparativos para os *pools* de esponjas coletados na região do Arquipélago das Cagarras em superfície e em profundidade.

A figura 7.3.2.5 mostra que a distribuição dos HPAs em função do número de anéis aromáticos é similar nas diversas estações, apesar de apresentarem graus distintos de contaminação.

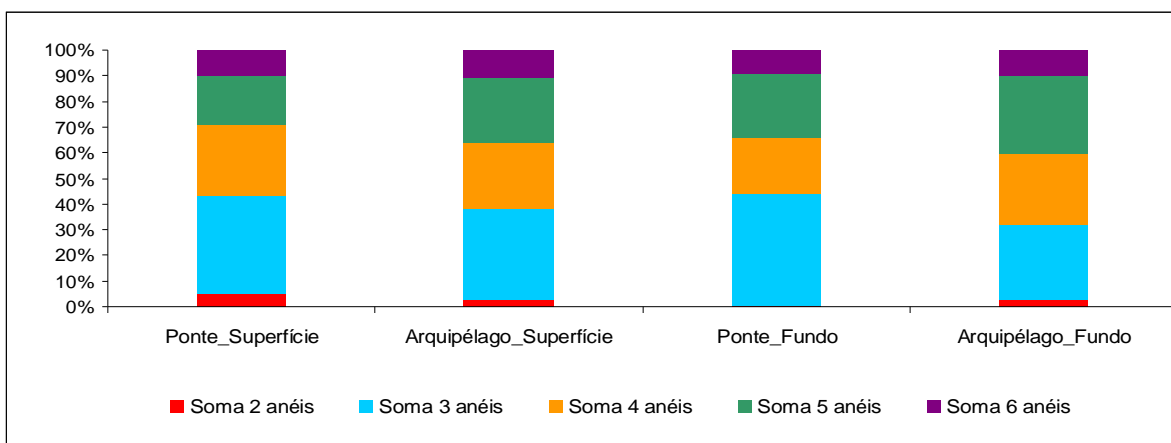


Figura 7.3.2.5: Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras superficiais e de fundo.

No entanto, quando analisamos cada estação e profundidade separadamente, podemos observar algumas características que serão apresentadas a seguir.

A figura 7.3.2.6 mostra a distribuição dos HPAs nos organismos coletados em superfície, de acordo com o número de anéis. Podemos observar a predominância dos compostos com 3 e 4 anéis aromáticos para todas as estações,

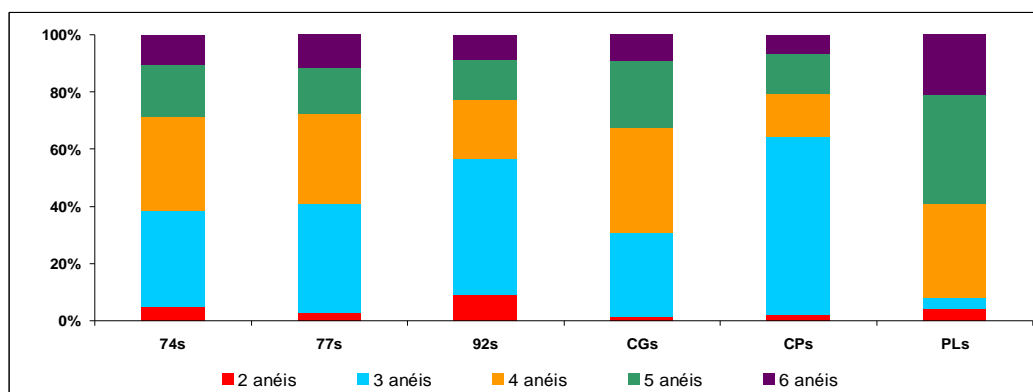


Figura 7.3.2.6: Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras superficiais.

com exceção da Ilha de Palmas (PLs) que apresentou 59% do total de HPAs com 5-6 anéis aromáticos e 33% dos HPAs totais formados por 4 anéis. A Ilha Cagarra (CGs) apresentou uma maior distribuição mais equitativa dos HPAs formados por 3 anéis (29%), 4 anéis (37%) e 5 anéis aromáticos (24%) indicando a presença de compostos tanto petrogênicos quanto pirogênicos. Já a Ilha Comprida (CPs) foi a estação com maior contribuição dos HPAs petrogênicos formados por 3 anéis aromáticos (62%), sendo os dibenzotiofenos os principais responsáveis por esta característica (36%).

Em relação às estações de coleta na ponte Rio-Niterói, os pilares 74 (74s) e 77 (77s) apresentaram uma distribuição semelhante com as maiores contribuições advindas dos compostos formados por 3 anéis aromáticos (34% e 38%, respectivamente) e 4 anéis aromáticos (33% e 32%, respectivamente). No entanto, para o Pilar 74, os dibenzotiofenos foram os principais componentes dos HPAs com 3 anéis (20%) quando comparados aos fenantrenos (14%), enquanto que para o Pilar 77 os fenantrenos foram mais abundantes (23%) em relação aos dibenzotiofenos (14%).

O Pilar 92 (92s) apresentou 47% do total de HPAs composto por 3 anéis aromáticos (dibenzotiofenos – 26% e fenantrenos – 21%). Enquanto que para as outras estações a contribuição do naftaleno e seus alquilados variou entre 1% para a Ilha Cagarra e 5% para o Pilar 74, para o Pilar 92 sua contribuição foi de 9%, a maior dentre todas as estações. Os compostos formados por 4 anéis aromáticos foram responsáveis por 21% do total e 5-6 anéis aromáticos corresponderam a 23% do total.

Aplicando a razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ (figura 7.3.2.7) podemos observar claramente o caráter pirolítico dos HPAs presentes nos espécimes da estação da

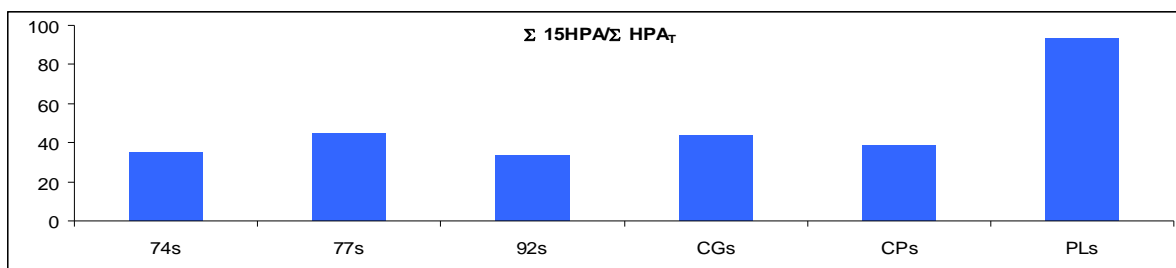


Figura 7.3.2.7: Apresentação da razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ em porcentagem calculada para os *pools* de esponja coletadas em superfície nas estações apresentadas – Ponte (74s, 77s e 92s) e Arquipélago das Cagarras (CGs, CPs e PLs).

Ilha de Palmas (93%). Nas demais estações as razões foram inferiores a 50%, sendo que no Pilar 92 as esponjas aparecem com a menor razão.

Na figura 7.3.2.8 estão apresentadas a distribuição dos HPAs para os *pools* coletados em profundidade. Assim como foi observado na estação da Ilha de Palmas para os organismos coletados em superfície, o *pool* correspondente à profundidade de 8m para esta estação (PLf) apresentou uma predominância dos HPAs formados por 4 anéis (45%) seguida dos compostos com 5 anéis (33%) e 6 anéis aromáticos (17%). O mesmo padrão pode ser observado para a estação Ilha Comprida (CPf) com 40% correspondente ao HPAs com 4 anéis aromáticos, 38% aos com 5 anéis aromáticos e 16% com 6 anéis. A estação Ilha Cagarra, no entanto, apresentou 58% do total de HPAs referente aos compostos com 3 anéis aromáticos, sendo que 49% dessa fração pertence ao fenantreno e seus alquilados. Para esta estação os compostos com 5-6 anéis aromáticos são responsáveis por 23% do total.

As estações Pilar 74 (74f), Pilar 77 (77f) e Pilar 92 (92f) apresentaram uma distribuição mais homogênea em relação ao HPAs. Nos pilares 77 e 92 os organismos apresentaram um perfil dominado primeiramente pelos HPAs com 3 anéis aromáticos (49% e 44%, respectivamente) seguido dos compostos com 4 anéis (25% para ambas) e 5-6 anéis (24% para ambas). Enquanto que a estação Pilar 74 apresentou um predomínio dos compostos com 4 anéis (35%), seguida pelos compostos com 3 anéis (33%) e 5-6 anéis aromáticos (31%).

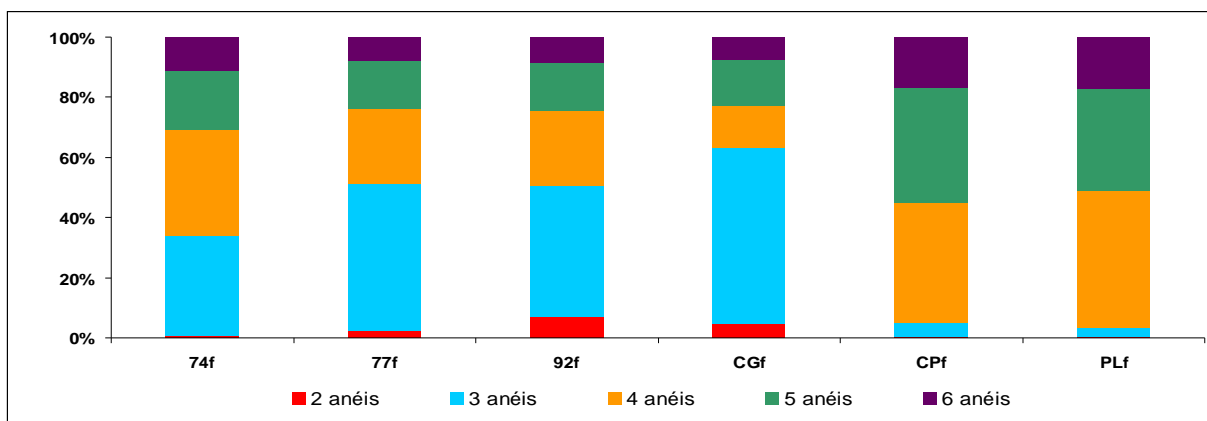


Figura 7.3.2.8: Distribuição dos HPAs de acordo com o número de anéis aromáticos para as estações da ponte Rio-Niterói e Arquipélago das Cagarras em amostras em profundidade.

A figura 7.3.2.9 mostra a razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ para os *pools* coletados em profundidade evidenciando o caráter pirolítico para as estações Ilha Comprida e Ilha de Palmas.

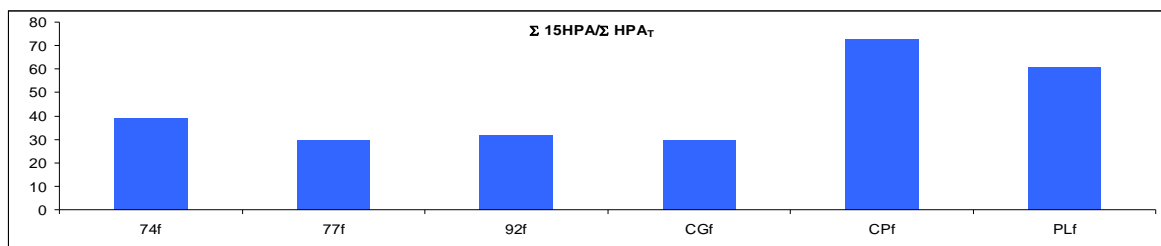


Figura 7.3.2.9: Apresentação da razão $\Sigma 15\text{HPA} / \Sigma \text{HPA}_T$ em porcentagem calculada para os *pools* de esponja coletadas em profundidade nas estações apresentadas.

7.3.2.4 Aplicação de Razões Diagnósticas

Aplicando as mesmas razões diagnósticas utilizadas para os mexilhões e para as esponjas individuais podemos observar que combinando as razões Ph/A vs FI/Py (figura 7.3.2.10) as características de contaminação tanto petrogênica quanto pirogênica são evidenciadas para as estações na ponte Rio-Niterói. Em relação à região do Arquipélago das Cagarras o perfil pirolítico dos HPAs para os organismos coletados em profundidade nas estações Ilha Comprida e Ilha de Palmas pode ser observado. O mesmo não ocorre para os organismos coletados em superfície na Ilha de Palmas.

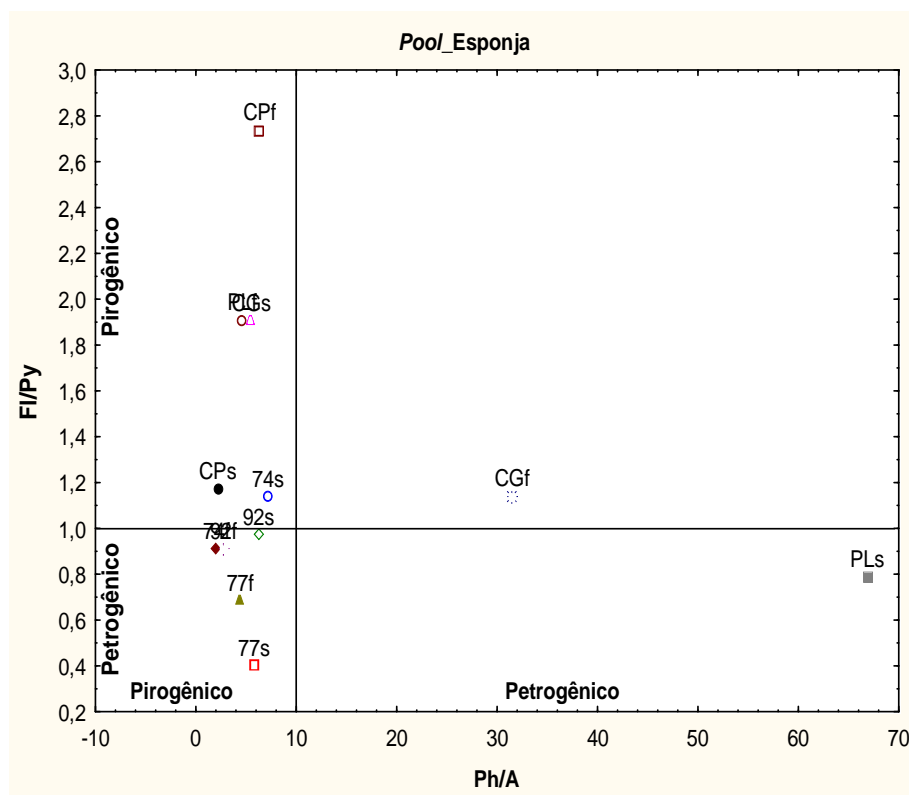


Figura 7.3.2.10: Apresentação da razão Ph/A vs FI/Py para os *pools* de esponja coletadas em superfície e em profundidade.

Combinando as razões FI/Py vs $Ph/\sum Ph_{alq}$ (Figura 7.3.2.11) as características das estações de caráter pirolítico, citadas anteriormente, são mais evidenciadas, assim como o caráter petrogênico e pirogênico das estações localizadas na região da Ponte Rio-Niterói.

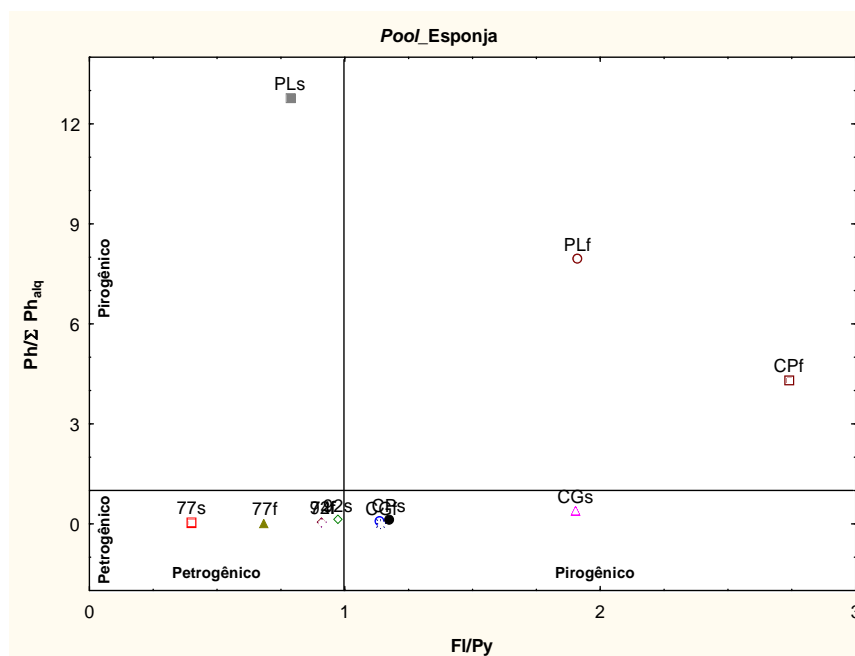


Figura 7.3.2.11: Apresentação da razão Fl/Py vs $Ph/\sum Ph_{alq}$ para os *pools* de esponja coletadas em superfície e em profundidade.

Agrupando as estações em superficiais (S) e em fundo (F) e considerando apenas as regiões da Ponte Rio-Niterói (pt) e Arquipélago das Cagarras (ac) é possível observarmos um padrão de acumulação nas esponjas analisadas de HPAs de menor peso molecular (LMW: somatório do naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno e seus alquilados) e maior peso molecular (HMW: somatório do benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, pireno, benzo(e)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno) como é mostrado na figura 7.3.2.12.

Em superfície, a concentração dos HPAs de maior peso molecular não apresenta uma grande variação ao contrário do que ocorre em relação à concentração dos HPAs de menor peso molecular.

Para os organismos coletados em profundidade à medida que há um aumento da concentração dos HPAs de maior peso molecular, há também o aumento dos compostos de menor peso molecular, porém, mantendo-se este último em menor proporção.

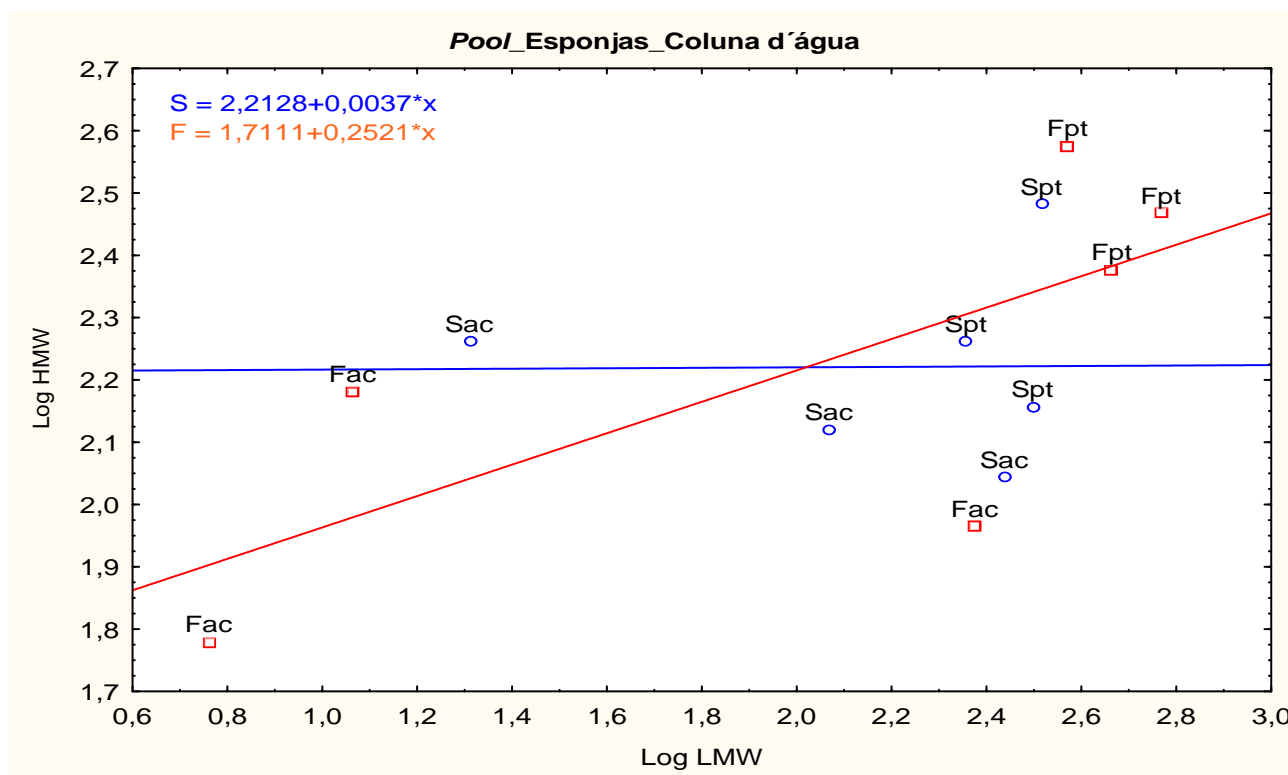


Figura 7.3.2.12: relação entre os compostos de maior peso molecular (HMW) e menor peso molecular (LMW) para os organismos coletados em superfície (S) e em profundidade (F) nas regiões da Ponte Rio-Niterói (pt) e Arquipélago das Cagarras (ac).

7.4 Comparação entre as respostas dos mexilhões e das esponjas em relação à bioacumulação dos HPAs

7.4.1 Estações de amostragem

Quadrado da Urca e Marina da Glória, que são áreas com intenso tráfego de embarcações e que recebem o escoamento de esgotos doméstico e urbano, são caracterizadas por apresentarem HPAs de origem petrogênica, como os compostos de baixa massa molecular (HPA BMM) e seus homólogos alquilados, tais como: naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (Baumard *et al.*, 1998; Wang *et al.* 1999, Neff, 2001; Tolosa *et al.*, 2004).

Praça XV é uma estação que pode ser caracterizada pela presença marcante dos compostos petrogênicos, porém, com uma contribuição expressiva - em relação às estações Quadrado da Urca e Marina da Glória - dos compostos de alta massa molecular (HPA AMM) característicos da combustão incompleta da matéria orgânica (Baumard *et al.*, 1999; Baumard *et al.*, 1998).

As estações de coleta localizadas ao longo da Ponte Rio-Niterói (Pilar 74, Pilar 77 e Pilar 92) indicaram uma contaminação mista com compostos tanto petrogênicos quanto pirogênicos. O Pilar 92 que está localizado sobre o canal central pode ser considerado uma estação representativa das flutuações médias de concentração de HPAs em mexilhões na baía, como foi observado por Francioni *et al.* (2007b).

Segundo esses autores, os organismos situados na área de influência do canal central estão expostos aos HPAs oriundos do intenso tráfego veicular proveniente da ponte Rio-Niterói, bem como, aos HPAs presentes nas águas poluídas no interior da baía que alcançam essa região durante a maré vazante, sendo esta considerada o principal agente de “espalhamento” da contaminação do canal central.

As estações de Itaipu e as referentes à área de estudo do Arquipélago das Cagarras (Ilha Cagarra, Ilha Comprida e Ilha de Palmas), por se localizarem afastadas de áreas urbanizadas, apresentam uma contaminação baixa quando comparadas as estações localizadas dentro da Baía de Guanabara. No entanto, o predomínio de HPA AMM em relação aos HPA BMM indica a entrada e conseqüente acumulação desses compostos por ambos os organismos analisados, sendo que as esponjas apresentaram concentrações maiores para estes compostos.

7.4.2 Perfil de acumulação

A principal característica observada quando analisados os perfis de acumulação para cada organismo estudado é a concentração expressiva dos HPA AMM (5-6 anéis aromáticos) encontrada nos tecidos das esponjas quando comparada aos mexilhões.

Em relação aos HPA BMM (2-3 anéis aromáticos) o padrão manteve-se semelhante. Aplicando o teste de Kruskal-Wallis para ambas as espécies (figura

7.4.1), podemos verificar que em relação aos HPAs compostos por 2-3 anéis aromáticos (naftaleno, fenatreno, dibenzotiofeno e seus alquilados) não há diferença significativa ($p > 0,05$). Nesta mesma figura podemos observar que os organismos com concentrações maiores que o desvio em relação à mediana pertencem à mesma estação de coleta, no caso, Quadrado da Urca (UR).

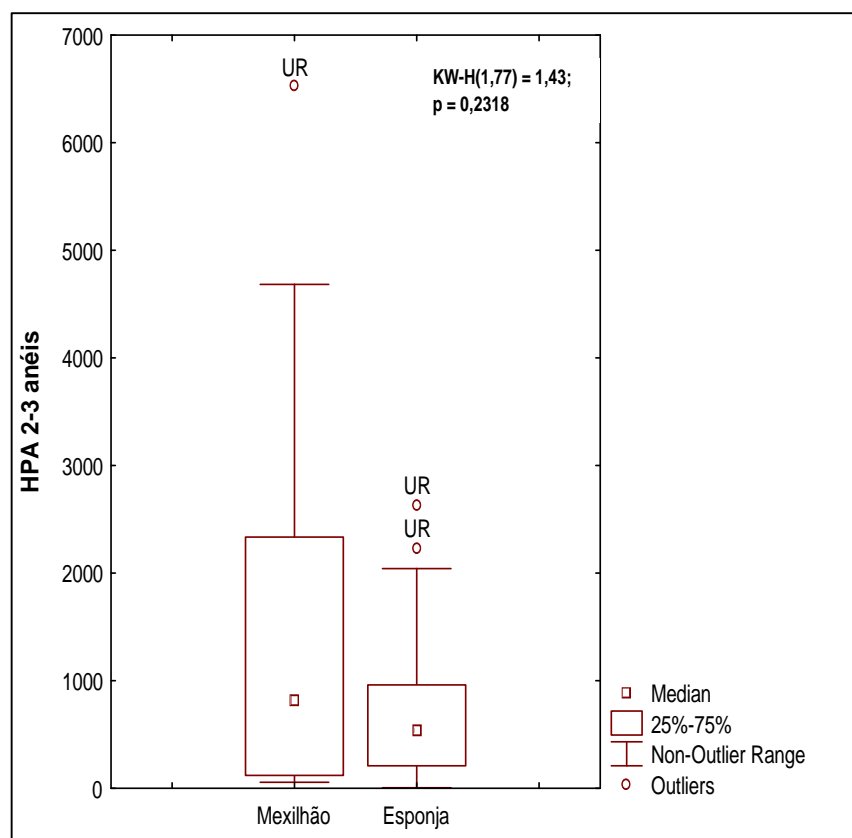


Figura 7.4.1: gráfico box-plot e teste de Kruskal-Wallis para comparação da concentração de HPAs de 2-3 anéis aromáticos, incluindo os alquilados, em esponjas e mexilhões. Os pontos em destaque (UR: Quadrado da Urca) referem-se aos organismos com concentrações superiores ao desvio em relação à média, neste caso, *outliers*.

Quando aplicamos o mesmo teste para os HPA AMM (5-6 anéis aromáticos dentre os quais estão sendo considerados: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno) verificamos que há diferença significativa na concentração destes compostos nas duas espécies ($p < 0,05$; figura 7.4.2). As maiores concentrações para este grupo de HPAs foram

encontradas nos tecidos das esponjas. O ponto assinalado com a sigla MG (Marina da Glória) pertence à apenas um *pool* de amostra de mexilhão que apresentou uma elevada concentração para os HPAs de maior peso molecular.

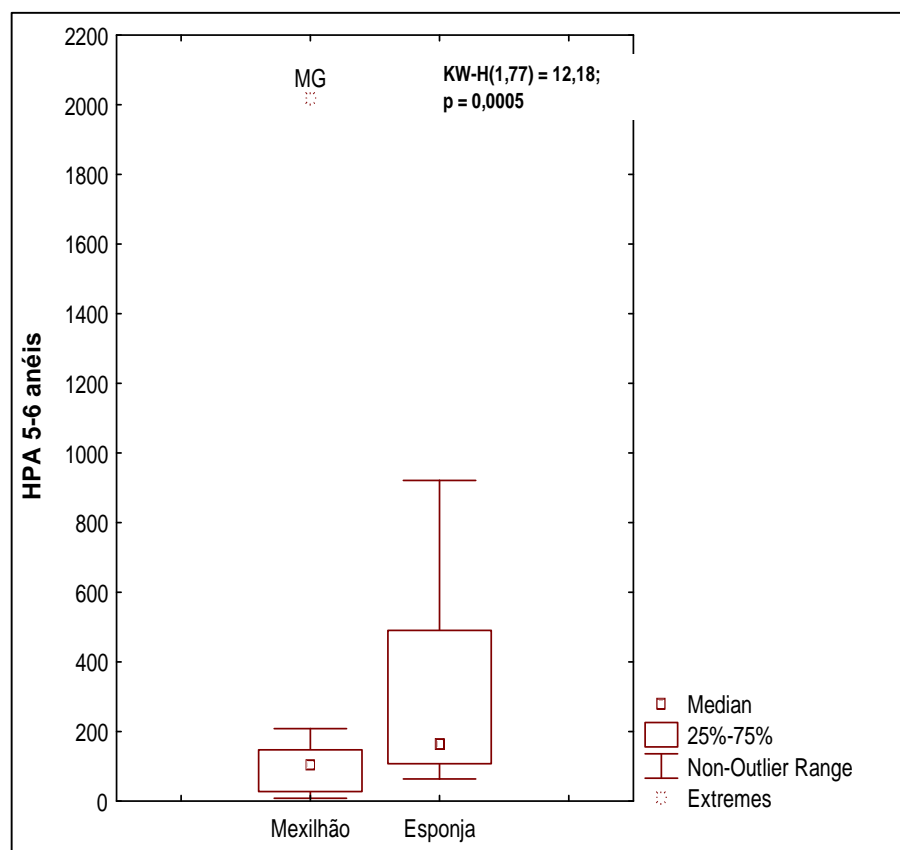


Figura 7.4.2: gráfico box-plot e teste de Kruskal-Wallis para comparação das concentrações de HPAs de 5-6 anéis em esponjas e mexilhões. O ponto em destaque MG é referente à um *pool* coletado na estação Marina da Glória.

Através do gráfico apresentado na figura 7.4.3, no qual todas as estações amostradas, tanto para esponjas quanto para mexilhões, estão representadas, é possível observar a separação dos espécimes em relação à concentração dos HPA AMM. Como já dito anteriormente, a concentração dos HPA BMM se mantém semelhante para as esponjas e mexilhões. Porém, quando observamos a concentração dos compostos pesados, há um padrão no qual as esponjas apresentam maiores concentrações em seus tecidos em relação aos mexilhões, independentemente da profundidade em que os organismos foram coletados.

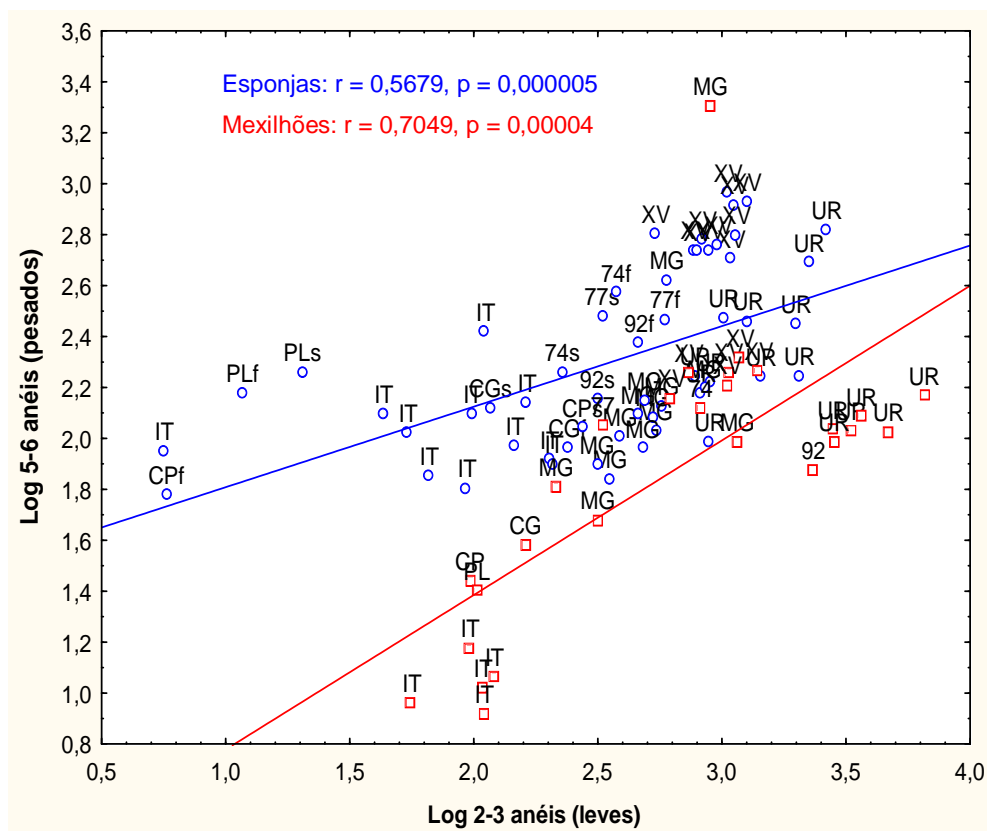


Figura 7.4.3: gráfico log-log de dispersão da concentração dos HPAs leves vs concentração dos HPAs pesados. Os pontos e a linha de regressão em azul referem-se às esponjas analisadas, enquanto que os pontos e a linha de regressão em vermelho referem-se aos mexilhões; onde: 74 = Pilar 74; 77 = Pilar 77; 92 = Pilar 92; XV = Praça XV; UR = Quadrado da Urca; MG = Marina da Glória; IT = Itaipu; CG = Ilha Cagarra; CP = Ilha Comprida; PL = Ilha de Palmas. Quando presentes, o subíndice 's' refere-se ao organismo coletado em superfícies, enquanto que 'f' corresponde ao organismo coletado em profundidade.

Para uma melhor visualização, a figura 7.4.4 apresenta apenas algumas estações amostradas em superfície. É possível observar que tanto para as regiões com maior grau de contaminação como Praça XV (XV) e Pilar 77 (77), quanto para as regiões com menor grau de contaminação como Itaipu (IT) e Ilha Cagarra (CG) o padrão se mantém o mesmo.

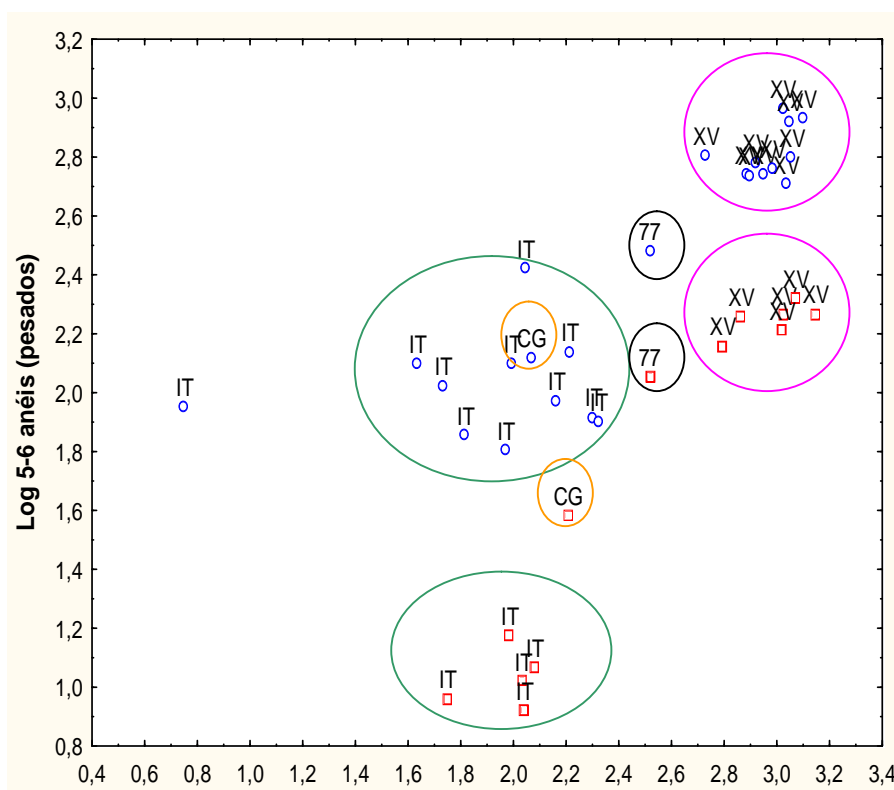


Figura 7.4.4: gráfico de dispersão para o log da concentração dos HPA BMM vs log da concentração dos HPA AMM. Os pontos em azul referem-se às esponjas analisadas, enquanto os pontos em vermelho referem-se aos mexilhões; onde: 77 = Pilar 77; XV = Praça XV; IT = Itaipu; CG = Ilha Cagarra. Todas as amostras deste gráfico foram coletadas em superfície.

Uma vez que as amostragens das esponjas e dos mexilhões foram realizadas concomitantemente nas estações estudadas, podemos afirmar que ambas espécies encontravam-se expostas à uma mesma concentração de HPAs para sua incorporação, sem influência de fatores sazonais e externos como aporte de esgoto.

A biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos como os HPAs é dependente das propriedades físico-químicas do material particulado como teor de carbono orgânico e tamanho das partículas; assim como, depende das propriedades físico-químicas dos compostos como solubilidade em água e lipoficidade (Baumard *et al.*, 1998a)

A remoção dos HPAs presentes na coluna d'água para o sedimento ocorre através da adsorção desses compostos ao material particulado em suspensão. Esta adsorção dos HPAs é influenciada pela baixa solubilidade em água e pelo seu caráter hidrofóbico (Tolosa *et al.*, 2004) fazendo com que os compostos de menor

massa molecular permaneçam, preferencialmente, na forma dissolvida enquanto que os de maior massa molecular encontram-se adsorvidos ou associados às partículas (Baumard *et al.*, 1999).

Outros fatores que afetam a concentração final dos HPAs nos tecidos dos organismos analisados são algumas características particulares como a capacidade de assimilação, metabolização e excreção desses compostos (Neff, 2001).

Para os mexilhões existem duas rotas principais de assimilação. A primeira é a assimilação dos HPAs solúveis em água – principalmente os de menor massa molecular compostos por 2-3 anéis aromáticos - através das brânquias e que é considerada uma via de assimilação direta. A segunda, considerada indireta, se dá através da absorção da menor fração granulométrica sedimentar (< 62 µm) e assimilação dos HPAs pelo trato digestivo sendo este mecanismo responsável pela absorção dos compostos de maior massa molecular compostos por 4-6 anéis aromáticos (Baumard *et al.*, 1998a; Baumard *et al.*, 1998b) .

A excreção de HPAs por mexilhões pode ocorrer por difusão passiva dos compostos não-metabolizados ou como resultado de seu metabolismo. Rantamaki (1997) observou uma maior taxa de depuração para os HPAs de 2-3 anéis aromáticos como naftaleno, metil e dimetilnaftaleno, fenantreno e metilfenantreno em relação aos compostos pireno e fluoranteno constituídos por 4 anéis aromáticos através do estudo da espécie *Mytillus edulis*. Stegeman & Teal (1973) propõe que da mesma forma que os organismos precisam de hidrocarbonetos biogênicos, a assimilação dos HPAs ocorre seguindo os mesmos mecanismos sendo acumulados em determinados compartimentos como membranas lipídicas, dificultando a sua excreção. Tal dinâmica ocorre tipicamente para áreas que apresentam contaminação crônica (Rantamaki, 1997) como a Baía de Guanabara.

As esponjas apresentam um mecanismo de assimilação dos nutrientes de uma maneira geral simples no qual as partículas que atravessam o seu sistema aquífero ficam retidas em diversos canais pelo qual através dos poros das membranas dérmicas (que apresentam um tamanho médio máximo de 50 µm) ocorre a assimilação dos nutrientes (Reiswig, 1971; Ruppert *et al.*, 1996). Reiswig (1971) observou em um estudo com esponjas da mesma classe – demospongiae - que a espécie do presente trabalho (*Hymeniacidon heliophila*) que elas tinham a capacidade de reter partículas menores que 1 µm de diâmetro.

Como foi apresentado no capítulo 2, as esponjas não são organismos largamente empregados em estudos de biomonitoramento da contaminação por HPAs apesar de apresentarem características favoráveis à esta aplicação. Em relação aos HPA BMM como o di- e trimetil-fenantrenos e os di- e trimetildibenzotiofenos Outdot *et al.* (1981) verificaram apenas para uma espécie de esponja (*Halichondria panicea*) a diminuição da concentração desses compostos até que não pudesse ser mais detectado quando a mesma encontrava-se em um ambiente com menor grau de contaminação, indicando que esta espécie era capaz de excretar HPA BMM.

De acordo com os resultados gerados pelo presente estudo podemos afirmar que a maior concentração dos HPA AMM nos tecidos de *Hymeniacidon heliophila* ocorre devido a capacidade desta esponja assimilar partículas sub-micrométricas nas quais há uma maior adsorção destes compostos (Sheu *et al.*, 1997a).

8. Conclusões

Como a análise para HPAs em água reflete a contaminação em um curto espaço de tempo, não é possível afirmar a partir das concentrações encontradas que o Arquipélago das Cagarras possui águas contaminadas por HPAs. No entanto, devemos ter cautela em avaliar a condição da estação de Itaipu uma vez que parte do material oriundo da dragagem do porto do Rio de Janeiro foi descartado nesta região, o que pode explicar uma concentração significativa de HPAs nas águas de Itaipu.

Em relação às análises da biota, os mexilhões que são capazes de refletir melhor a condição do ambiente de estudo em relação à água, não apresentaram altas concentrações de HPAs na estação de Itaipu quando comparada ao estudo desenvolvido por Francioni (2001). O mesmo pode ser observado para as estações de coleta na ponte Rio-Niterói e Marina da Glória durante o período da estação seca indicando que a entrada crônica de HPAs na Baía de Guanabara permanece constante apesar da ocorrência de derramamentos oriundos dos setores da indústria do petróleo.

Em relação ao Arquipélago das Cagarras, as concentrações de HPAs foram baixas, semelhantes às da estação de Itaipu, indicando níveis baixos de contaminação apesar da presença de barcos turísticos e embarcações de médio porte que visitam a região para diferentes fins como o turismo, prática de esportes aquáticos como o mergulho, pesca e para a retirada do próprio mexilhão, objeto de estudo do presente trabalho, para alimentação.

Em relação as esponjas, é importante salientar que estas apresentaram uma característica importante na avaliação do nível dos HPAs: a capacidade em bioacumular uma maior quantidade dos HPAs de maior massa molecular - compostos com 5-6 anéis aromáticos - que são indicativos de contaminação oriunda da combustão incompleta da matéria orgânica. Sem perder a capacidade em bioacumular os compostos leves de maneira tão eficiente quanto os mexilhões.

As esponjas, tanto quando analisadas como *pools* quanto individualmente, conseguiram refletir o estado de contaminação das diferentes estações de maneira satisfatória quando comparadas aos mexilhões. As altas e baixas concentrações de HPAs encontradas de acordo com as diferentes estações observadas para os mexilhões foram também apresentadas pelas esponjas, bem como o perfil de contaminação para as diferentes origens dos

contaminantes. Portanto, pode-se concluir que as esponjas são bons bioindicadores de poluição para HPAs.

9. Considerações Finais e Recomendações

Apesar da eficiência em bioacumular os HPAs, o estudo de como as esponjas assimilam, metabolizam e excretam esses compostos é de grande importância para que a avaliação da contaminação do ambiente seja realizada com eficiência e precisão.

Independentemente da resposta satisfatória tanto para a análise dos *pools* de esponja quanto dos indivíduos é necessário a realização de testes com ambas alternativas a fim de diminuir o impacto gerado pela coleta dos animais para o ambiente além de diminuir os gastos e impactos gerados pelo uso de solventes tóxicos durante a análise das esponjas.

Em relação às estações escolhidas para o presente estudo, Praça XV por se localizar em uma das regiões com intenso tráfego de veículos e embarcações, além de receber diretamente o esgoto da região do centro do Rio de Janeiro é de grande importância no estudo da qualidade ambiental da Baía de Guanabara.

Itaipu também é uma estação de grande importância, bem como toda a área do Arquipélago das Cagarras. O monitoramento de áreas ainda sem grande impacto antropogênico é importante para que ações mitigadoras possam ser tomadas assim que ocorra qualquer tipo de contaminação. A instalação de gaiolas com mexilhões e esponjas nestas duas áreas seriam válidas para que o monitoramento fosse satisfatório já que a população especialmente de mexilhões é alterada significativamente devido à prática da extração desses organismos por parte da população.

O transplante das esponjas de áreas poluídas e com grande quantidade de organismos como o Quadrado da Urca para regiões limpas também seria uma alternativa para se avaliar o processo de depuração dos HPAs nesses organismos.

10. Referências Bibliográficas

- ABESSA, D.M. de S.; ZARONI, L. P.; SOUSA, E.C.P.M. de; GASPARRO, M.R.; PEREIRA, C.D.S.; RACHID, B.R. de F.; DEPLEDGE, M. & KING, R.S. (2005) Physiological and cellular reponses in two populations of the mussel *Perna perna* collected at different sites from the coast os São Paulo, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **48** (2) 217-225
- AVELAR, W.E.P.; MANTELATTO, F.L.M; TOMAZELLI, A.C.; SILVA, D.M.L.; SHUHAMA, T. & LOPES, J.L.C. (1999) The marine mussel *Perna perna* (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) as na indicator of contamination by heavy metals in the Ubatuba bay, São Paula, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* **118** 65-72
- AZEVEDO, L.A.C. 1998. **Determinação de Hidrocarbonetos em Amostras de Água e Mexilhões da Baía de Guanabara**. 141 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1998.
- AZEVEDO, L.A.; BRUNING, I.M.R. & MOREIRA, I. (2004) Hydrocarbon contamination in mussels from Guanabara Bay. *Baseline/Marine Pollution* **49** 1109-1126
- BAKER, J.E.; EISENREICH, S.J. & EADIE, B.J. (1991) Sediment trap fluxes and benthic recycling of organic carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorobiphenyl congeners in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* **21** (3) 500-509
- BATISTA, D.C.S. 2010. **Potencial das esponjas marinhas (Filo Porífera) como biomonitoras de poluição no litoral do Rio de Janeiro, RJ,**

Brasil. 202 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H. & GARRIGUES, P. (1998a) Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Chemistry* **17** (5) 765-776

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; SORBE, J.C.; BURGEOT, T. & BELLOCQ, J. (1998b) Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in Various Marine Organisms in Relation to those in Sediments and to Trophic Level. *Marine Pollution Bulletin* **36**(12) 951-960

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; NARBONNE, J.F.; BURGEOT, T.; MICHEL, X. & BELOCQ, J. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability. *Marine Environmental Research* **47** 415-439

BEEBY, A. (2001) What sentinels stand for? *Environmental Pollution* **112** 285-298

BEHYMER, T.D. & HITES, R.A. (1988) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **22** 1311-1319

BERGKNUT, M.; FRECH, K.; ANDERSSON, P.L.; HAGLUD, P. & TYSKLIND, M. 2006. Characterization and classification of complex PAH samples using GC–qMS and GC–TOFMS. *Chemosphere* **65** 2208-2215

BERTHET, B.; MOUNEYRAC, C.; PÉREZ, T. & AMIARD-TRIQUET, C. (2005) Metallothionein concentration in sponges (*Spongia officinalis*) as a

biomarker of metal contamination. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* **141** 306-313

BELLOTO, V.R. & MIEKELEY, N. (2007) Trace metals in mussel shells and corresponding soft tissue samples: a validation experiment for the use of *Perna perna* shells in pollution monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.* **389** 769-776

BIHARI, N; FAFANDEL, M & PISKUR, V. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons and ecotoxicological characterization of seawater, sediment, and mussel *Mytilus galliprovincialis* from the Gulf of Rijeka, the Adriatic Sea, Croatia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **52** 379-387

BOITSOV, S; JENSEN, H.K.B. & KLUNGSOYR, J. (2009) Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea. *Marine Environmental Research* **68** (5) 236-245

CAVALCANTE, R.M.; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M. & NASCIMENTO, R.F. (2008) Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova* **31** (6) 1371-1377

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; READMAN, J.W.; FILEMAN, T.W. MACKO, S.A. & VEIGA, A. (2002) Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry* **79** 207-227

- CARREIRA, R.S. & WAGENER, A.L.R. (1998) Speciation of sewage derived phosphorus in coastal sediments from Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **36** (10) 818-827
- CARVALHO, J.L.B. 2003. **Modelagem e análise do lançamento de efluentes através de emissários submarinos**. 188f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- CARVALHO, C.E.V.; CAVALCANTE, M.P.O.; GOMES, M.P.; FARIA, V.V. & REZENDE, C.E. (2001) Distribuição de metais pesados em mexilhões (*Perna perna*, L.) da Ilha de Santana, Macaé, SE, Brasil. *Ecotoxicological and Environmental Restoration* **4** 1-5
- CEBRIAN, E. & URIZ, M.J. (2007a) Contrasting effects of heavy metals and hydrocarbons on larval settlement and juvenile survival in sponges. *Aquatic Toxicology* **81** 137-143
- CEBRIAN, E. & URIZ, M.J. (2007b) Contrasting effects of heavy metals on sponge cell behaviour. *Arch Environ Contam Toxicol* **53** 552-558
- CLARK, R.B. 2001. Marine Pollution. 5th ed. Bath Press Ltd., Grã-bretanha. 237pp
- CHRISTENSEN, J.H.; TOMASI, G.; SCOFIELD, A.L. & MENICONI, M.F.G. (2010) A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Pollution* **158** 3290-3297
- CLARK, K.R. & WARWICK, R.M. (2001) Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation. PRIMER-E Ltd. 2^a edição. Plymouth

- CORDEIRO, L.G.S.M.; CARREIRA, R.S. & WAGENER, A.L.R. (2008) Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry* **39** 1097-1103
- CONAMA, Administrative Rule Nº 357, 17/03/2005, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente
- D'ADAMO, R.D.; PELOSI, S.; TROTTA, P. & SANSONE, G. (1997) Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Marine Chemistry* **56** 45-49
- DEGGER, N.; WEPENER, V.; RICHARDSON, B.J. & WU, R.S.S. (2011) Brown mussels (*Perna perna*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) as indicators of organic pollutants in the South African environment. *Marine Pollution Bulletin* **63** 91-97
- DEVIER, M-H; AUGAGNEUR, S.; BUDZINSKI, H.; MENACH, K.L.; MORA, P.; NARBONNE, J-F & GARRIGUES, P. (2005) One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *J. Environ. Monit.* **7** 224-240
- FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.L.R. & SCOFIELD, A.L. (2008) Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry* **39** 289-307
- FERNANDEZ, M.A.; LIMAVERDE, A.M.; SCOFIELD, A. de L. & WAGENER, A. de L. R. (2005) Preliminary evaluation of human health risks from

ingestion of organotin contaminated seafood in Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography* **53** 75-77

FRANCIONI, E. de A.L. 2001. **Acumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais traço em invertebrados marinhos e avaliação do uso de biomarcadores celulares e bioquímicos no biomonitoramento**. 167 f. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2001

FRANCIONI, E.; WAGENER, A. de L.R.; SCOFIELD, A.L.; DEPLEDGE, M.H. & CAVALIER, B. (2007a). Evaluation of the mussel *Perna perna* as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and effects. *Marine Pollution Bulletin* **54** 329-338

FRANCIONI, E.; WAGENER, A. de L.R.; SCOFIELD, A. de L.; DEPLEDGE, M.H.; CAVALIER, B.; SETTE, C.B.; CARVALHOSA, L.; LOZINSKY, C. & MARIATH, R. (2007b). Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space–time observations, source investigation and genotoxicity. *Science of the Total Environment* **372** 515-531

FROST, T.M. & REISWIG, H.M. 2001. Capítulo 4. Porifera. In: Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates. 2nd Edition. Academic Press. P. 97-133

FURLAN, E.F. 2004. **Vida útil dos mexilhões *Perna perna* cultivados no litoral norte de São Paulo: aferiação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos**. 95 f. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2004.

GARDINALI, P.R. & WADE, T.L. 1998. Contribution of PAHs, PCBs, and PCDD/PCDFs to the total induction equivalents (Σ IEs) in mollusks. *Marine Pollution Bulletin*, **37** (1-2) 27-31

GESAMP (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) 1990: The state of the marine environment. *Rep. Stud. GESAMP* (39): 111pp.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) 1993: Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. *Rep. Stu. GESAMP* (50): 180pp.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UM/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) 2007: Estimates of oil entering the marine environment from sea-based activities. *Rep. Stud. GESAMP* (75): 96pp

GUERRA, M.A.J. 2000. **Caracterização espaço-temporal do ambiente costeiro na área do emissário submarino de Ipanema**. Rio de Janeiro. Tese de Doutorado - PPGG/IGEO, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000

HAMACHER, C. 1996. **Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara**. 122 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1996

HANSEN, I.V.; WEEKS, J.M. & DEPLEDGE, M.H. (1995) Accumulation of copper, zinc, cadmium and chromium by the marine sponge *Halichondria*

panacea Pallas and the implications for biomonitoring. *Marine Pollution Bulletin* **31** (1-3) 133-138

HARRISON, R.M. & MORA, S.J. 1996. **Introductory chemistry for the environmental sciences**. 2nd ed. University Press, Cambridge. 373pp

HENRIQUES, M.B. 2004. **Resistência do mexilhão *Perna perna* (LINNAEUS, 1758) provenientes de bancos naturais da baixada santista, a variações de temperatura, salinidade, tempo de exposição ao ar e determinação da incidência de parasitismo**. 103 f. Tese de Doutorado – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Rio Claro, São Paulo, 2004.

HOLLIGER, C. & ZEHNDER, A.JB. 1996. Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Environmental Biotechnology* **7** 326-330

HOOPER, J.N.A. & VAN SOEST, R.W.M. (2002) *Systema Porifera: a Guide to the classification of sponges*, Kluwer Academic /Plenum Publishers, Nova Iorque.

IRWIN, R.J.; VANMOUWERIK, M.; STEVENS, L.; SEESE, M.D.; BASHAMW. **Environmental contaminants encyclopedia**. Fort Collins, Colorado: National Park Service, Water Resources Division; 1997

KEHRIG, H.A.; COSTA, M.; MOREIRA, I. & MALM, O. (2002) Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro. *Marine Pollution Bulletin* **44** 1018-1023

KIMBROUGH, K.L.; JOHNSON, W.E.; LAUENSTEIN, G.G.; CHRISTENSEN, J.D. & APETI, D.A. (2008) Na assesment of two decades of contaminant

monitoring in the nation's coastal zone. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 74. 105 pp.

KJERFVE, B.; RIBEIRO, C.H.A.; DIAS, G.T.M.; FILIPPO, A.M. & QUARESMA, V, DA S. (1997) Oceanographic characteristics of a impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research* **17** (13) 1609-1943

KRAUSS, M. & WILCKE, W. (2005) Persistent organic pollutants in soil density fractions: distribution and sorption strength. *Chemosphere* **59** 1507-1515

LAW, R.J.; KELLY, C.A.; BAKER, K.L.; LANGFORD, K.H. & BARTLETT, T. (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, mussels and crustacean at a former gasworks site in Shoreham-by-Sea, UK. *Marine Pollution Bulletin* **44** 903-911

LAWS, E.A. 2000. **Aquatic Pollution: an introductory text**. 3rd ed. John Wiley & Sons, USA. 639pp

LIPIATOU, E.; TOLOSA, I.; SIMÓ, R.; BOULOUBASSI, I.; DACHS, J.; MARTI, S.; SICRE, M.-A.; BAYONA, J.M.; GRIMALT, J.O.; SALIOT, A. & ALBAIGÉS, J. (1997) Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II* **44** (3-4) 881-905

LIPPOLD, H.; GOTTSCHALCH, U. & KUPSCH, H. 2008. Joint influence of surfactants and humic acids matter on PAH solubility. Are mixed micelles formed? *Chemosphere* **70** 1979-1986

- LERNER, C; MOTHES, B. & CARRARO, J.L. (2005) Novos registros e ampliação de limites meridionais de distribuição de poríferos (Porífera, Demospongiae) no Atlântico sudoeste. *Revista Brasileira de Zoologia* **22** 596-612
- MANZONI, G.C. 2005. **Cultivo de mexilhões *Perna perna*: evolução da atividade no Brasil e avaliação econômica da realidade de Santa Catarina.** 264 f. Tese de Doutorado – Centro de Aquicultura, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, São Paulo, 2005.
- MAYER, A.M.S. & HAMANN, M.T. (2002) Marine pharmacology in 1999: compounds with antibacterial, anticoagulant, antifungal, anthelmintic, anti-inflammatory, antiplatelet, antiprotozoal and antiviral activities affecting the cardiovascular, endocrine, immune and nervous systems, and other miscellaneous mechanisms of action. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* **132** 315-339
- MECKENSTOCK, R.U.; SAFINOWSKI, M. & GRIEBLER, C. (2004) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology* **49** 27-36
- MICHEL, J. (2000) Assesment and recommendations for the oil spill cleanup of Guanabara Bay, Brazil. *Spill Science & Technology Bulletin* **6** (1): 89-96
- MÜLLER, W.E.G.; WANG, X.; KROPF, K.; USHIJIMA, H.; GEURTSSEN, W.; ECKERT, C.; TAHIR, M.N.; TREMEL, W.; BOREIJO, A.; SCHLOBMACHER, U.; LI, J. & SCHRÖDER, H.C. (2008) Bioorganic/inorganic hybrid composition of sponge spicules: matrix of the giant spicules and of the comitalia of the deep sea hexactinellid *Monorhaphis*. *Journal of Structural Biology* **161** 188-203

- MURICY, G. (1989). Sponges as pollution-biomonitorers at Arraial do Cabo, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Biologia*, 49 (2): 347-354
- MURICY, G. (1991). Structure des peuplements de spongiares autour de l'égout de Cortiou (Marseille, France). *Vie Milieu*. 41 (4): 205-221
- MURICY, G. *et al.* 2006. Capítulo 3. Porífera. In: LAVRADO, H.P. & IGNACIO, B.L. (Eds.). Biodiversidade bentônica da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira. Rio de Janeiro: Museu Nacional. p. 109-145 (Série Livros n.18)
- MURICY, G. & HAJDU, E. (2006). *Porifera brasiliis: guia de identificação das esponjas mais comuns do Sudeste do Brasil*. Série livros Museu Nacional, Rio de Janeiro 17, 104 pp.
- NEFF, J.M. (2001) **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Coastal Resources and Environmental Management Duxbury, Massachusetts USA
- NUDI, A.H; WAGENER, A.L.R.; FRANCIONI, E.; SCOFIELD, A.L.; SETTE, C.B. & VEIGA, A. (2007) Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. *Environment International* **33** 315-327
- OLIVEIRA, R.R.; BRESSAN, F. & SILVA-FILHO, E. (1998) Contaminação por metais pesados no sedimento e compartimentos bióticos de manguezais da Baía de Guanabara. *Anais IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros*, 30-37

- OROS, D.R. & ROSS, J.R.M. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in bivalves from the San Francisco estuary: spatial distributions, temporal trend, and sources (1993-2001). *Marine Environmental Research* **60** 466-488
- OROS, D.R.; ROSS, J.R.M.; SPIES, R.B. & MUMLEY, T. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: a 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary. *Environmental Research* **105** 101-118
- OUDOT, J.; FUSEY, P; PRAET,M.V.; FERAL, J.P. & GAIL, F. (1981) Hydrocarbon weathering in seashore invertebrates and sediments over a two-year period following the Amoco Cadiz oil spill: influence of microbial metabolism. *Environmental Pollution (Series A)* **26** 93-110.
- PAGE, D.S.; BOEHM, P.D. BROWN, J.S.; NEFF, J.M.; BURNS, W.A. & BENCE, A.E. (2005) Mussels document loss of bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and the return to baseline conditions for oiled shorelines in Prince William Sound, Alaska. *Marine Environmental Research* **60** 422-436.
- PALQVIST, A.; RASMUSSEN, L.J. & FORBES, V.E. (2006) Influence of biotransformation on trophic transfer of the PAH, fluoranthene. *Aquatic Toxicology* **80** 309-319
- PATEL, B.; BALANI, M.C. & PATEL, S. (1985) Sponge 'sentinel' of heavy metals. *The Science of the Total Environment* **41** 143-152
- PEPPER, I.L.; GERBA, C.P. & BRUSSEAU, M.L. (eds.) 1996. **Pollution Science** 1st ed. Academic Express Limited, UK. 397pp

- PEREZ, T.; LONGET, D.; SCHEMBRI, T.; REBOUILLON, P. & VACELET, J. (2005) Effect of 12 years operation of a sewage treatment plant on trace metal occurrence within a Mediterranean commercial sponge (*Spongia officinalis*, Demospongiae). *Marine Pollution Bulletin* **50** 301-309
- PERIN, G.F.R.; REBELLO, A.L.; HAMACHER, C. & SCOTTO, S. (1997) A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical. *Water Research* **31** (12) 3017-3028
- PFANNKUCHEN, M.; MARIC, D.; GODRIJAN, J.; FRITZ, G.; BRÜMMER, F.; JAKLIN, A.; HAMER, B & BATEL, R. (2009) Sponges (Porifera) and eukaryotic, unicellular plankton. A case study on *Aplysina aerophoba*, Nardo 1886 in the Northern Adriatic. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **382** 40-46
- PHILP, R.B. (1999) Cadmium content of the marine sponge *Microciona prolifera*, other sponges, water and sediment from the eastern Florida panhandle: possible effects on *Microcion* cell aggregation and potential roles of low pH and low salinity. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* **124** 41-49
- PHILLIPS, D.J.H. & RAINBOW, P.S. (1993) Biomonitoring of trace aquatic contaminant. *Elsevier*, Londres
- POETON, T.S; STENSEL, H.D. & STRAND, S.E. 1999. Biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by marine bacteria: effect of solid phase on degradation kinetics. *Wat. Res.*, **33** (3): 868-880
- RANTAMAKI, P. (1997) Release and retention of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their methylated derivatives by the common

mussel (*Mytilus edulis*) in the brackish water of the Baltic Sea. *Chemosphere* **35** (3) 487-502

RAO, J.V.; KAVITHA, P.; REDDY, N.C. & RAO, T.G. (2006) *Petrosia testudinaria* as a biomarker for metal contamination at Gulf of Mannar, southeast coast of India. *Chemosphere* **65** 634-638

RAO, J., V.; SRIKANTH, K; PALLELA R. & RAO, T.G. (2009) The use of marine sponges *Haliclona tenuiramosa* as bioindicator to monitor heavy metal pollution in the coasts of Gulf of Mannar, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **156** 451-459

REBELLO, A.I.; MOREIRA, I.; SANTELLI, R. & CHROEDER, F. (1986) The fate of heavy metals in an tropical system. *Marine Chemistry* **18** 215-222.

REHWAGEN, M.; MULLER, A.; MASSOLO, L.; HERBARTH, O. & RONCO, A. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science on the Environment* **348** 199-210

REISWIG, H.M. (1971) Particle feeding in natural populations of three marine demosponges. *Biol. Bull.* **141** 568-591

RESGALLA Jr. C. **Taxas fisiológicas e potencial do crescimento do mexilhão de cultivo *Perna perna* (L).** 2004. 146 f. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

RESGALLA Jr. C.; BRASIL, E. de S. & SALOMÃO, L.C. (2007) The effect of temperature and salinity on the fisiological rates of the mussel *Perna perna* (Linnaeus 1758). *Brazilian Archives of Biology and Technology* **50** (3) 543-556

RUPPERT, E.E., FOX, R.S. & BARNES, R.D. Esponjas e Placozoários. In: _____ **Zoologia dos Invertebrados**. 6.ed. São Paulo: Roca, 1996. p. 67-93.

SÁENZ, L.A.; SEIBERT, E.L.; ZANETTE, J.; FIEDLER, H.D.; CURTIUS, A.J.; FERREIRA, J.F.; ALMEIDA, E.A. de; MARQUES, M.R.F. & BAINY, A.C.D. (2010) Biochemical biomarkers and metals in *Perna perna* mussels from mariculture zones of Santa Catarina, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **73** 796-804

SCF, 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons—occurrence in foods, dietary exposure and health effects. Annex. Scientific Committee on Food Task Force on PAH, Chaired by J.C. Larsen, European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General, Brussels, Belgium, pp. A194.

SECCHIN, C. Mar do Rio. Andrea Jakobsson Estúdio, Rio de Janeiro, 2002

SEIXAS, T.G. & MOREIRA, I. (2007) Distribuição de selênio em organismos marinhos da Baía de Guanabara/RJ. *Química Nova* **30** (3) 554-559

SEMMLER, M.G.M.C. 2007. **Biomonitoração de Hg, Cd, Pb e outros elementos em áreas costeiras do estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado *Perna perna* (Linnaeus, 1758)**. 140 f. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SERAFIM, A.; LOPES, B.; COMPANY, R.; FERREIRA, A.M. & BEBIANNO, M.J. (2008) Comparative petroleum hydrocarbons levels and biochemical responses in mussels from hydrothermal vents (*Bathymodiolus azoricus*)

and coastal environments (*Mytilus galloprovincialis*) *Marine Pollution Bulletin* **57** 529-537

SHEMER, H. & LINDEN, K.G. 2007. Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **187** 186–195

SHEU, H.L.; LEE, W.J.; LIN, S.J.; FANG, G.C.; CHANG, H.C. & YOU, W.C. (1997) Particle-bound PAH content in ambient air. *Environmental Pollution* **96** (3) 369-382

SILVA, T.F.; AZEVEDO, D.A. & NETO, F.R.A. (2007) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **18** (3) 628-637

SOARES-GOMES, A.; NEVES, R.L.; AUCÉLIO, R.; VAN DER VEN, P.H.; PITOMBO, F.B.; MENDES, C.L.T. & ZIOLLI, R.L. (2010) 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. *Marine Pollution Bulletin* **60** 1359-1363

SROGI, K. (2007) Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ. Chem. Lett* **5** 169-195

STEGEMAN, J.M., TEAL, J.M., 1973. Accumulation, release and retention of petroleum hydrocarbons by the oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Biology* **22** 37–44.

- SUDIP K. SAMANTA,S.K., OM V. SINGH, O.V. & RAKESH K. JAIN, R.K. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. *TRENDS in Biotechnology*, **20** (6) 243-248
- SUESS, M.J. 1976. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Science of Total Environment* **6** 239-250.
- SZEFER, P.; FOWLER, S.W.; IKUTA, K.; OSUNA, F.P.; ALI, A.A.; KIM, B.-S.; FERNANDES, H.M.; BELZUNCE, M.-J.; GUTERSTAM, B.; KUNZENDORF, H.; WOLOWICZ, M.; HUMMEL, H. & DESLOUS-PAOLI, M. (2006) A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subartic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environmental Pollution* **139** 70-78.
- TAJES,J-F; FLÓREZ, F.; PEREIRA, S.; RÁBADE, T.; LAFFON, B. & MÉNDES, J. (2009) Use of three bivalve species for biomonitoring a polluted estuarine environment. *Environ. Monit. Asses.* **177** 289-300
- TOLOSA, I.; MORA, S. DE; SHEIKHOESLAMI, M.R.; VILLENEUVE, J-P.; BARTOCCI, J. & CATTINI, C. (2004) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* **48** 44-60
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. Clean Water Act. Boston, 2007
- VALAVANIDIS, A.; VLACHOGIANNI, T.; TRIANTAFILLAKI, S.; DASSENAKIS, M.; ANDROUTSOS, F. & SCOULLOS,M. (2008) Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **79** 733-739

- VIARENGO, A.; DONDERO, F.; PAMPANIN, D.M.; FABBRI, R.; POGGI, E.; MALIZIA, N.; BOLOGNESI, C.; PERRONE, E.; GOLLO, E. & COSSA, G.P. 2007. A Biomonitoring Study Assessing the Residual Biological Effects of Pollution Caused by the HAVEN Wreck on Marine Organisms in the Ligurian Sea (Italy). *Arch Environ Contam Toxicol* **53** 607-616
- VILANOVA, E., MAYER-PINTO, M., CURBELO-FERNANDEZ, M. P. & SILVA, S. H. G. (2004). The impact of a nuclear power plant discharge on the sponge community of a tropical bay (SE Brazil). *Bulletino dei Musei e degli Istituti Biologici*, 68: 647-654
- VOGEL, S (1977) Current-induced flow through living sponges in nature. *Proc.Natl. Acad. Sci. USA* **74** (5) 2069-2071
- WAGENER, A. de L.R.; BOUCH, C.; FIGUEIREDO, L.H.M.; CARREIRA, R.S. & WAGENER, K. (1992) Environmental impact on coastal waters off Rio de Janeiro due to sewage discharge via submarine outfall. *Chemistry and Ecology* **6** 19-39
- WAGENER, A. de L.R. (2009) Petróleo, poluição e energias alternativas. Coleção Oceanos, origens, transformações e o futuro, São Paulo, 80p.
- WANG, Z.; FINGAS, M. & PAGE, D.S. (1999) Oil Spill identification. *Journal of Chromatography A* **843** 369-411
- WITT, G. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **31** (4-12) 237-248
- YUAN, S.Y; WEI, S.H. & CHANG, B.V. 2000. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. *Chemosphere*, **41** 1463-1468

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

ZAHN, R.K.; ZAHN, G.; MÜLLER, W.E.G.; KURELEC, B.; RIJAVEC, M.; BATEL, R. & GIVEN, R. (1981) Assessing consequences of marine pollution by hydrocarbons using sponges as model organisms. *The Science of the Total Environment* **20** 147-169

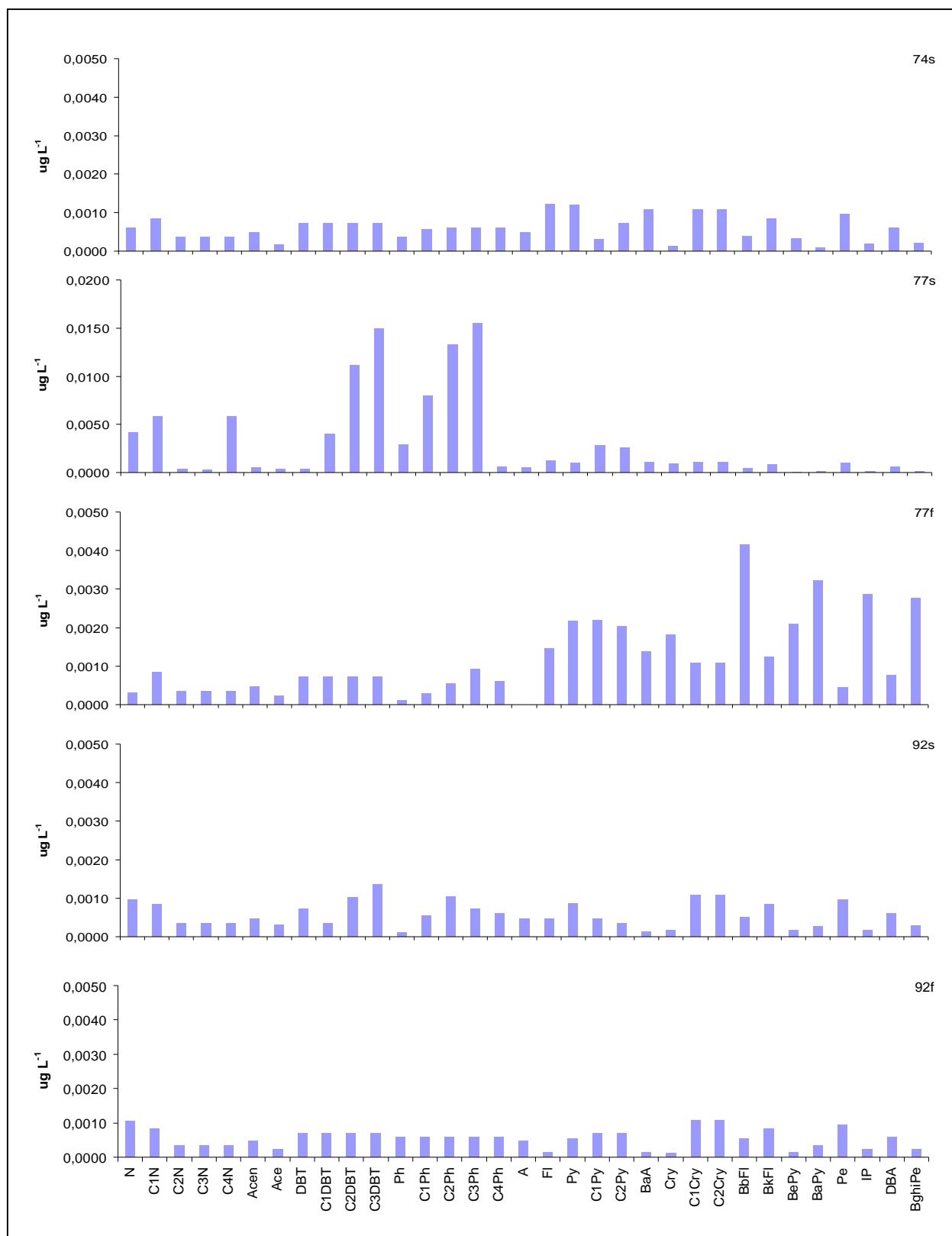
ZAHN, R.K.; KURELEC, B.; ZAHN-DAIMLER, G.; MÜLLER, W.E.G.; RIJAVEC, M.; BATEL, R.; GIVEN, R.; PONDELJAK, V. & BEYER, R. (1982) The effect of benzo(a)pyrene on sponges as model organisms in marine pollution. *Chem.-Biol. Interactions* **39** 205-220

Anexos

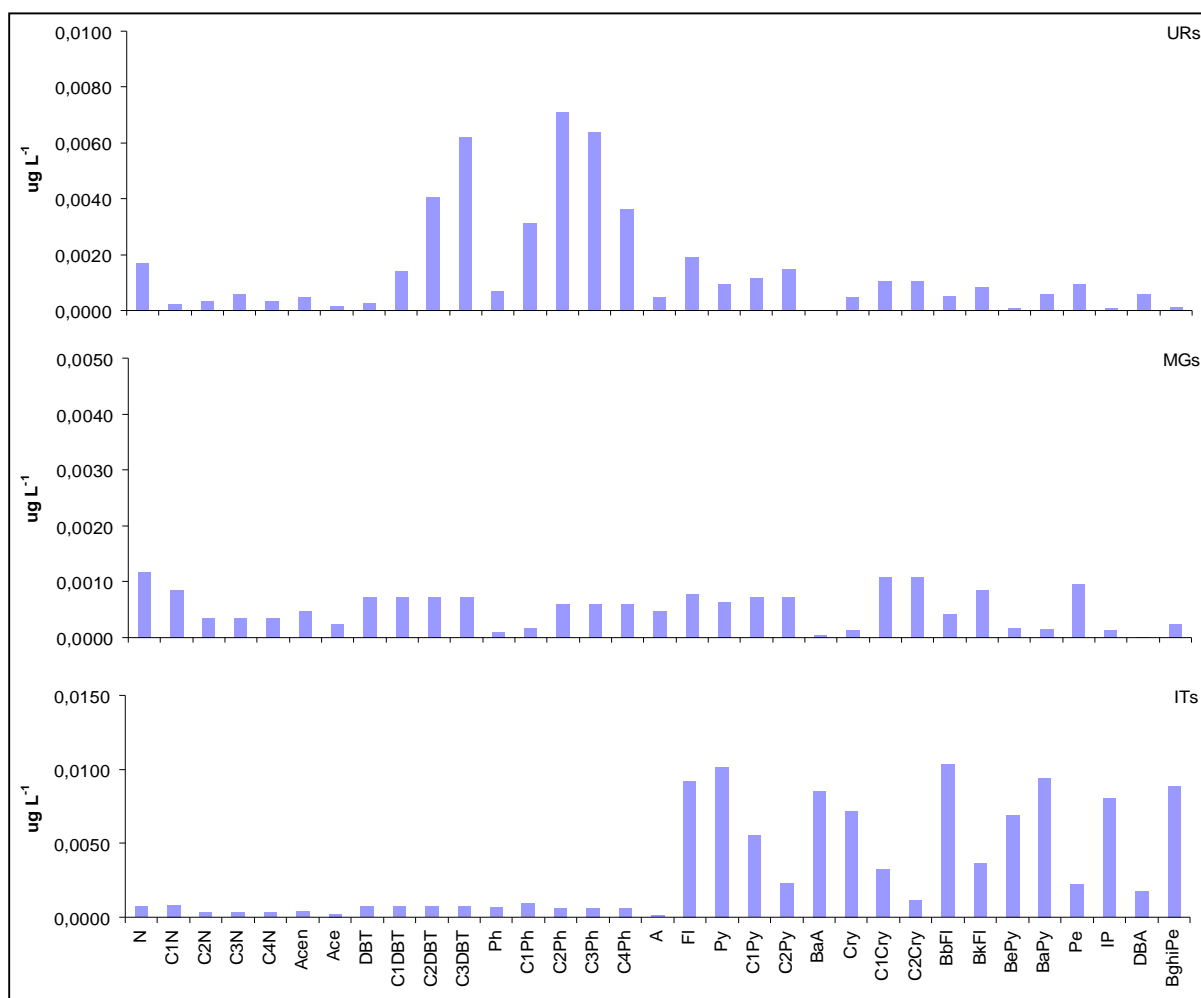
1. Água

Anexo 1.1: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng L⁻¹ e a recuperação das amostras de água para os pontos na Baía de Guanabara

Compostos	Baía de Guanabara							
	Pilar 74	Pilar 77		Pilar 92		Quadrado da Urca	Marina da Glória	Itaipu
	Superfície	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo	Superfície	Superfície	Superfície
NAF	0,61	4,15	0,32	0,97	1,06	1,68	1,17	0,72
C1_NAF	0,84	5,86	0,84	0,84	0,84	0,25	0,84	0,84
C2_NAF	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
C3_NAF	0,36	0,25	0,36	0,36	0,36	0,59	0,36	0,36
C4_NAF	0,36	5,81	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
ACENAFTY	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,38
ACE	0,17	0,37	0,24	0,31	0,24	0,17	0,24	0,24
DBZTIOF	0,72	0,37	0,72	0,72	0,72	0,27	0,72	0,72
C1_DBZTIOF	0,72	4,02	0,72	0,34	0,72	1,44	0,72	0,72
C2_DBZTIOF	0,72	11,08	0,72	1,00	0,72	4,07	0,72	0,72
C3_DBZTIOF	0,72	14,97	0,72	1,36	0,72	6,20	0,72	0,72
FEN	0,37	2,89	0,12	0,11	0,60	0,70	0,10	0,65
C1_FEN	0,57	7,91	0,28	0,53	0,60	3,12	0,17	0,97
C2_FEN	0,60	13,26	0,54	1,04	0,60	7,09	0,60	0,60
C3_FEN	0,60	15,48	0,92	0,74	0,60	6,37	0,60	0,60
C4_FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	3,61	0,60	0,60
ANT	0,48	0,48	0,01	0,48	0,48	0,48	0,48	0,13
FLUORAN	1,21	1,22	1,46	0,48	0,15	1,90	0,79	9,21
PIR	1,19	0,97	2,17	0,86	0,55	0,94	0,63	10,14
C1_PIR	0,30	2,80	2,18	0,48	0,72	1,16	0,72	5,54
C2_PIR	0,72	2,60	2,02	0,35	0,72	1,49	0,72	2,28
Bz(a)ANT	1,08	1,08	1,39	0,13	0,15	0,01	0,04	8,50
CRIS	0,12	0,87	1,81	0,16	0,14	0,46	0,13	7,18
C1_CRIS	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	3,24
C2_CRIS	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,19
Bz(b)FLUOR	0,39	0,42	4,15	0,51	0,54	0,50	0,43	10,33
Bz(k)FLUOR	0,84	0,84	1,23	0,84	0,84	0,84	0,84	3,62
Bz(e)PIR	0,33	0,04	2,10	0,18	0,16	0,10	0,18	6,92
Bz(a)PIR	0,09	0,14	3,23	0,27	0,36	0,60	0,15	9,42
Perileno	0,96	0,96	0,45	0,96	0,96	0,96	0,96	2,21
Indeno(123-cd)PIR	0,19	0,11	2,85	0,17	0,22	0,10	0,13	8,02
DBz(ah)ANT	0,60	0,60	0,76	0,60	0,60	0,60	0,01	1,78
Bz(ghi)PERIL	0,21	0,11	2,77	0,28	0,23	0,13	0,23	8,86
RECUPERAÇÃO (%)	95,57	89,02	84,47	99,49	76,39	77,46	90,84	82,73
Σ 15 HPA	8,26	16,43	23,49	6,53	6,41	8,16	5,52	79,31
Σ HPA _T	19,67	103,25	39,02	19,04	18,55	49,18	17,36	108,14



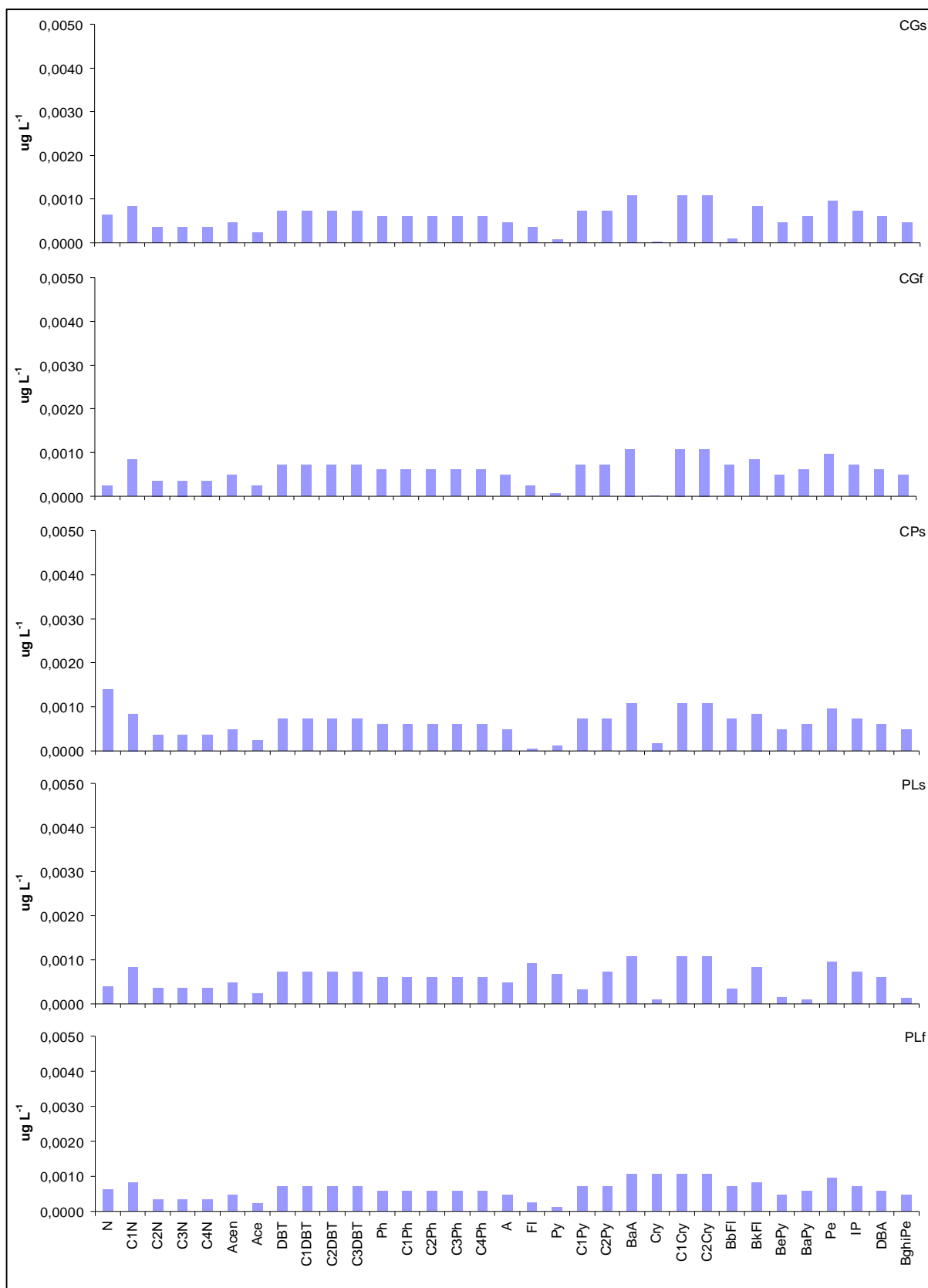
Anexo 1.2: histogramas para as amostras de água coletadas em superfície e fundo nas estações localizadas ao longo da Ponte Rio-Niterói. O subíndice 's' é referente à amostra coletada em superfície, e 'f' à amostra coletada em profundidade.



Anexo 1.3: histogramas para as amostras de água coletadas em superfície na Baía de Guanabara (Quadrado da Urca – UR, e Marina da Glória – MG) e em Itaipu (IT). O subíndice 's' refere-se à amostra coletada em superfície.

Anexo 1.4: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng L⁻¹ e a recuperação das amostras de água para os pontos no Arquipélago das Cagarras

Compostos	Arquipélago das Cagarras				
	Ilha Cagarra		Ilha Comprida	Ilha de Palmas	
	Superfície	Fundo	Fundo	Superfície	Fundo
NAF	0,64	0,24	1,40	0,39	0,63
C1_NAF	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
C2_NAF	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
C3_NAF	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
C4_NAF	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
ACENAFTY	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
ACE	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
DBZTIOF	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
C1_DBZTIOF	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
C2_DBZTIOF	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
C3_DBZTIOF	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
C1_FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
C2_FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
C3_FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
C4_FEN	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
ANT	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
FLUORAN	0,36	0,24	0,05	0,92	0,26
PIR	0,09	0,06	0,12	0,68	0,11
C1_PIR	0,72	0,72	0,72	0,32	0,72
C2_PIR	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
Bz(a)ANT	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
CRIS	0,03	0,02	0,18	0,10	1,08
C1_CRIS	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
C2_CRIS	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Bz(b)FLUOR	0,10	0,72	0,72	0,33	0,72
Bz(k)FLUOR	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
Bz(e)PIR	0,48	0,48	0,48	0,15	0,48
Bz(a)PIR	0,60	0,60	0,60	0,11	0,60
Perileno	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Indeno(123-cd)PIR	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
DBz(ah)ANT	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Bz(ghi)PERIL	0,48	0,48	0,48	0,14	0,48
RECUPERAÇÃO (%)	90,39	73,21	74,03	87,98	84,74
Σ 15 HPA	7,54	7,99	8,03	8,14	9,14
Σ HPA _T	21,03	21,07	22,27	20,65	22,61

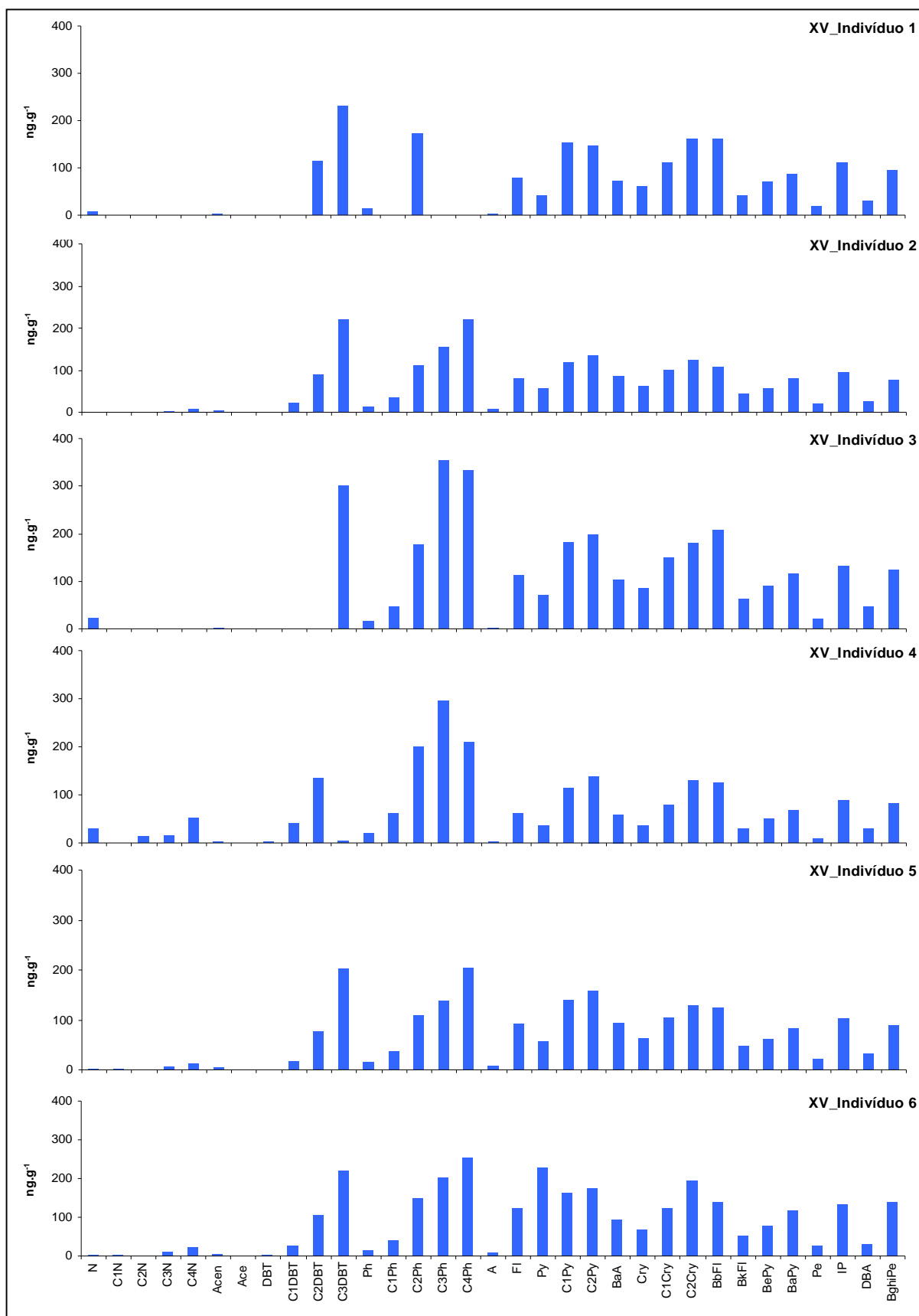


Anexo 1.5: histogramas para as amostras de água coletadas nas estações localizadas no Arquipélago das Cagarras (Ilha Cagarra – CG; Ilha Comprida – CP; Ilha de Palmas – PL). O subíndice 's' refere-se à amostra coletada em superfície, e 'f' à amostra coletada em profundidade.

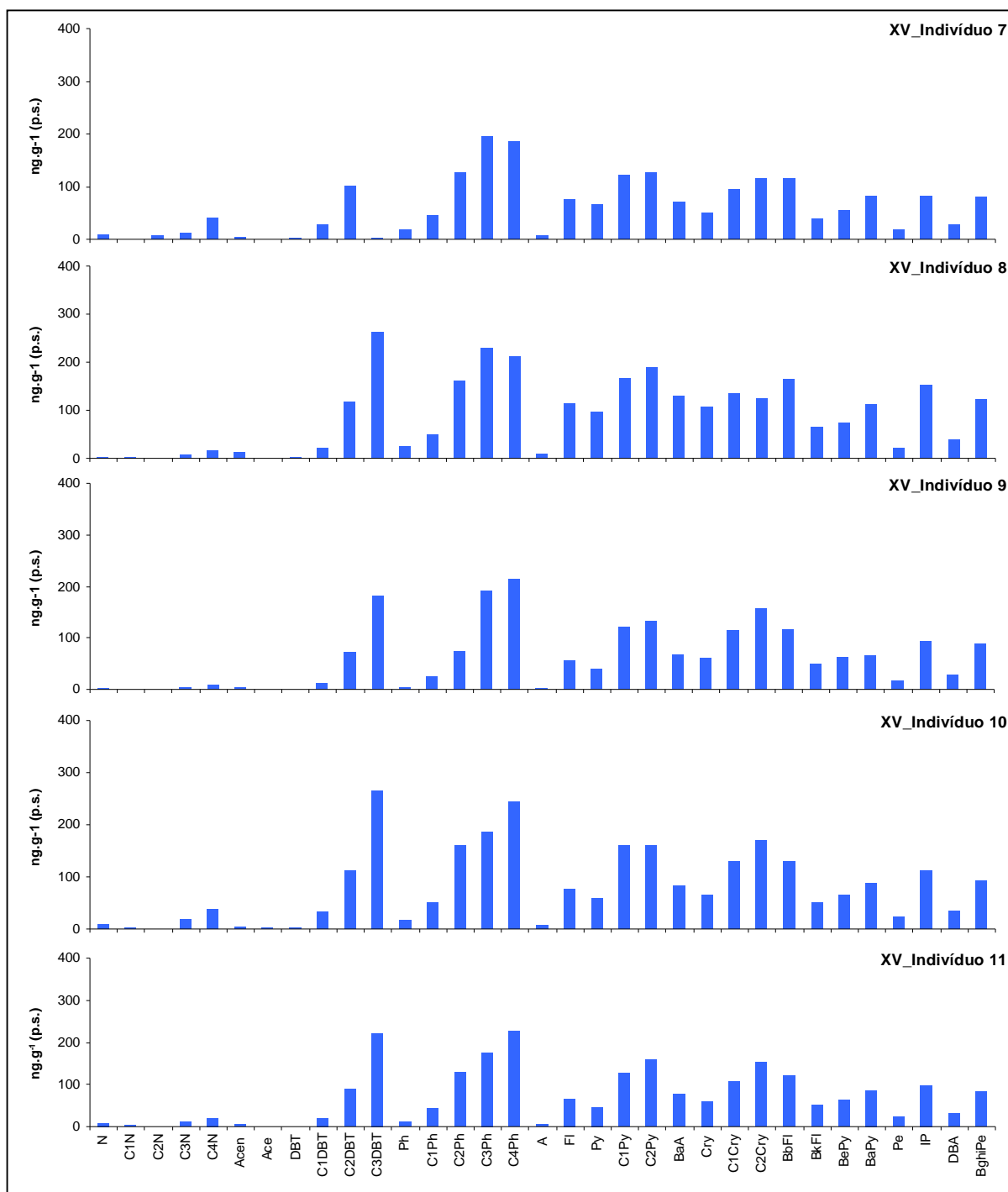
2. Esponjas

Anexo 2.1: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 11 indivíduos de esponja coletados no ponto amostral Praça XV

Compostos	Praça XV										
	Indivíduos de esponja										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NAF	6,03	0,83	23,25	28,75	1,90	4,25	8,12	2,37	2,15	8,85	7,32
C1_NAF	0,23	0,23	0,23	0,23	1,17	1,86	0,23	1,66	0,23	3,10	1,98
C2_NAF	0,10	0,10	0,10	14,42	0,10	0,10	6,13	0,10	0,10	0,10	0,10
C3_NAF	0,10	2,68	0,10	15,20	6,32	10,96	11,78	7,48	4,38	18,28	11,29
C4_NAF	0,10	7,90	0,10	51,57	13,38	22,37	40,96	17,73	10,29	37,61	20,98
CENAFY	2,46	4,26	3,31	1,33	4,50	4,37	3,74	12,14	4,31	5,22	5,10
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,83	0,07	0,31	0,07	1,39	0,83
DBZTIOF	0,20	1,22	0,20	2,37	0,99	2,31	1,66	2,23	0,83	2,29	1,06
_DBZTIOF	0,20	24,28	0,20	41,68	17,87	24,36	26,85	22,52	10,63	31,81	19,91
_DBZTIOF	114,96	92,10	0,20	135,03	76,24	104,89	100,23	117,97	71,88	111,35	90,44
_DBZTIOF	230,09	219,88	300,86	3,51	202,82	219,16	3,25	262,83	182,85	264,62	222,37
FEN	13,29	11,88	16,90	20,68	15,46	15,38	18,52	25,06	4,99	15,32	10,97
C1_FEN	0,17	35,44	46,01	61,92	37,28	40,41	45,36	50,06	24,57	51,43	42,68
C2_FEN	171,08	111,80	178,95	200,91	109,37	147,55	127,35	163,35	74,28	159,90	130,20
C3_FEN	0,17	156,70	354,36	294,70	139,22	202,36	195,63	229,24	190,71	186,18	174,51
C4_FEN	0,17	221,58	333,48	209,00	204,30	254,32	185,28	211,78	214,66	244,82	227,80
ANT	2,42	6,88	2,20	2,23	8,49	7,33	5,95	10,63	2,96	7,27	4,94
LUORAN	78,19	80,58	112,34	62,37	92,56	121,55	76,08	114,97	56,94	77,76	66,39
PIR	42,35	57,97	72,10	36,65	56,14	229,59	66,07	98,57	38,73	58,40	44,98
C1_PIR	153,98	118,38	181,98	114,40	141,04	161,57	121,83	167,91	122,19	159,69	126,92
C2_PIR	146,25	135,31	199,32	138,12	157,81	173,45	126,70	190,61	133,22	160,36	156,84
3z(a)ANT	71,43	84,72	104,68	59,84	93,99	94,87	71,00	129,60	68,94	84,09	78,23
CRIS	59,67	62,80	85,22	36,93	64,37	69,42	49,62	108,46	60,79	65,53	59,51
C1_CRIS	112,60	101,67	150,95	80,64	105,81	123,58	95,31	135,29	113,74	129,21	106,11
C2_CRIS	159,70	125,04	179,44	130,50	130,45	193,85	115,60	125,94	156,26	169,17	151,91
(b)FLUOR	159,60	108,70	207,62	125,81	125,80	141,30	115,10	166,18	117,20	129,36	119,61
(k)FLUOR	40,99	43,35	62,46	30,67	47,90	50,52	37,95	63,83	48,90	51,65	50,66
Bz(e)PIR	69,91	56,78	89,30	49,92	61,30	75,72	55,99	75,05	62,56	64,53	64,44
Bz(a)PIR	86,27	81,61	115,73	67,15	83,70	117,05	83,03	112,00	65,41	89,50	85,94
Perileno	17,47	20,76	21,16	9,91	20,89	24,76	18,55	21,61	16,09	23,11	21,98
o(123-cd)PIR	110,69	96,09	132,81	89,36	104,22	134,90	82,25	151,29	93,58	110,98	96,54
3z(ah)ANT	29,35	26,75	45,61	30,40	33,08	31,51	27,79	39,90	29,15	34,47	32,06
(ghi)PERIL	96,23	78,30	124,87	80,91	91,07	140,64	80,58	121,62	88,62	92,48	82,60
PERAÇÃO (%)	77.24	65.01	81.07	68.10	81.06	67.64	83.38	122.99	90.75	109.14	100.67
15 HPA	798.95	743.99	1109.09	673.09	823.17	1163.05	725.81	1156.94	682.67	832.27	745.56
Σ HPA_T	2236.03	2175.52	3144.89	2226.89	2250.34	2948.39	2004.27	2959.43	2071.32	2652.84	2317.96



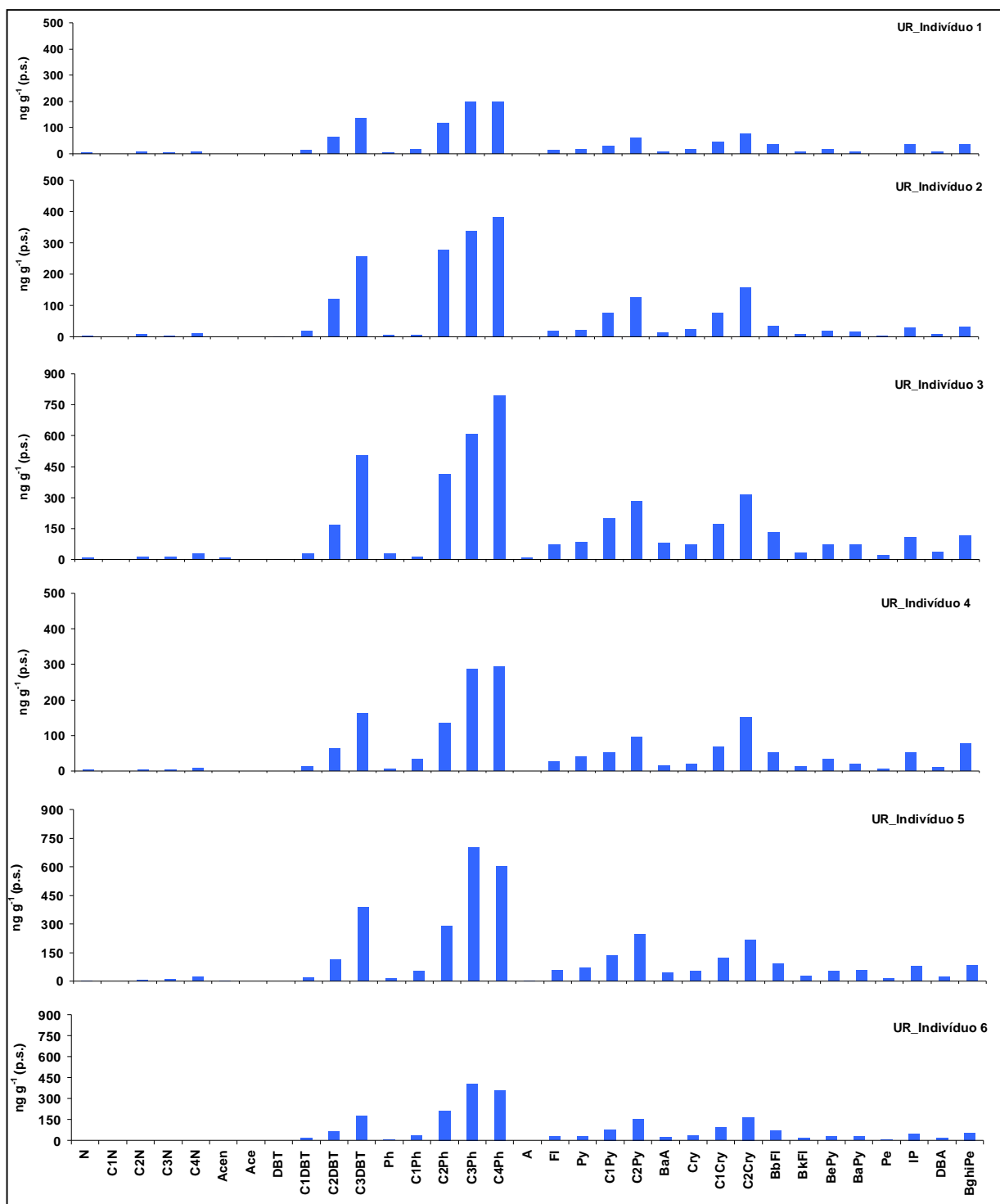
Anexo 2.2 : histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 1 a 6 de esponja coletados na estação Praça XV.



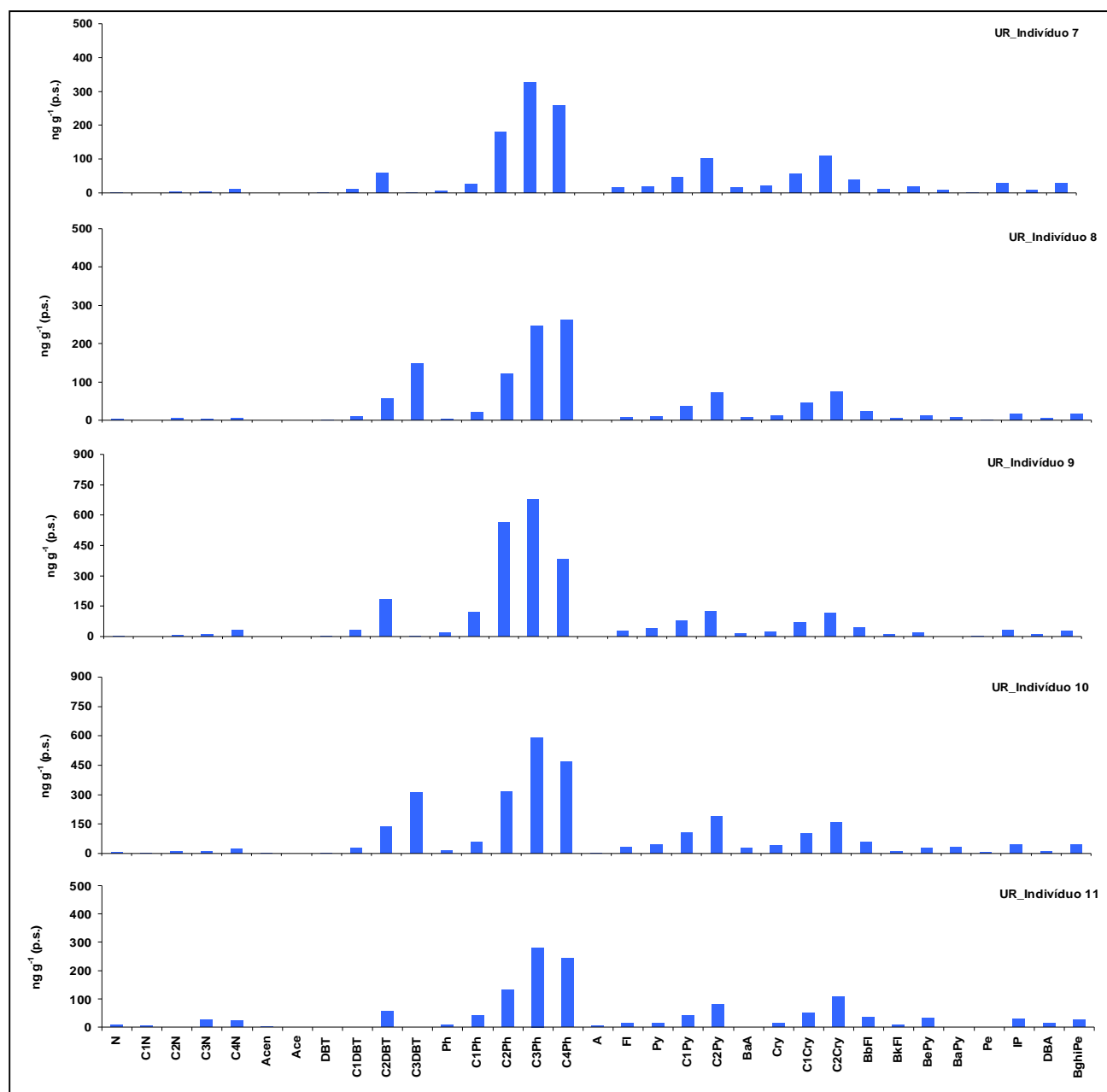
Anexo 2.3 : histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 7 a 11 de esponja coletados na estação Praça XV.

Anexo 2.4: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g⁻¹ e a recuperação de 11 indivíduos de esponja coletados no ponto amostral Quadrado da Urca

Indivíduos	Quadrado da Urca										
	Indivíduos de esponja										
Indivíduos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NAF	3,87	3,23	9,29	3,21	4,51	0,83	2,31	2,88	1,87	5,09	6,56
C1_NAF	0,96	0,96	2,98	0,23	1,66	0,23	0,23	0,23	0,23	1,71	5,31
C2_NAF	6,04	7,58	14,15	4,22	7,69	0,10	3,53	5,33	5,49	11,15	0,10
C3_NAF	5,52	4,41	12,97	4,25	9,00	0,10	4,26	2,49	11,70	9,46	26,98
C4_NAF	9,48	12,84	27,34	9,30	22,79	0,10	10,49	5,93	31,65	22,86	22,70
ENAF	0,13	0,83	8,68	0,83	2,88	0,83	0,83	0,13	0,83	1,71	1,60
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,83	0,07	0,07	0,07	0,07	0,83	0,07
DBZTIOF	0,83	1,08	3,24	0,84	1,20	0,83	0,99	0,83	2,77	2,27	0,96
DBZTIOF	15,23	18,50	31,52	12,66	22,08	12,35	10,97	10,78	33,67	29,35	0,20
DBZTIOF	63,22	119,37	167,76	62,90	115,10	64,47	60,65	57,97	183,70	134,68	56,21
DBZTIOF	137,15	257,18	506,67	162,87	388,59	174,80	1,40	148,60	3,58	310,61	0,83
FEN	5,83	6,11	32,50	5,49	18,05	5,02	5,04	2,64	22,57	17,00	6,41
C1_FEN	16,07	5,98	12,24	34,41	56,79	35,76	27,27	20,01	122,16	59,59	39,47
C2_FEN	117,92	278,46	414,55	134,61	288,50	210,68	181,42	122,52	565,71	317,68	132,58
C3_FEN	196,18	338,24	608,82	286,71	699,19	408,34	327,60	246,93	675,26	592,84	280,08
C4_FEN	198,68	382,24	793,29	293,57	602,50	358,95	258,79	262,09	381,63	467,87	243,03
ANT	0,13	1,18	9,89	0,13	4,06	0,13	0,13	0,13	0,91	3,02	3,72
LUORAN	13,28	18,27	74,55	24,46	58,26	27,34	16,81	8,05	27,43	34,33	13,52
PIR	17,60	22,96	83,88	39,86	72,49	30,49	19,82	9,66	39,07	45,13	13,23
C1_PIR	31,43	75,04	198,35	52,18	135,10	77,81	48,38	36,90	80,01	107,04	41,65
C2_PIR	60,56	126,08	282,75	96,38	244,90	156,80	101,99	73,75	122,83	188,57	79,26
3z(a)ANT	9,15	13,73	81,89	14,33	45,92	24,48	16,33	7,29	14,82	28,38	0,30
CRIS	17,04	23,09	70,42	19,97	54,29	34,48	20,47	12,42	24,18	40,27	13,40
C1_CRIS	43,87	76,61	175,69	67,82	125,65	90,74	58,94	45,40	69,23	99,26	48,73
C2_CRIS	77,34	158,46	315,54	149,80	215,90	163,63	108,48	74,48	114,64	156,55	108,40
o)FLUOR	38,14	34,56	134,27	53,32	94,01	65,74	38,37	23,26	41,64	60,44	34,42
k)FLUOR	10,32	9,81	32,95	12,18	26,13	16,09	9,91	5,71	9,81	14,12	7,36
Bz(e)PIR	18,56	19,94	74,77	33,22	52,57	31,43	20,19	11,72	19,23	27,20	30,84
Bz(a)PIR	10,14	16,77	75,50	20,25	57,40	28,34	9,20	7,87	0,17	31,86	0,17
Perileno	0,98	3,76	23,06	4,65	14,92	7,13	2,40	1,96	2,05	7,23	0,27
3-cd)PIR	35,52	30,99	109,23	51,46	80,43	46,97	29,71	17,33	29,61	43,05	27,93
z(ah)ANT	9,40	8,39	36,06	10,82	22,85	14,70	9,60	5,12	8,50	13,59	12,89
hi)PERIL	36,95	31,04	114,36	76,93	84,38	55,25	29,52	16,59	28,32	46,59	24,61
CAO (%)	74.14	74.90	60.14	56.69	62.68	69.90	69.82	95.47	53.63	66.16	52.29
15 HPA	207.25	220.60	873.47	332.53	625.87	350.11	207.82	118.80	249.16	385.06	165.65
Σ HPA_T	1206.91	2107.25	4539.16	1742.94	3629.51	2143.29	1435.55	1245.96	2674.47	2930.88	1281.94



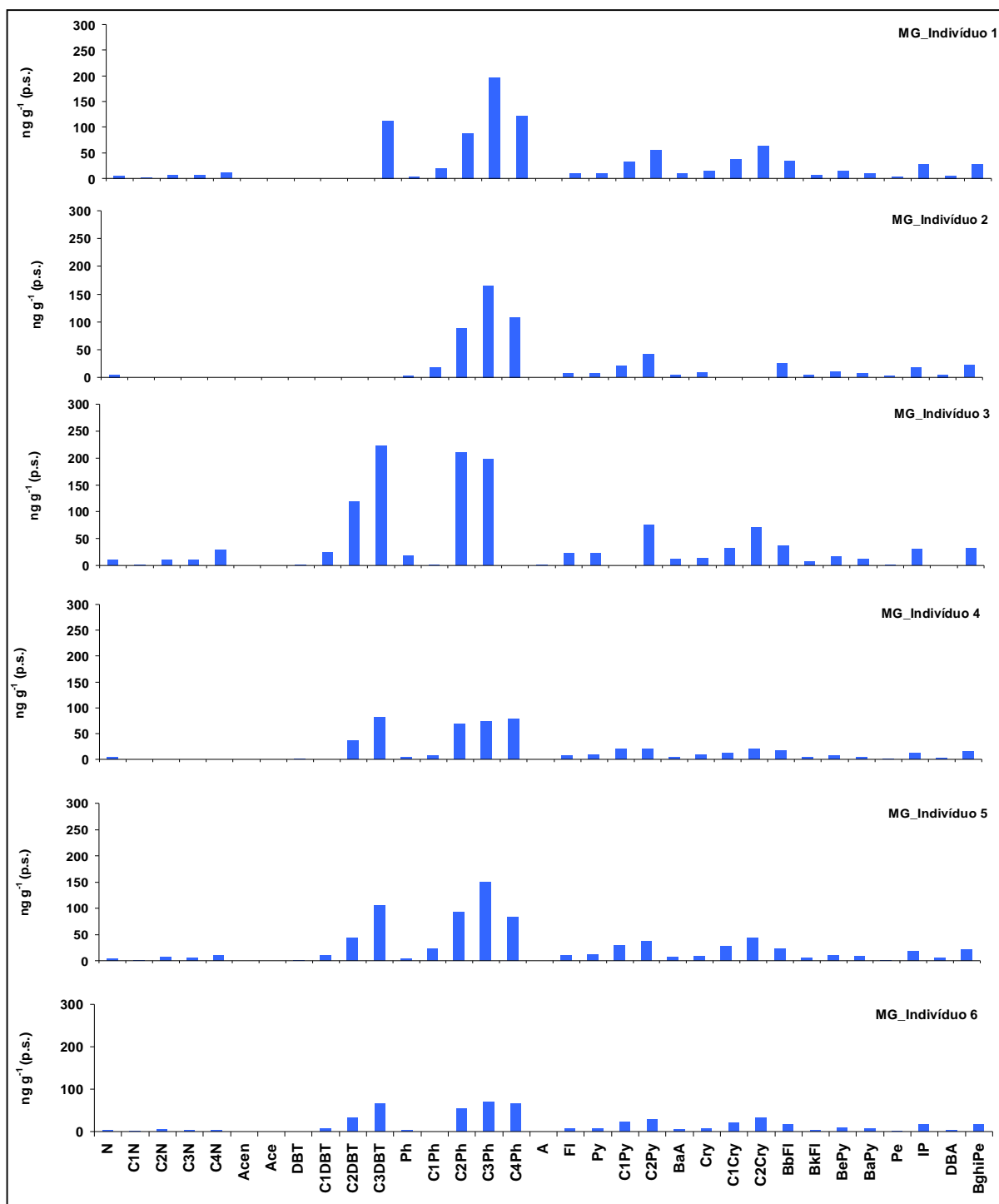
Anexo 2.5 : histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 1 a 6 de esponja coletados na estação Quadrado da Urca.



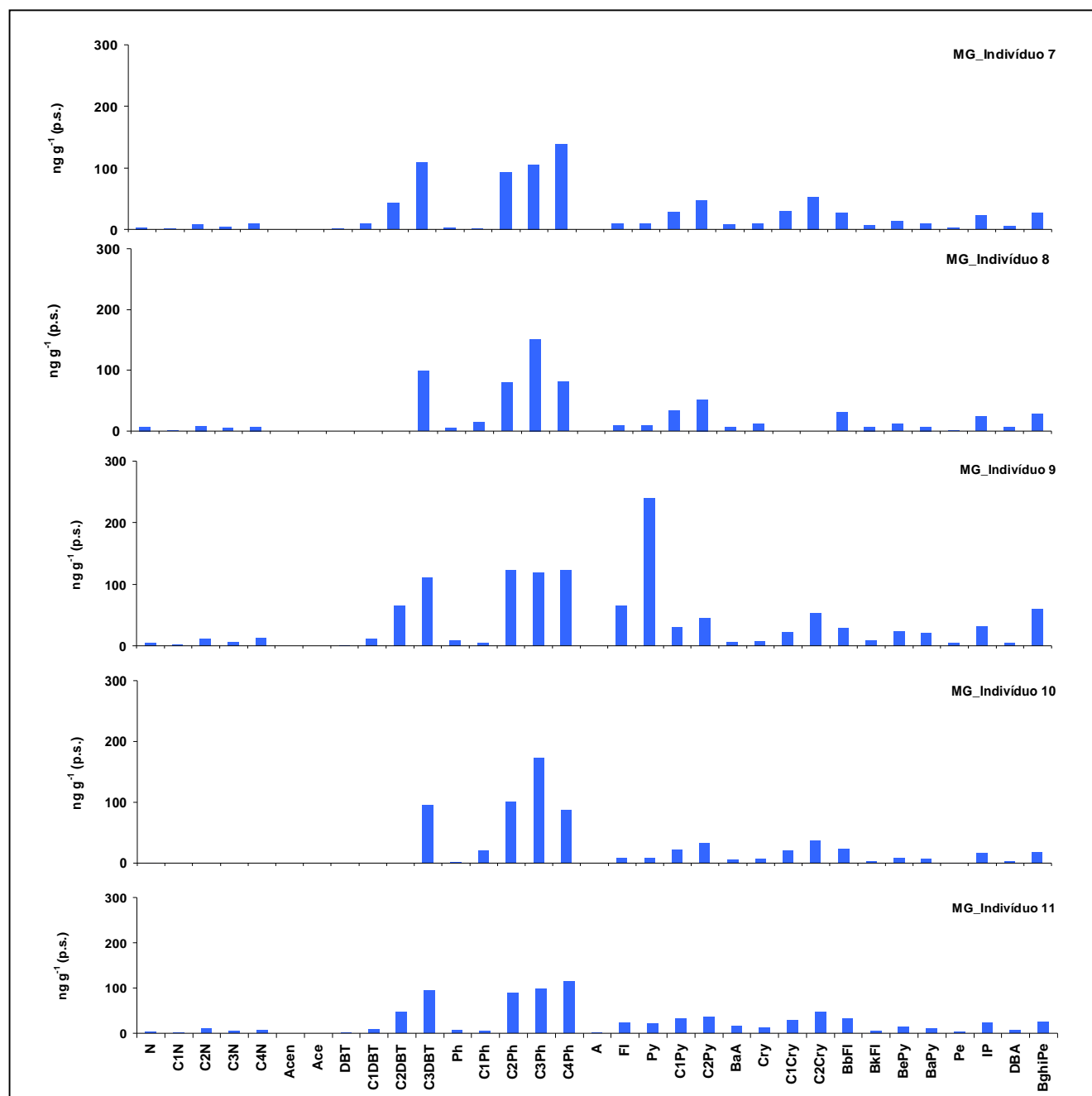
Anexo 2.6: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 7 a 11 de esponja coletados na estação Quadrado da Urca.

Anexo 2.7: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 11 indivíduos de esponja coletados no ponto amostral Marina da Glória

Compostos	Marina da Glória										
	Indivíduos de esponja										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NAF	4,89	5,10	9,87	4,05	3,64	2,97	3,80	7,14	4,31	0,83	2,24
C1_NAF	1,07	0,23	0,96	0,23	0,96	0,96	0,96	0,96	1,66	0,23	0,96
C2_NAF	6,85	0,10	10,18	0,10	6,79	4,49	8,02	7,87	11,57	0,10	9,86
C3_NAF	6,59	0,10	9,48	0,10	5,25	2,55	4,14	4,33	5,60	0,10	3,96
C4_NAF	10,55	0,10	28,42	0,10	10,95	4,17	9,02	6,80	13,08	0,10	7,33
ACENAFTY	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
DBZTIOF	0,20	0,20	1,66	0,83	0,83	0,83	0,83	0,20	0,97	0,20	0,83
C1_DBZTIOF	0,20	0,20	23,46	0,20	10,74	7,21	9,36	0,20	10,91	0,20	9,07
C2_DBZTIOF	0,20	0,20	118,87	36,24	44,96	31,01	42,74	0,20	64,66	0,20	45,95
C3_DBZTIOF	112,64	0,20	222,08	80,53	106,32	66,97	109,57	99,24	111,12	95,66	93,94
FEN	4,58	3,15	17,89	3,68	4,12	3,36	3,48	5,20	8,40	2,84	6,63
C1_FEN	19,83	17,84	1,28	8,23	22,86	0,17	1,63	14,71	4,60	20,93	4,39
C2_FEN	88,18	88,66	209,95	69,11	92,28	55,47	92,60	80,84	123,01	100,62	89,10
C3_FEN	196,26	165,76	198,15	72,51	150,14	70,09	105,15	150,73	119,26	173,08	99,17
C4_FEN	122,06	108,08	0,17	78,30	82,62	64,31	138,67	81,34	122,27	86,66	115,14
ANT	0,13	0,13	0,83	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,83
FLUORAN	9,12	7,87	22,18	7,98	10,36	5,88	8,70	9,51	65,64	9,27	23,32
PIR	9,87	7,66	22,54	9,10	11,92	5,93	9,91	9,87	239,32	9,58	22,09
C1_PIR	31,85	20,65	0,20	19,70	29,31	21,35	27,65	33,00	31,06	22,16	31,55
C2_PIR	54,75	40,78	75,51	20,26	37,56	27,58	46,92	51,44	44,95	32,90	35,77
Bz(a)ANT	8,99	4,27	11,53	3,58	7,29	4,64	7,28	5,52	6,50	5,67	15,38
CRIS	14,28	8,50	13,84	9,27	8,66	7,03	10,12	11,48	7,75	7,06	13,68
C1_CRIS	37,10	0,30	32,23	12,73	28,82	19,23	29,55	0,30	22,24	20,71	28,61
C2_CRIS	62,69	0,30	71,78	20,22	44,40	32,41	52,34	0,30	52,36	38,08	47,93
Bz(b)FLUOR	33,30	25,81	36,29	17,19	23,58	17,30	26,51	30,52	29,00	23,12	31,79
Bz(k)FLUOR	6,62	4,71	7,39	3,50	6,01	4,12	6,33	6,69	8,47	3,54	6,42
Bz(e)PIR	14,41	11,51	16,25	6,85	10,34	7,97	13,77	11,81	23,18	8,62	13,81
Bz(a)PIR	8,88	7,54	12,15	3,54	8,81	6,73	10,45	7,46	20,87	7,42	9,68
Perileno	2,13	1,93	0,83	0,83	1,25	1,73	1,99	0,83	4,85	0,83	2,99
o(123-cd)PIR	27,86	17,78	30,38	11,73	18,15	15,84	22,14	24,10	31,60	16,23	22,74
DBz(ah)ANT	5,92	4,44	0,17	2,53	6,69	3,77	5,51	5,35	4,75	3,96	6,66
Bz(ghi)PERIL	28,01	22,01	32,24	14,60	22,17	17,26	26,50	28,11	60,43	19,07	26,69
RECUPERAÇÃO (%)	67.50	63.46	66.95	137.40	77.18	117.64	115.29	73.58	60.74	109.94	64.13
Σ 15 HPA	162.31	118.84	216.58	90.74	131.41	94.82	140.72	150.95	487.04	108.44	187.93
Σ HPA_T	929.14	574.05	1236.51	515.95	817.21	511.76	835.06	694.33	1253.58	708.19	827.46



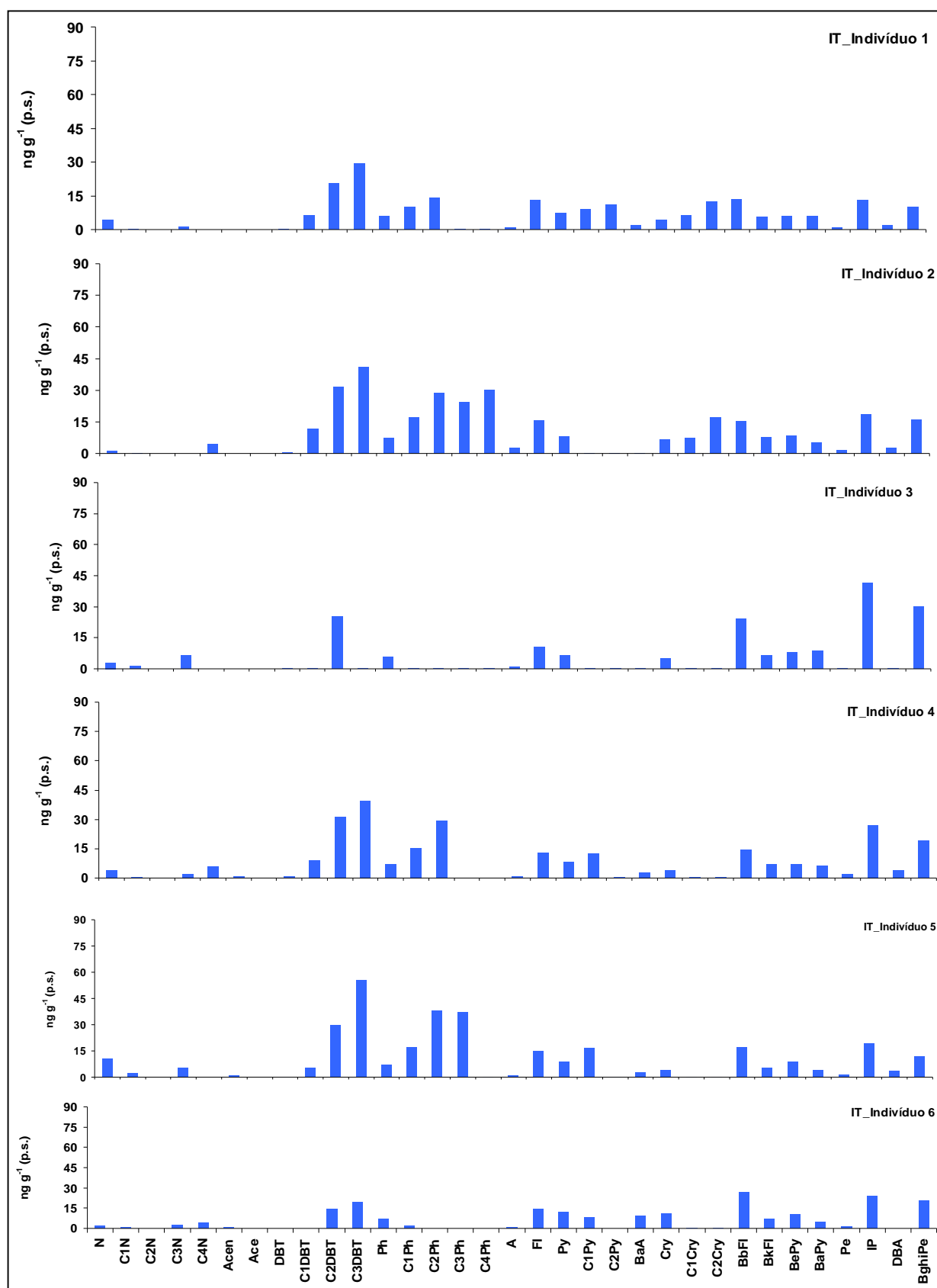
Anexo 2.8: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 1 a 6 de esponja coletados no ponto Marina da Glória.



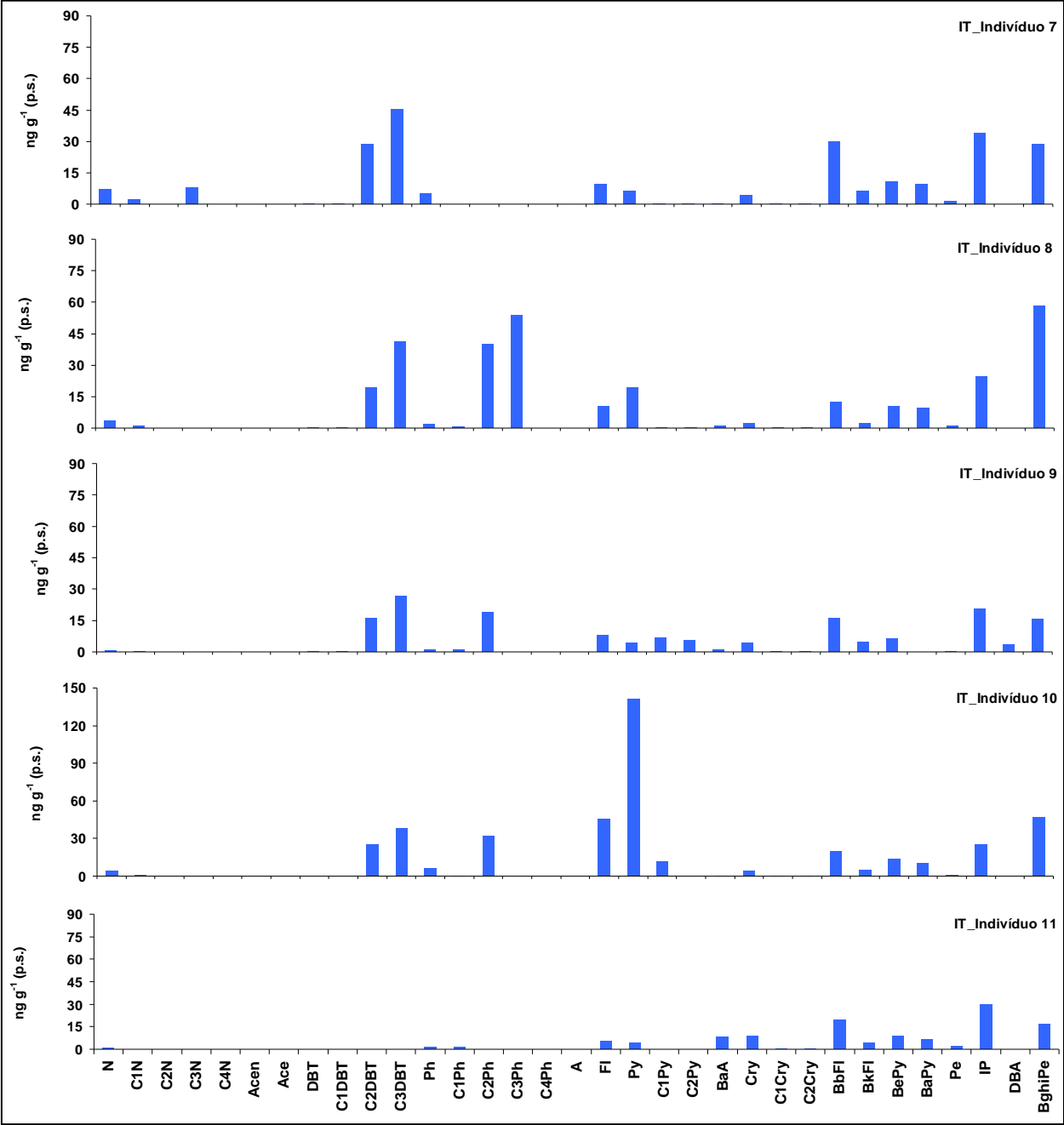
Anexo 2.9: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 7 a 11 de esponja coletados no ponto Marina da Glória.

Anexo 2.10: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g⁻¹ e a recuperação de 11 indivíduos de esponja coletados no ponto amostral Itaipu

Compostos	Itaipu										
	<i>Indivíduos de esponja</i>										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NAF	4,42	1,52	2,89	4,04	10,79	1,84	7,46	3,46	0,83	4,40	0,83
C1_NAF	0,23	0,23	1,39	0,23	2,10	0,96	2,13	0,96	0,23	0,96	0,23
C2_NAF	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
C3_NAF	1,40	0,10	6,52	2,15	5,29	2,93	8,14	0,10	0,10	0,10	0,10
C4_NAF	0,10	4,44	0,10	6,03	0,10	4,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
CENAFY	0,13	0,13	0,13	0,83	0,83	0,83	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
DBZTIOF	0,20	0,83	0,20	0,83	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
1_DBZTIOF	6,26	11,83	0,20	8,93	5,48	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
2_DBZTIOF	20,49	31,64	25,13	31,23	30,03	14,59	28,70	18,95	15,83	25,30	0,20
3_DBZTIOF	29,40	41,25	0,20	39,47	55,50	19,72	45,28	41,33	26,56	38,54	0,20
FEN	5,96	7,40	5,47	6,94	6,99	6,76	5,11	1,91	1,00	6,62	1,33
C1_FEN	10,21	17,47	0,17	15,19	17,18	1,86	0,17	0,83	1,02	0,83	1,62
C2_FEN	14,02	28,72	0,17	29,45	37,85	0,17	0,17	40,04	18,98	32,82	0,17
C3_FEN	0,17	24,38	0,17	0,17	37,47	0,17	0,17	53,95	0,17	0,17	0,17
C4_FEN	0,17	30,24	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
ANT	1,12	2,86	0,83	0,83	0,83	0,83	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
FLUORAN	13,17	15,49	10,44	12,79	14,96	14,35	9,53	10,42	8,06	45,84	5,26
PIR	7,38	8,09	6,41	8,28	9,08	12,43	6,10	19,60	4,30	140,99	4,21
C1_PIR	9,02	0,20	0,20	12,49	16,62	8,35	0,20	0,20	6,94	11,67	0,20
C2_PIR	11,14	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	5,46	0,20	0,20
Bz(a)ANT	1,93	0,30	0,30	2,94	2,87	9,09	0,30	0,98	1,08	0,30	7,92
CRIS	4,44	6,83	5,01	3,86	4,29	11,18	4,32	2,02	4,30	4,70	8,88
C1_CRIS	6,44	7,61	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
C2_CRIS	12,42	17,43	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
z(b)FLUOR	13,49	15,17	24,02	14,53	17,31	26,44	29,90	12,60	16,23	19,99	19,43
z(k)FLUOR	5,64	7,94	6,71	7,22	5,43	6,82	6,42	2,52	4,91	5,32	4,19
Bz(e)PIR	6,05	8,62	7,83	7,33	8,83	10,57	10,78	10,25	6,21	14,11	8,46
Bz(a)PIR	6,00	5,19	8,58	6,13	4,09	4,42	9,25	9,21	0,17	10,51	6,69
Perileno	1,18	1,60	0,27	1,93	1,61	1,53	1,39	1,15	0,27	1,17	1,94
no(123-cd)PIR	13,12	18,82	41,44	26,98	19,41	23,74	33,95	24,61	20,50	25,51	29,94
Bz(ah)ANT	2,09	2,83	0,17	4,23	3,48	0,17	0,17	0,17	3,61	0,17	0,17
z(ghi)PERIL	9,97	15,91	29,90	18,96	12,13	20,88	28,33	58,53	15,68	47,01	16,60
PERAÇÃO (%)	78.09	73.00	79.16	68.71	73.50	73.44	63.03	59.96	62.67	55.60	42.97
Σ 15 HPA	88.73	108.04	141.62	117.77	111.67	138.86	140.37	145.87	80.37	310.88	104.83
Σ HPA_T	216.75	333.29	182.35	272.22	329.56	202.74	236.66	312.22	161.35	435.56	116.86



Anexo 2.11: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 1 a 6 de esponja coletados no ponto Itaípu.



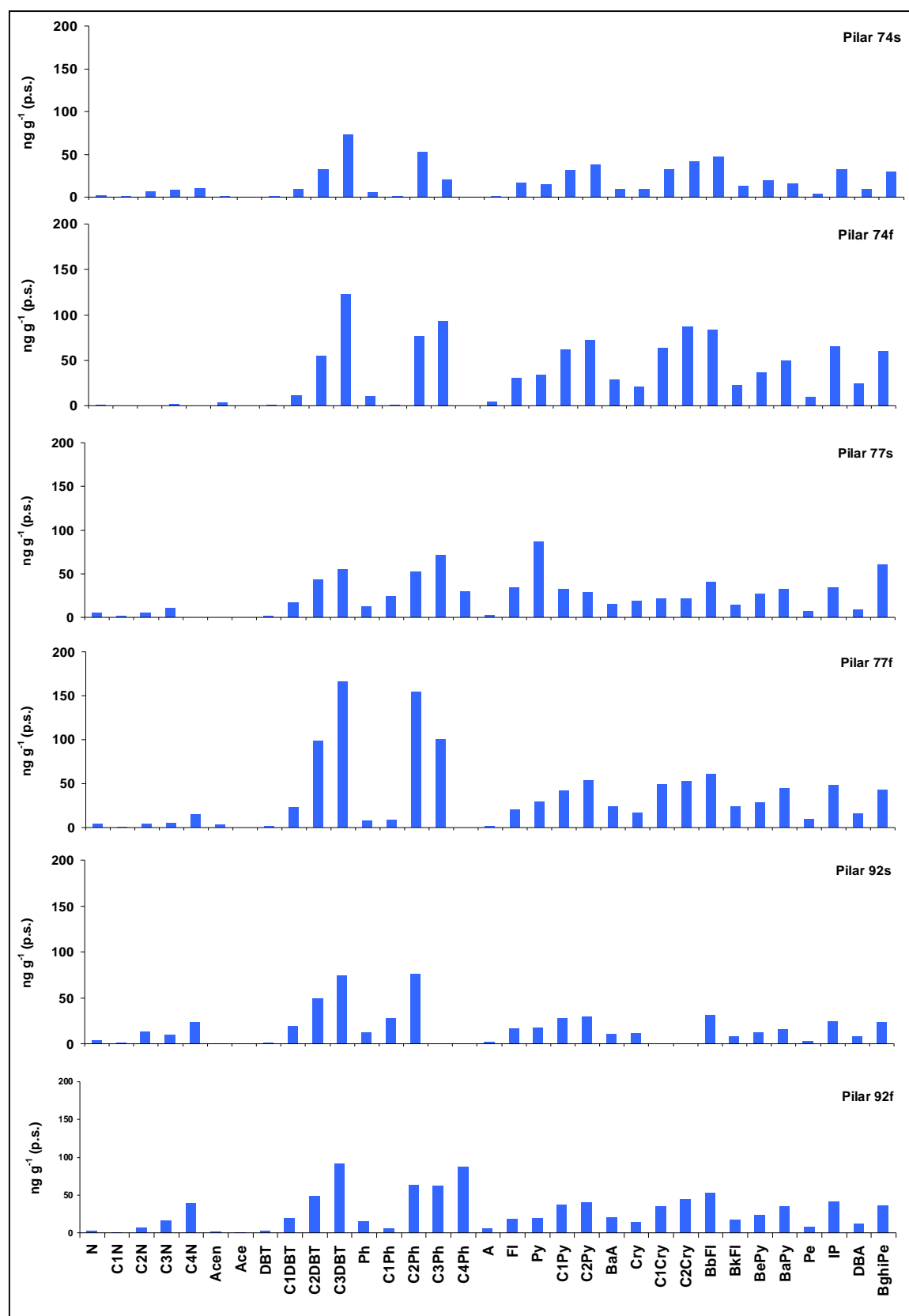
Anexo 2.12: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os indivíduos 7 a 11 de esponja coletados no ponto Itaipu.

Anexo 2.13: Tabela apresentando, resumidamente, características das esponjas coletadas individualmente nos pontos amostrais explicitados. Os valores para HPA encontram-se em ng g^{-1} .

Ponto Amostrai	$\Sigma 15$ HPA	ΣHPA_T	$\Sigma \text{HPA}_{\text{pesados}}$	$\Sigma \text{HPA}_{\text{leves}}$	Teor de Lipídeos (%)	Volume Deslocado (mL)
<i>Praça XV</i>						
1	798.95	2236.03	635,38	536,89	5.33	25.00
2	743.99	2175.52	549,54	886,64	4.23	30.00
3	1109.09	3144.89	850,50	1254,94	17.19	25.00
4	673.09	2226.89	510,88	1079,97	3.88	15.00
5	823.17	2250.34	603,21	826,43	6.24	20.00
6	1163.05	2948.39	921,24	1050,28	5.62	20.00
7	725.81	2004.27	548,77	771,35	2.64	30.00
8	1156.94	2959.43	828,45	1114,38	5.89	30.00
9	682.67	2071.32	544,16	792,54	5.97	10.00
10	832.27	2652.84	631,37	1135,66	4.85	20.00
11	745.56	2317.96	576,82	961,59	4.37	10.00
<i>Quadrado da Urca</i>						
1	207.25	1206.91	176,64	776,97	6.76	20.00
2	220.60	2107.25	174,47	1436,17	6.12	40.00
3	873.47	4539.16	661,02	2637,33	5.39	10.00
4	332.53	1742.94	298,04	1015,27	6.77	50.00
5	625.87	3629.51	490,25	2237,64	6.00	60.00
6	350.11	2143.29	289,00	1272,55	6.03	60.00
7	207.82	1435.55	166,32	894,94	3.96	50.00
8	118.80	1245.96	97,26	889,22	7.51	60.00
9	249.16	2674.47	176,36	2041,99	5.48	50.00
10	385.06	2930.88	281,97	1982,14	5.87	40.00
11	165.65	1281.94	151,46	821,32	4.22	50.00
<i>Marina da Glória</i>						
1	162.31	929.14	134,86	574,11	8.65	20.00
2	118.84	574.05	101,46	389,93	5.75	20.00
3	216.58	1236.51	157,41	852,42	4.96	10.00
4	90.74	515.95	69,03	354,21	7.57	40.00
5	131.41	817.21	107,68	542,47	5.52	60.00
6	94.82	511.76	78,91	314,57	6.83	90.00
7	140.72	835.06	121,11	529,97	5.97	20.00
8	150.95	694.33	123,91	459,78	8.03	20.00
9	487.04	1253.58	417,63	601,42	7.46	40.00
10	108.44	708.19	91,52	481,75	5.45	10.00
11	187.93	827.46	139,88	488,57	6.23	15.00
<i>Itaipu</i>						
1	88.73	216.75	63,75	93,12	5.68	20.00
2	108.04	333.29	82,57	200,15	5.00	20.00
3	141.62	182.35	125,06	42,88	8.74	15.00
4	117.77	272.22	93,66	144,93	5.83	20.00
5	111.67	329.56	79,75	209,24	6.31	15.00
6	138.86	202.74	105,47	53,78	3.38	20.00
7	140.37	236.66	124,91	98,10	6.07	10.00
8	145.87	312.22	137,50	162,30	2.38	10.00
9	80.37	161.35	71,60	65,48	5.49	20.00
10	310.88	435.56	263,61	110,51	4.12	10.00
11	104.83	116.86	89,70	5,62	4.50	30.00

Anexo 2.14: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação dos *pools* de esponjas compostos por 10 indivíduos cada. Referente aos pontos amostrados na Baía de Guanabara em superfície e fundo

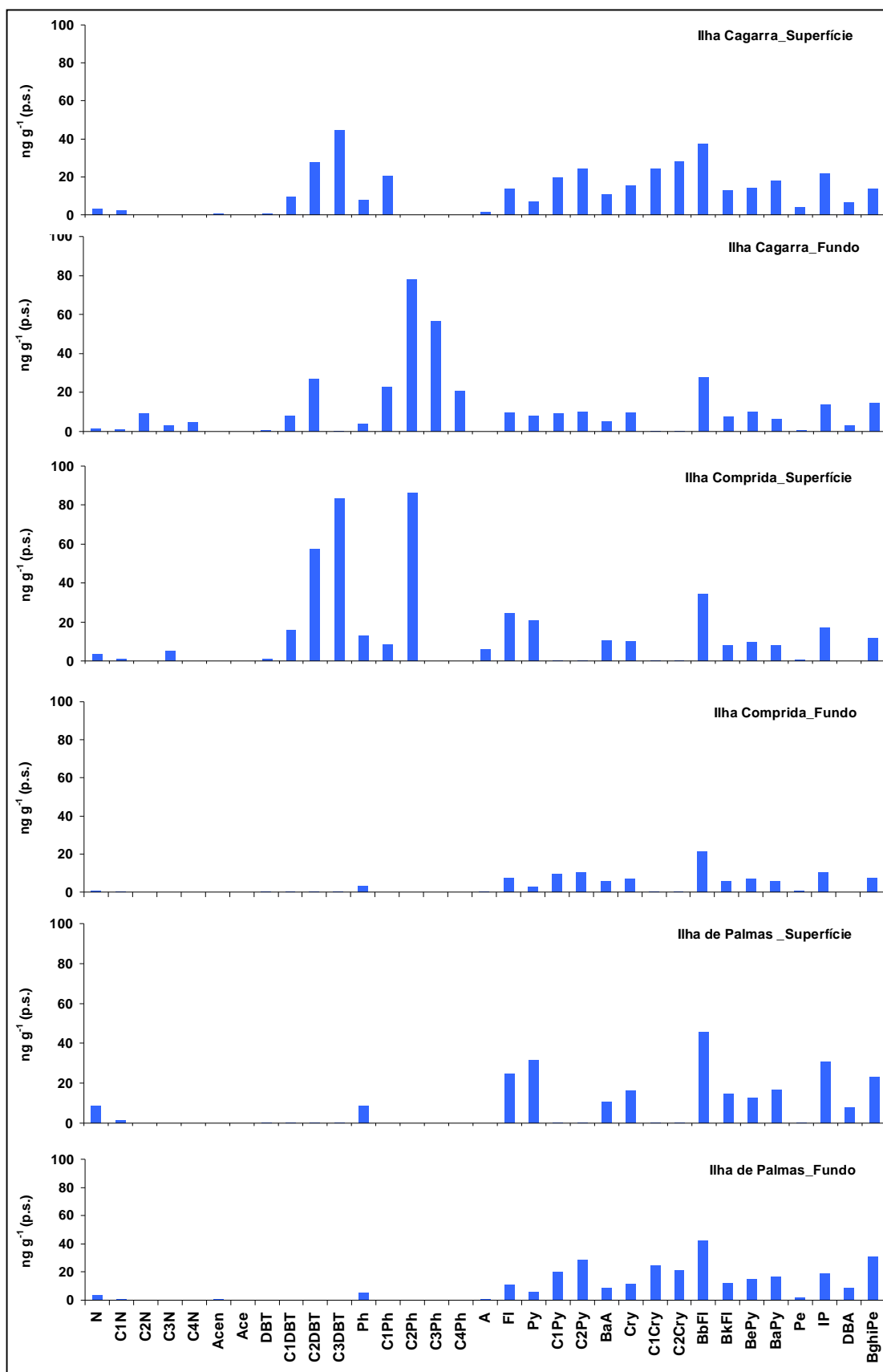
Compostos	Baía de Guanabara					
	Pilar 74		Pilar 77		Pilar 92	
	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo
NAF	2,78	0,83	4,87	3,59	3,68	3,15
C1_NAF	0,96	0,23	1,66	0,96	1,77	0,96
C2_NAF	6,64	0,10	5,22	3,66	13,53	6,15
C3_NAF	8,00	1,71	10,77	5,01	9,31	15,64
C4_NAF	10,47	0,10	0,10	14,73	23,67	39,40
ACENAFY	0,83	3,66	NF	2,99	0,83	2,01
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,83
DBZTIOF	0,83	0,83	1,94	1,57	1,63	2,82
C1_DBZTIOF	9,49	11,44	16,98	22,70	19,32	19,54
C2_DBZTIOF	33,36	54,20	42,54	98,78	49,68	48,62
C3_DBZTIOF	73,44	122,75	54,38	165,65	75,17	92,19
FEN	5,99	10,17	12,62	7,70	12,60	14,75
C1_FEN	2,01	0,83	23,97	8,62	28,17	5,75
C2_FEN	52,67	76,46	52,26	154,38	76,23	63,31
C3_FEN	20,94	93,03	71,87	99,81	0,17	61,58
C4_FEN	0,17	0,17	29,92	0,17	0,17	87,45
ANT	0,83	5,01	2,16	1,75	2,00	5,41
FLUORAN	16,71	30,63	34,39	19,96	17,33	17,88
PIR	14,71	33,62	86,09	29,18	17,81	19,66
C1_PIR	31,11	61,44	32,63	41,91	27,87	37,49
C2_PIR	38,11	72,09	28,92	53,70	29,65	40,69
Bz(a)ANT	9,13	29,64	14,58	24,36	10,28	20,32
CRIS	8,98	20,68	18,51	16,32	12,18	14,49
C1_CRIS	33,38	63,19	21,78	49,16	0,30	34,72
C2_CRIS	42,02	86,75	21,33	52,63	0,30	43,77
Bz(b)FLUOR	47,27	83,82	40,67	60,75	31,57	52,35
Bz(k)FLUOR	13,44	22,80	14,10	24,08	8,41	17,13
Bz(e)PIR	19,49	36,25	26,95	28,33	12,77	23,91
Bz(a)PIR	15,31	49,59	32,35	44,47	16,65	34,95
Perileno	4,51	9,43	7,25	9,16	3,16	7,36
Indeno(123-cd)PIR	32,63	65,87	34,55	48,31	24,45	40,88
DBz(ah)ANT	9,89	24,12	8,63	15,43	8,06	12,42
Bz(ghi)PERIL	29,88	59,79	59,89	42,80	23,62	37,03
RECUPERAÇÃO (%)	58.41	100.53	95.14	100.22	76.85	95.82
Σ 15 HPA	208,45	440,32	363,49	341,75	189,52	293,25
Σ HPA_T	596,05	1131,32	813,97	1152,67	562,38	924,60



Anexo 2.15: histogramas dos 33 HPAs quantificados para *pools* das esponjas coletadas em superfície e fundo nas estações localizadas nos pilares da Ponte Rio-Niterói, Baía de Guanabara.

Anexo 2.16: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação dos *pools* de esponjas compostos por 10 indivíduos cada. Referente aos pontos amostrados no Arquipélago das Cagarras em superfície e fundo

Compostos	Arquipélago das Cagarras					
	Cagarra		Comprida		Palmas	
	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo
NAF	3,16	1,42	3,18	0,83	8,64	3,45
C1_NAF	2,36	0,96	0,96	0,23	1,40	0,96
C2_NAF	0,10	9,01	0,10	0,10	0,10	0,10
C3_NAF	0,10	3,22	5,11	0,10	0,10	0,10
C4_NAF	0,10	4,69	0,10	0,10	0,10	0,10
ACENAFTY	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
DBZTIOF	0,83	0,83	1,05	0,20	0,20	0,20
C1_DBZTIOF	9,34	7,90	15,83	0,20	0,20	0,20
C2_DBZTIOF	27,85	27,07	57,18	0,20	0,20	0,20
C3_DBZTIOF	44,91	0,20	83,40	0,20	0,20	0,20
FEN	7,79	4,09	12,89	2,93	8,70	5,41
C1_FEN	20,34	22,60	8,50	0,17	0,17	0,17
C2_FEN	0,17	77,97	86,52	0,17	0,17	0,17
C3_FEN	0,17	56,50	0,17	0,17	0,17	0,17
C4_FEN	0,17	20,92	0,17	0,17	0,17	0,17
ANT	1,40	0,13	5,76	0,46	0,13	1,18
FLUORAN	13,82	9,40	24,62	7,58	24,80	11,25
PIR	7,26	8,23	20,99	2,77	31,55	5,89
C1_PIR	19,72	9,22	0,20	9,25	0,20	20,38
C2_PIR	24,25	10,36	0,20	10,05	0,20	29,01
Bz(a)ANT	10,98	4,99	10,73	5,51	10,66	8,49
CRIS	15,52	9,49	10,13	6,81	16,59	11,45
C1_CRIS	24,30	0,30	0,30	0,30	0,30	24,84
C2_CRIS	28,25	0,30	0,30	0,30	0,30	20,98
Bz(b)FLUOR	37,32	27,69	34,57	21,49	45,55	42,52
Bz(k)FLUOR	12,64	7,59	8,22	5,73	14,55	12,23
Bz(e)PIR	14,31	10,28	9,71	6,63	12,71	15,01
Bz(a)PIR	17,93	6,52	7,96	5,73	16,74	16,87
Perileno	4,11	0,83	0,83	0,83	0,27	2,06
Indeno(123-cd)PIR	21,82	14,06	17,28	10,05	30,74	19,27
DBz(ah)ANT	6,49	3,18	0,17	0,17	7,86	8,93
Bz(ghi)PERIL	13,99	14,49	11,64	7,59	23,19	30,72
RECUPERAÇÃO (%)	96,25	53,48	116,02	62,32	95,69	77,28
Σ 15 HPA	171,03	111,36	168,21	77,73	239,78	178,57
Σ HPA_T	392,42	374,52	438,85	107,09	256,93	293,60



Anexo 2.17 : histogramas dos 33 HPAs quantificados para *pools* das esponjas coletadas em superfície e fundo nas ilhas Cagarra, Comprida e de Palmas localizadas no Arquipélago das Cagarras.

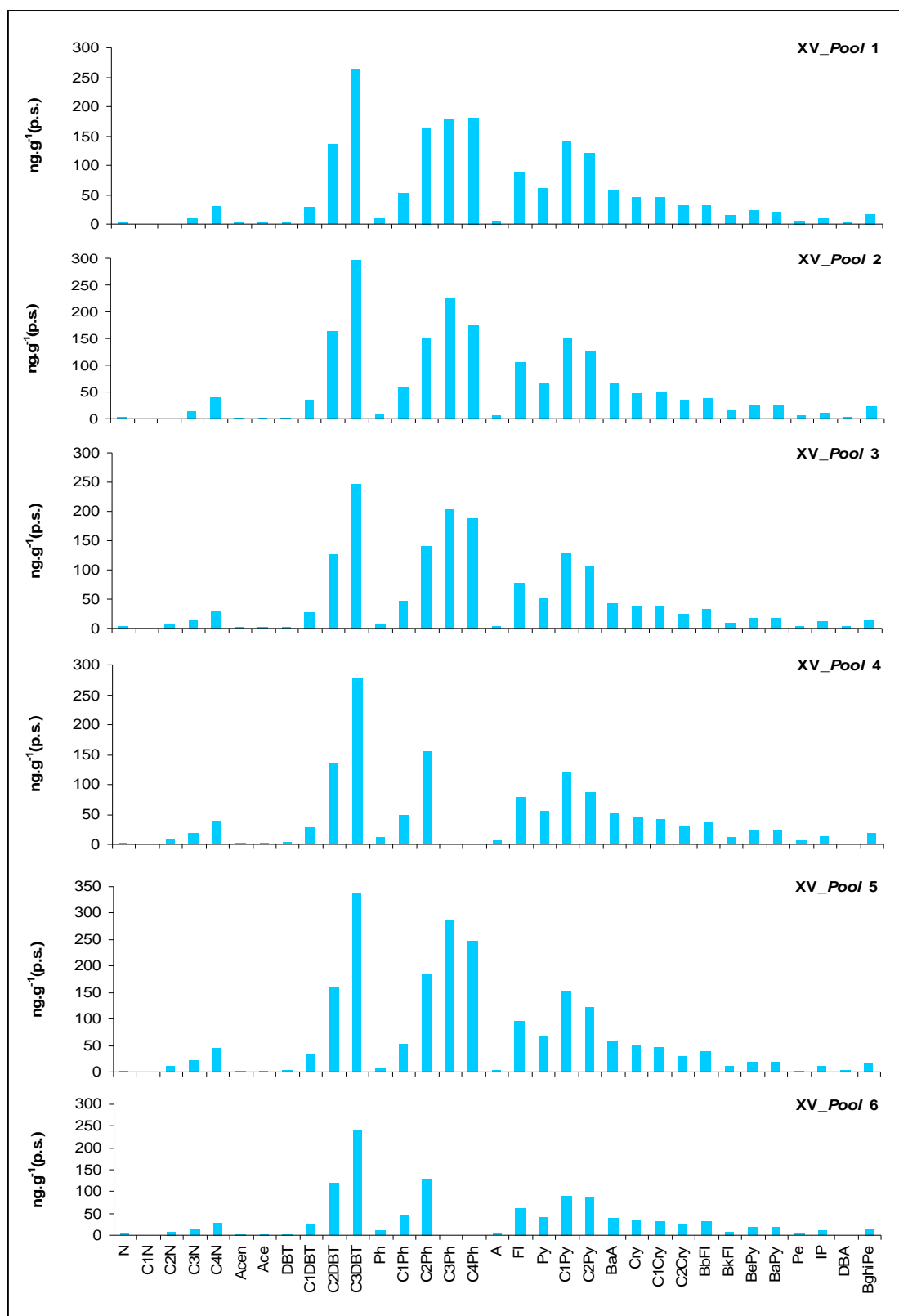
Anexo 2.18: resultados referentes aos *pools* de esponjas coletados em superfície e fundo. Os valores para HPA encontram-se em ng g^{-1} .

Ponto Amostrai	Profundidade	Σ 15 HPA	Σ HPA _T	Σ HPA _{pesados}	Σ HPA _{leves}	Teor de Lipídeos (%)
Ponte - Pilar 74	Superfície	207.89	594.04	182,62	227,75	6.37
	Fundo	439.99	1129.82	375,87	372,86	5.77
Ponte - Pilar 77	Superfície	363.42	813.44	303,24	329,10	4.60
	Fundo	341.68	1151.56	293,35	587,33	4.83
Ponte - Pilar 92	Superfície	189.18	560.97	143,33	315,08	5.12
	Fundo	292.82	923.33	238,33	461,31	4.59
Ilha Cagarra	Superfície	170.58	390.74	131,76	117,40	4.56
	Fundo	111.16	372.46	92,06	237,39	4.99
Ilha Comprida	Superfície	167.97	436.20	110,54	275,16	3.18
	Fundo	77.04	103.17	60,16	5,77	3.42
Ilha de Palmas	Superfície	239.58	253.55	182,89	20,52	4.59
	Fundo	178.37	291.29	151,44	11,60	6.33

3. Mexilhões

Anexo 3.1: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 6 *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada coletados no ponto amostral Praça XV

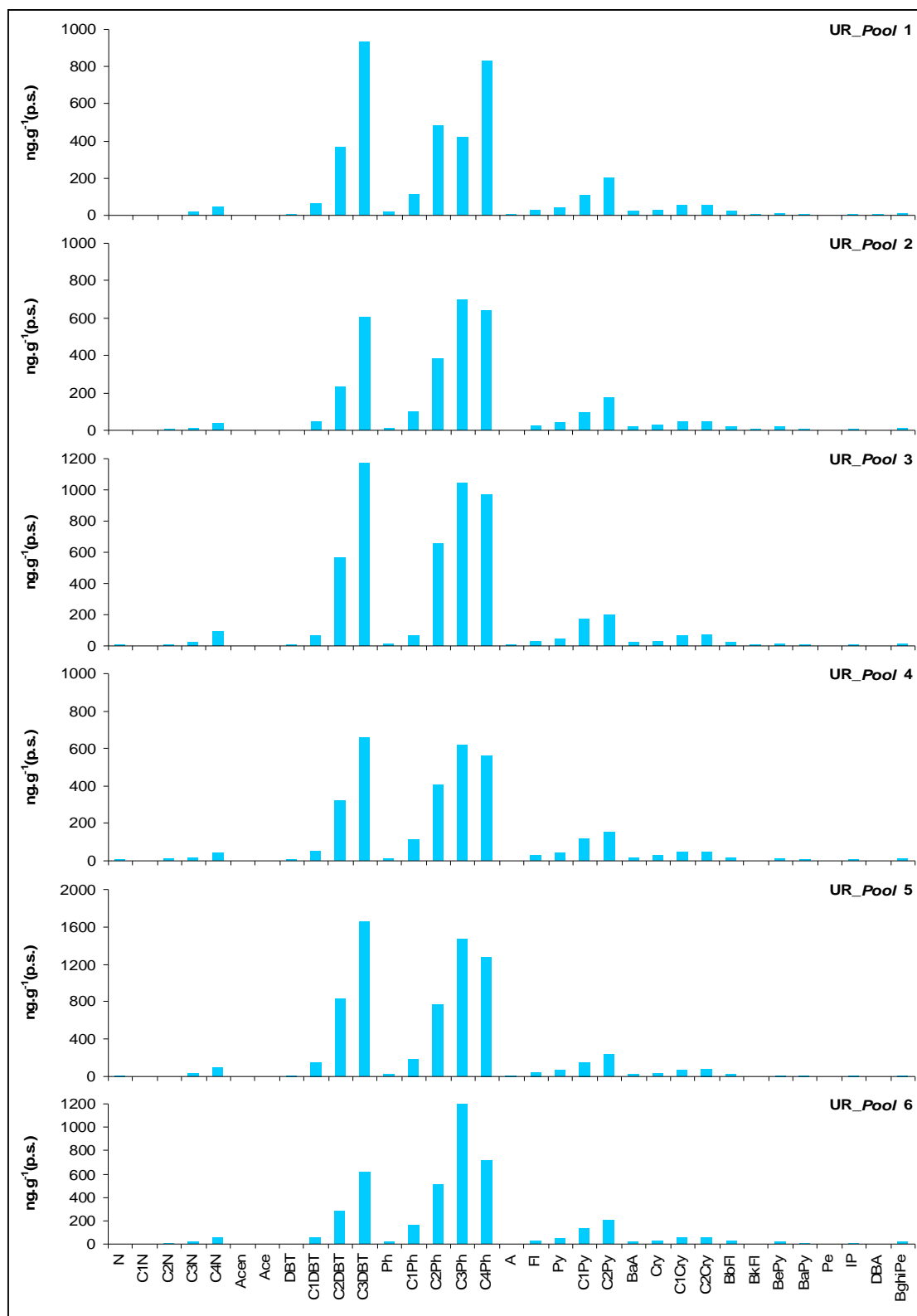
Compostos	Praça XV <i>Pools de Mexilhões</i>					
	1	2	3	4	5	6
NAF	1,80	3,48	4,75	0,99	2,04	4,60
C1_NAF	0,23	0,23	0,96	0,23	0,23	0,23
C2_NAF	0,10	0,10	7,77	7,84	11,46	7,71
C3_NAF	10,07	14,30	12,90	18,08	21,80	12,83
C4_NAF	30,22	39,90	31,44	39,83	44,56	27,40
ACENAFTY	2,70	2,79	1,63	2,32	3,00	1,52
ACE	1,06	1,45	1,24	1,84	1,93	1,33
DBZTIOF	2,15	2,72	1,89	3,40	3,22	2,51
C1_DBZTIOF	29,08	35,24	26,37	29,16	33,25	24,16
C2_DBZTIOF	136,09	163,35	126,94	134,64	160,06	119,50
C3_DBZTIOF	263,32	296,15	245,98	277,46	337,33	240,43
FEN	8,92	8,25	6,52	11,39	9,36	9,27
C1_FEN	52,27	60,44	45,47	49,32	53,44	43,09
C2_FEN	163,76	149,06	141,09	155,21	182,59	128,90
C3_FEN	178,59	224,71	204,18	0,17	287,21	0,17
C4_FEN	180,29	174,94	188,44	0,17	246,82	0,17
ANT	4,87	6,19	3,82	5,38	5,30	4,50
FLUORAN	86,93	106,20	76,80	80,02	95,79	62,24
PIR	59,46	64,46	52,56	55,19	66,87	42,07
C1_PIR	141,02	152,40	128,10	118,93	153,85	91,72
C2_PIR	120,22	124,38	106,47	87,56	120,68	87,53
Bz(a)ANT	56,28	68,10	42,72	50,71	57,23	38,22
CRIS	45,31	47,21	37,97	44,57	48,73	33,60
C1_CRIS	46,06	50,27	37,99	41,70	46,64	32,02
C2_CRIS	32,71	33,92	25,61	30,66	29,20	21,98
Bz(b)FLUOR	32,80	38,12	32,88	36,59	37,69	31,94
Bz(k)FLUOR	15,40	16,53	10,32	10,69	10,61	8,12
Bz(e)PIR	23,12	25,90	18,23	22,62	19,31	17,44
Bz(a)PIR	20,96	24,29	17,86	23,50	18,69	18,67
Perileno	5,15	6,50	4,18	5,52	2,24	4,33
Indeno(123-cd)PIR	10,37	12,26	11,12	13,84	10,69	11,19
DBz(ah)ANT	3,83	4,02	3,89	0,17	4,04	0,17
Bz(ghi)PERIL	16,54	22,71	15,53	18,87	17,11	14,37
RECUPERAÇÃO (%)	83,51	90,43	67,51	68,57	83,83	64,79
Σ 15 HPA	367,21	426,07	319,61	355,89	389,07	281,65
Σ HPA_T	1781,33	1980,23	1673,20	1377,81	2142,73	1143,22



Anexo 3.2: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhões da estação Praça XV.

Anexo 3.4: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 6 *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada coletados no ponto amostral Quadrado da Urca

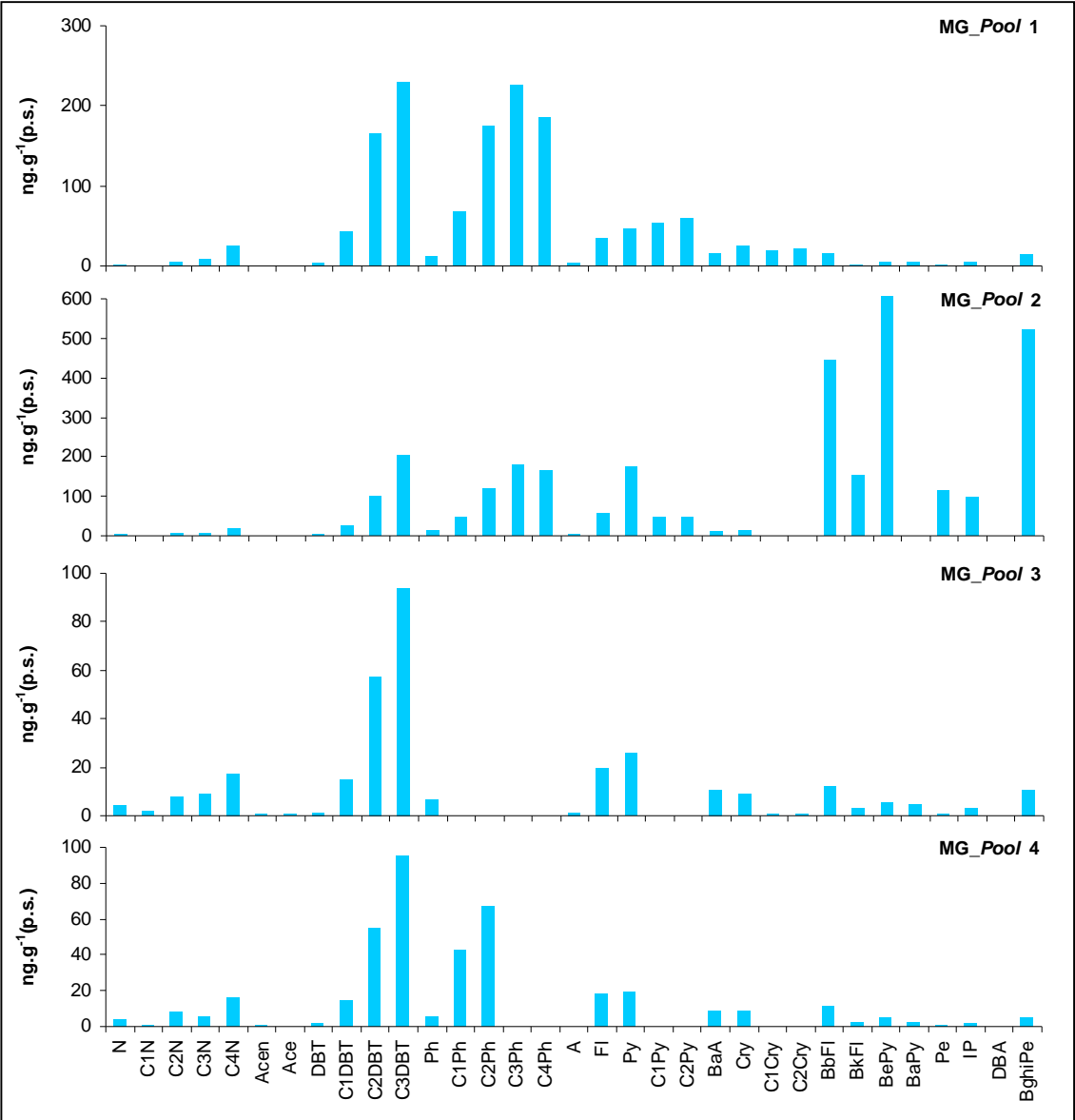
Compostos	Quadrado da Urca <i>Pools de Mexilhões</i>					
	1	2	3	4	5	6
NAF	0,92	2,13	3,67	3,69	12,41	1,56
C1_NAF	0,23	0,23	0,23	0,23	3,52	0,23
C2_NAF	0,10	6,25	9,30	10,45	0,10	7,22
C3_NAF	15,24	11,72	23,45	16,59	30,35	20,76
C4_NAF	50,70	38,60	93,97	40,05	90,78	58,88
ACENAFTY	0,90	0,83	0,83	0,83	1,15	0,83
ACE	0,07	0,07	0,07	0,83	0,84	0,07
DBZTIOF	5,84	2,85	4,44	3,39	7,09	3,53
C1_DBZTIOF	64,59	45,17	65,78	53,97	151,38	52,33
C2_DBZTIOF	366,90	232,03	567,09	318,56	827,77	288,03
C3_DBZTIOF	933,75	606,42	1171,12	659,43	1658,73	614,48
FEN	18,45	11,49	13,39	12,93	21,88	16,79
C1_FEN	115,30	104,55	66,62	114,11	193,34	156,62
C2_FEN	484,68	382,73	654,65	403,79	769,39	510,90
C3_FEN	423,31	703,04	1040,54	620,69	1472,89	1196,56
C4_FEN	833,55	643,49	969,68	558,90	1283,54	713,83
ANT	4,44	1,84	3,64	2,13	6,20	3,56
FLUORAN	32,74	25,20	27,79	28,26	47,40	27,44
PIR	40,10	39,38	40,11	43,31	73,48	44,77
C1_PIR	111,11	98,44	169,81	116,25	151,58	132,08
C2_PIR	205,37	174,35	202,15	156,89	233,21	207,37
Bz(a)ANT	23,49	19,52	22,78	20,10	22,52	19,33
CRIS	27,65	28,07	27,77	29,43	40,52	31,18
C1_CRIS	52,39	44,93	64,58	47,69	72,24	55,62
C2_CRIS	54,58	49,99	68,76	48,21	78,38	52,76
Bz(b)FLUOR	21,28	20,32	20,89	17,25	24,04	24,13
Bz(k)FLUOR	3,68	3,64	4,32	2,96	4,43	4,21
Bz(e)PIR	14,61	17,75	14,81	13,37	14,16	16,85
Bz(a)PIR	6,55	7,23	7,82	4,47	6,93	7,27
Perileno	2,06	2,58	2,53	1,46	2,11	2,72
Indeno(123-cd)PIR	6,68	8,06	6,67	5,66	7,95	8,64
DBz(ah)ANT	3,07	0,17	0,17	0,17	3,35	0,17
Bz(ghi)PERIL	11,38	11,89	11,55	9,95	12,83	15,81
RECUPERAÇÃO (%)	70.51	72.95	78.52	73.96	84.58	74.71
Σ 15 HPA	201.34	179.26	190.89	180.67	285.94	205.27
Σ HPA_T	3935.31	3344.15	5380.16	3364.49	7326.40	4295.80



Anexo 3.5: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhões coletados na estação Quadrado da Urca.

Anexo 3.6: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 4 *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada coletados no ponto amostral Marina da Glória

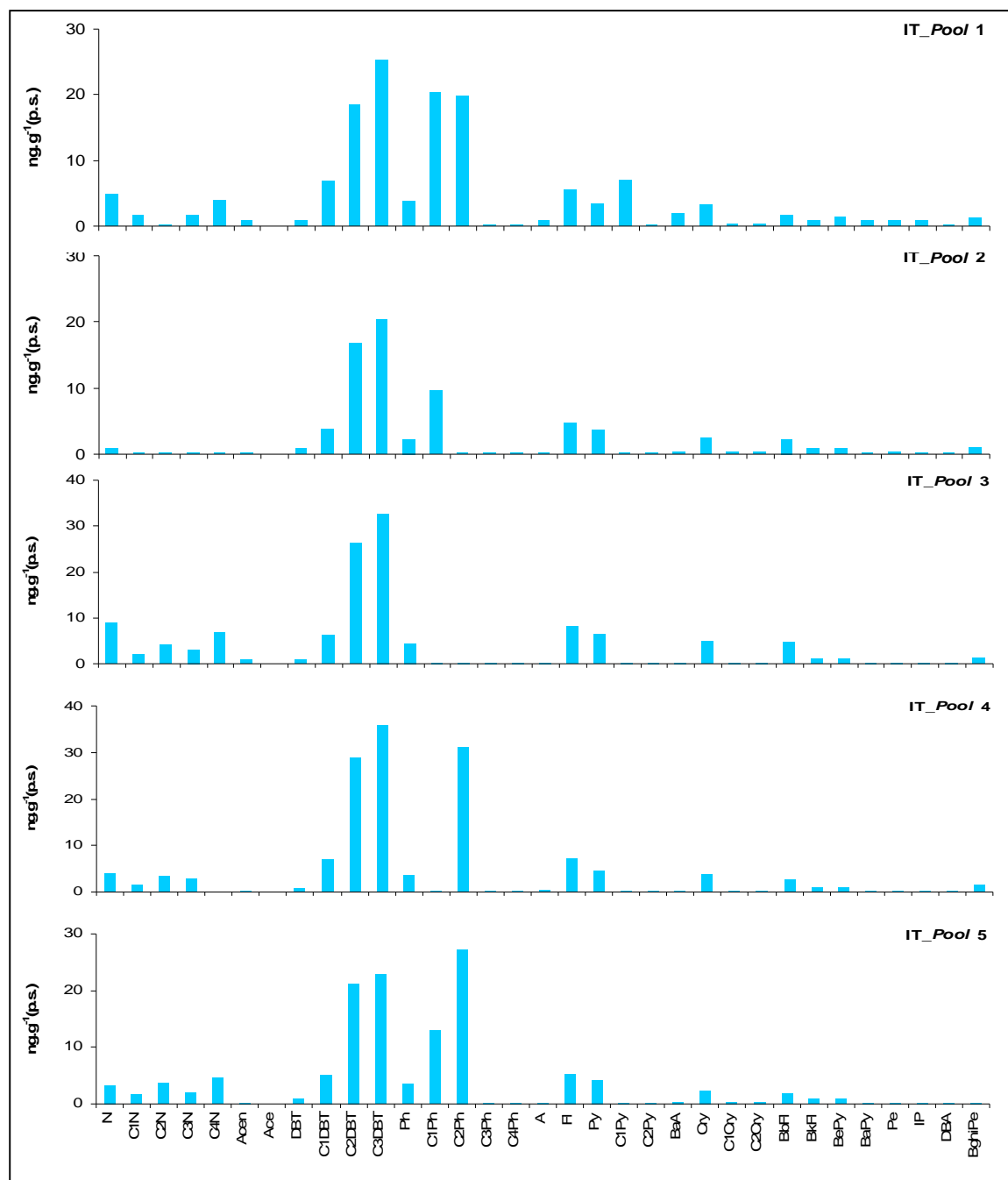
Compostos	Marina da Glória <i>Pool de Mexilhão</i>			
	1	2	3	4
NAF	1,51	4,48	4,47	4,39
C1_NAF	0,23	0,23	1,66	0,93
C2_NAF	5,42	7,54	7,71	8,05
C3_NAF	9,79	8,89	8,91	5,90
C4_NAF	25,91	19,48	17,32	15,83
ACENAFTY	0,83	0,83	0,83	0,83
ACE	0,83	0,07	0,83	0,07
DBZTIOF	4,10	2,66	1,41	1,25
C1_DBZTIOF	44,10	26,77	15,25	14,75
C2_DBZTIOF	166,27	100,86	57,19	54,66
C3_DBZTIOF	230,08	206,45	94,06	95,56
FEN	12,49	12,86	6,37	5,30
C1_FEN	69,17	48,04	0,17	43,06
C2_FEN	174,53	118,59	0,17	66,61
C3_FEN	225,62	180,60	0,17	0,17
C4_FEN	185,34	165,09	0,17	0,17
ANT	3,69	2,97	0,94	0,13
FLUORAN	34,10	57,44	19,54	18,89
PIR	47,37	177,54	25,62	19,61
C1_PIR	53,44	47,39	0,20	0,20
C2_PIR	60,14	46,50	0,20	0,20
Bz(a)ANT	16,68	9,73	10,76	8,57
CRIS	25,52	14,46	8,81	9,19
C1_CRIS	19,58	0,30	0,30	0,30
C2_CRIS	22,29	0,30	0,30	0,30
Bz(b)FLUOR	15,65	446,45	11,85	11,34
Bz(k)FLUOR	2,31	155,56	2,82	2,24
Bz(e)PIR	5,30	623,01	5,60	5,14
Bz(a)PIR	5,30	0,17	4,72	2,57
Perileno	1,40	116,51	0,83	0,83
Indeno(123-cd)PIR	6,22	96,10	3,13	1,64
DBz(ah)ANT	0,17	0,17	0,17	0,17
Bz(ghi)PERIL	14,57	521,12	10,53	5,20
RECUPERAÇÃO (%)	61.76	77.33	75.53	67.23
Σ 15 HPA	186.60	1499.37	110.18	89.56
Σ HPA _T	1489.07	3217.76	319.27	401.44



Anexo 3.7: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhões coletados na estação Marina da Glória.

Anexo 3.8: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação de 5 *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada coletados no ponto amostral Itaipu

Compostos	Itaipu <i>Pool de Mexilhão</i>				
	1	2	3	4	5
NAF	4,96	0,83	8,80	4,03	3,35
C1_NAF	1,66	0,23	2,06	1,66	1,66
C2_NAF	0,10	0,10	4,14	3,41	3,64
C3_NAF	1,65	0,10	3,12	2,79	2,09
C4_NAF	4,02	0,10	6,75	0,10	4,51
ACENAFTY	0,83	0,13	0,83	0,13	0,13
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
DBZTIOF	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
C1_DBZTIOF	6,90	3,82	6,10	6,89	5,19
C2_DBZTIOF	18,36	16,83	26,35	28,87	21,15
C3_DBZTIOF	25,29	20,46	32,63	35,96	22,84
FEN	3,76	2,33	4,46	3,71	3,45
C1_FEN	20,43	9,65	0,17	0,17	13,01
C2_FEN	19,80	0,17	0,17	31,17	27,30
C3_FEN	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
C4_FEN	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
ANT	0,83	0,13	0,13	0,33	0,13
FLUORAN	5,62	4,79	8,16	7,12	5,22
PIR	3,42	3,65	6,43	4,61	4,19
C1_PIR	6,98	0,20	0,20	0,20	0,20
C2_PIR	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Bz(a)ANT	2,07	0,30	0,30	0,30	0,45
CRIS	3,17	2,46	4,90	3,85	2,39
C1_CRIS	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
C2_CRIS	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Bz(b)FLUOR	1,56	2,29	4,55	2,67	1,80
Bz(k)FLUOR	0,95	0,84	1,06	1,06	0,83
Bz(e)PIR	1,47	0,83	1,08	1,08	0,83
Bz(a)PIR	0,83	0,17	0,17	0,17	0,17
Perileno	0,83	0,27	0,27	0,27	0,27
Indeno(123-cd)PIR	0,83	0,20	0,20	0,20	0,20
DBz(ah)ANT	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Bz(gh)PERIL	1,24	0,99	1,32	1,66	0,13
RECUPERAÇÃO (%)	80.61	55.81	82.09	74.83	69.31
Σ 15 HPA	28.43	17.84	39.95	29.05	21.64
Σ HPA _T	135.37	69.32	122.44	140.21	123.25



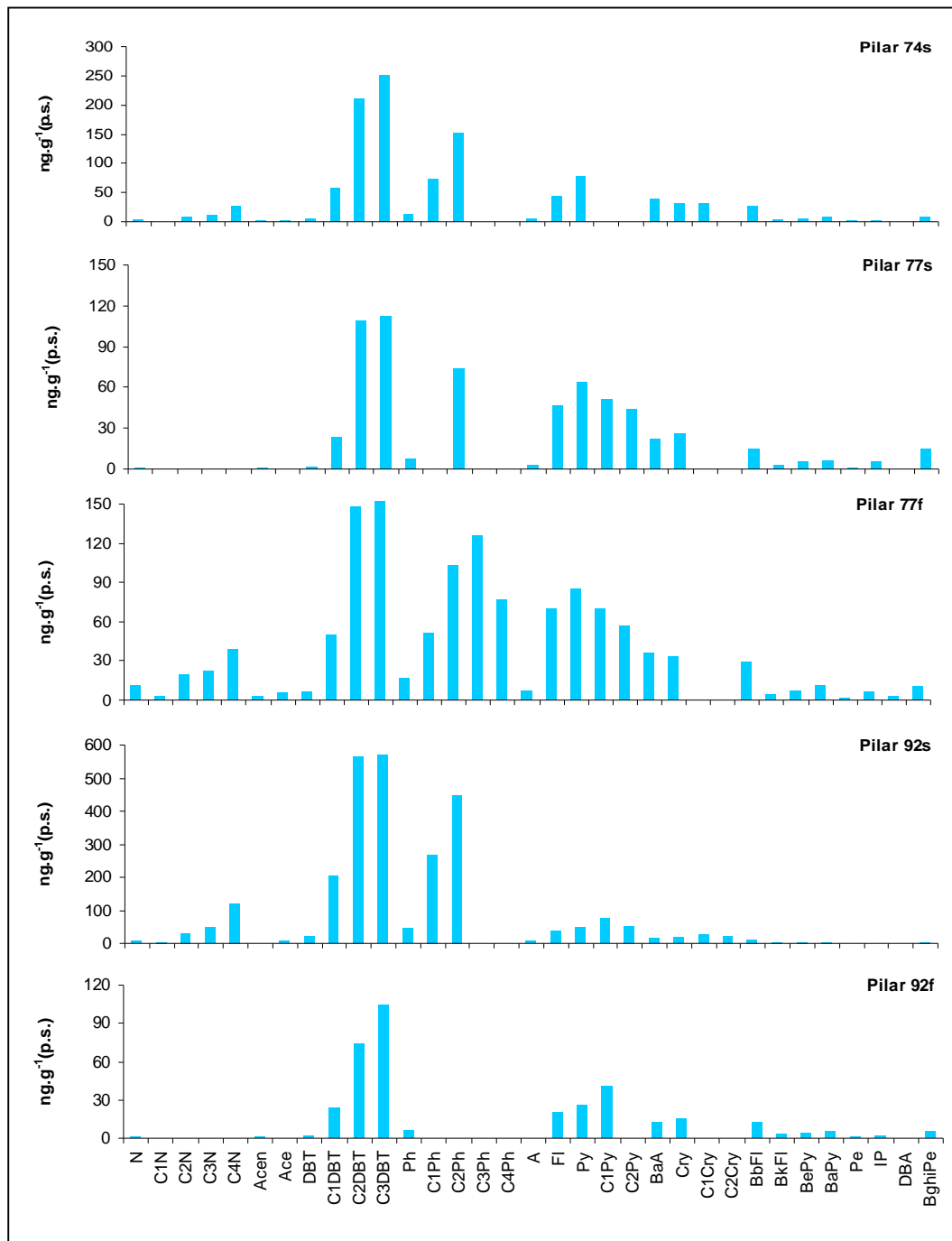
Anexo 3.9: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhão coletados na estação Itaipu.

Anexo 3.10: Tabela apresentando, resumidamente, características dos *pools* de mexilhões coletados com 10 indivíduos cada nos pontos amostrais explicitados. Os valores para HPA encontram-se em ng g⁻¹.

Ponto mostral	$\Sigma 15$ HPA	ΣHPA_T	$\Sigma \text{HPA}_{\text{pesados}}$	$\Sigma \text{HPA}_{\text{leves}}$	Teor de Lipídeos (%)	Comprimento mín – máx (mm)	Comprimento Médio (mm)
Ilha XV							
1	367.21	1781.33	182,48	1056,88	6.47	67,00 – 75,00	71.50
2	426.07	1980.23	208,29	1172,87	5.93	54,00 – 65,00	59.40
3	319.61	1673.20	162,38	1044,70	5.87	64,00 – 70,00	66.50
4	355.89	1377.81	181,47	727,88	7.00	54,00 – 62,00	58.20
5	389.07	2142.73	185,00	1393,38	5.60	60,00 – 66,00	62.60
6	281.65	1143.22	143,98	620,99	4.82	55,00 – 66,00	61.40
Quadrado da Urca							
1	201.34	3935.31	107,34	3313,56	8.60	57,00 – 66,00	61.70
2	179.26	3344.15	108,43	2790,69	6.69	46,00 – 55,00	49.70
3	190.89	5380.16	106,34	4683,93	7.35	50,00 – 57,00	53.80
4	180.67	3364.49	97,16	2816,79	8.82	52,50 – 68,00	58.85
5	285.94	7326.40	147,18	6523,07	10.47	42,50 – 48,50	46.25
6	205.27	4295.80	121,85	3641,71	7.95	50,00 – 55,00	51.70
Ilha da Glória							
1	186.60	1489.07	96,89	1154,56	8.73	32,00 – 61,50	55.70
2	1499.37	3217.76	2020,13	902,55	8.35	50,00 – 58,5	52.70
3	110.18	319.27	64,44	215,02	8.78	43,00 – 50,50	46.40
4	89.56	401.44	47,91	316,63	9.06	41,00 – 51,00	45.55
Ilha da Ipu							
1	28.43	135.37	10,47	108,11	5.29	57,00 – 64,00	59.80
2	17.84	69.32	9,14	55,79	3.88	57,00 – 67,00	61.60
3	39.95	122.44	14,99	95,93	7.17	53,00 – 58,00	55.90
4	29.05	140.21	11,62	119,93	6.10	54,00 – 67,00	58.90
5	21.64	123.25	8,32	109,37	5.46	50,00 – 59,00	54.80

Anexo 3.11: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g^{-1} e a recuperação dos *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada. Referente aos pontos amostrados na Baía de Guanabara em superfície e fundo

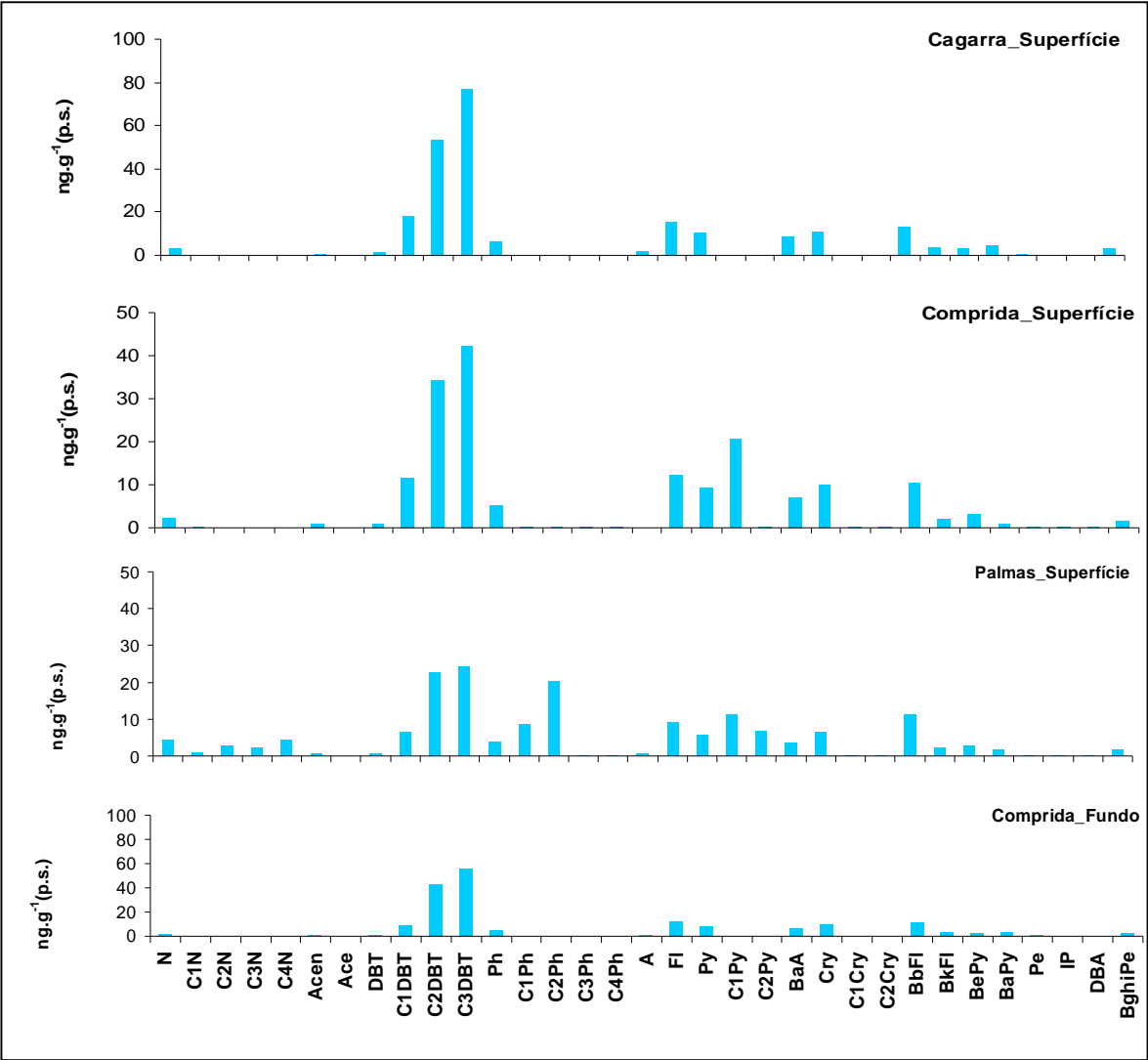
Compostos	Baía de Guanabara				
	Pilar 74	Pilar 77		Pilar 92	
	Superfície	Superfície	Fundo	Superfície	Fundo
NAF	3,03	0,83	11,47	8,84	1,41
C1_NAF	0,93	0,23	2,70	3,83	0,23
C2_NAF	7,55	0,10	19,92	29,17	0,10
C3_NAF	11,32	0,10	22,83	48,86	0,10
C4_NAF	28,02	0,10	38,98	119,01	0,10
ACENAFTY	1,79	0,90	3,03	1,09	0,83
ACE	1,36	0,07	5,87	7,18	0,07
DBZTIOF	5,92	1,49	6,84	24,44	1,69
C1_DBZTIOF	58,88	23,45	50,24	203,35	23,96
C2_DBZTIOF	210,97	108,80	148,15	564,92	74,20
C3_DBZTIOF	252,57	112,42	152,79	571,52	104,64
FEN	14,01	7,06	17,29	43,74	6,11
C1_FEN	74,40	0,17	50,84	266,62	0,17
C2_FEN	152,37	74,11	103,83	449,91	0,17
C3_FEN	0,17	0,17	125,84	0,17	0,17
C4_FEN	0,17	0,17	76,51	0,17	0,17
ANT	6,75	3,05	7,93	6,64	0,13
FLUORAN	44,51	46,85	69,81	39,37	20,73
PIR	77,75	64,14	85,36	47,86	25,98
C1_PIR	0,20	51,11	70,27	74,79	41,53
C2_PIR	0,20	43,71	56,59	51,92	0,20
Bz(a)ANT	38,62	22,21	36,33	13,97	12,40
CRIS	30,53	26,95	33,33	19,60	15,05
C1_CRIS	31,21	0,30	0,30	27,94	0,30
C2_CRIS	0,30	0,30	0,30	24,10	0,30
Bz(b)FLUOR	26,47	14,73	29,23	12,91	12,59
Bz(k)FLUOR	3,52	2,97	5,12	2,29	2,93
Bz(e)PIR	6,39	5,37	7,19	4,08	4,59
Bz(a)PIR	7,77	6,37	10,95	3,06	4,73
Perileno	2,47	1,28	2,19	0,27	0,83
Indeno(123-cd)PIR	2,73	5,26	6,23	1,82	2,39
DBz(ah)ANT	0,17	0,17	3,24	0,17	0,17
Bz(ghi)PERIL	7,30	14,56	10,14	3,37	4,99
RECUPERAÇÃO (%)	80,88	71,34	74,29	80,06	79,08
Σ 15 HPA	266,31	216,11	335,35	211,93	110,49
Σ HPA_T	1110,36	639,49	1271,67	2676,99	363,94



Anexo 3.12: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhões coletados em superfície e fundo na Ponte Rio-Niterói, Baía de Guanabara.

Anexo 3.13: Tabela apresentando a concentração para os 33 HPAs quantificados em ng g⁻¹ e a recuperação dos *pools* de mexilhões compostos por 10 indivíduos cada. Referente aos pontos amostrados no Arquipélago das Cagarras em superfície e fundo

Compostos	Arquipélago das Cagarras			
	Cagarra	Comprida		Palmas
	Superfície	Superfície	Fundo	Superfície
NAF	3,32	2,14	1,22	4,29
C1_NAF	0,23	0,23	0,23	0,93
C2_NAF	0,10	0,10	0,10	2,95
C3_NAF	0,10	0,10	0,10	2,12
C4_NAF	0,10	0,10	0,10	4,48
ACENAFTY	0,83	NF	0,83	0,83
ACE	0,07	0,07	0,07	0,07
DBZTIOF	1,23	0,83	0,83	0,83
C1_DBZTIOF	18,60	11,48	9,49	6,51
C2_DBZTIOF	53,44	34,09	43,00	22,91
C3_DBZTIOF	77,28	42,10	56,05	24,27
FEN	6,72	5,00	4,86	3,88
C1_FEN	0,17	0,17	0,17	8,82
C2_FEN	0,17	0,17	0,17	20,39
C3_FEN	0,17	0,17	0,17	0,17
C4_FEN	0,17	0,17	0,17	0,17
ANT	1,87	0,13	0,83	0,83
FLUORAN	15,99	12,12	12,34	9,25
PIR	10,43	9,26	8,20	5,73
C1_PIR	0,20	20,76	0,20	11,26
C2_PIR	0,20	0,20	0,20	6,84
Bz(a)ANT	8,81	7,14	6,20	3,54
CRIS	10,96	10,16	9,70	6,56
C1_CRIS	0,30	0,30	0,30	0,30
C2_CRIS	0,30	0,30	0,30	0,30
Bz(b)FLUOR	12,87	10,21	11,50	11,06
Bz(k)FLUOR	3,62	2,03	3,07	2,14
Bz(e)PIR	3,04	3,07	2,57	2,62
Bz(a)PIR	4,64	1,05	3,00	1,65
Perileno	0,97	0,27	0,83	0,27
Indeno(123-cd)PIR	0,20	0,20	0,20	0,20
DBz(a h)ANT	0,17	0,17	0,17	0,17
Bz(ghi)PERIL	3,26	1,75	2,09	1,67
RECUPERAÇÃO (%)	80,49	76,03	78,85	58,93
Σ 15 HPA	83,75	61,42	64,27	51,88
Σ HPA_T	240,52	176,04	179,26	168,01



Anexo 3.14: histogramas dos 33 HPAs quantificados para os *pools* de mexilhões coletados em superfície e fundo nas Ilhas Cagarra, Comprida e Palmas localizadas no Arquipélago das Cagarras.

Anexo 3.15: resultados referentes aos *pools* de mexilhão coletados em superfície e fundo. Os valores para HPA encontram-se em ng g^{-1} .

Ponto Amostr	Profundidade	Σ 15 HPA	Σ HPA_T	ΣHPA_{leves}	ΣHPA_{pesados}	Teor de Lipídeos (%)
Ponte – Pilar 74	Superfície	266,31	1110,36	820,32	132,09	9,38
Ponte – Pilar 77	Superfície	216,11	639,49	329,20	113,56	10,06
	Fundo	335,35	1271,67	828,24	157,46	10,11
Ponte – Pilar 92	Superfície	211,93	2676,99	2334,54	75,57	11,02
	Fundo	110,49	363,94	213,21	58,36	7,34
Ilha Cagarra	Superfície	83,75	240,52	161,80	38,23	6,10
	Superfície	61,42	176,04	96,86	27,73	6,80
Ilha Comprida	Fundo	64,27	179,26	116,66	30,80	6,06
	Superfície	51,88	168,01	102,72	25,24	7,92
Ilha de Palmas	Superfície	51,88	168,01	102,72	25,24	7,92