



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO – UERJ
CENTRO DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

João Pedro Marvila Padilha Pitta

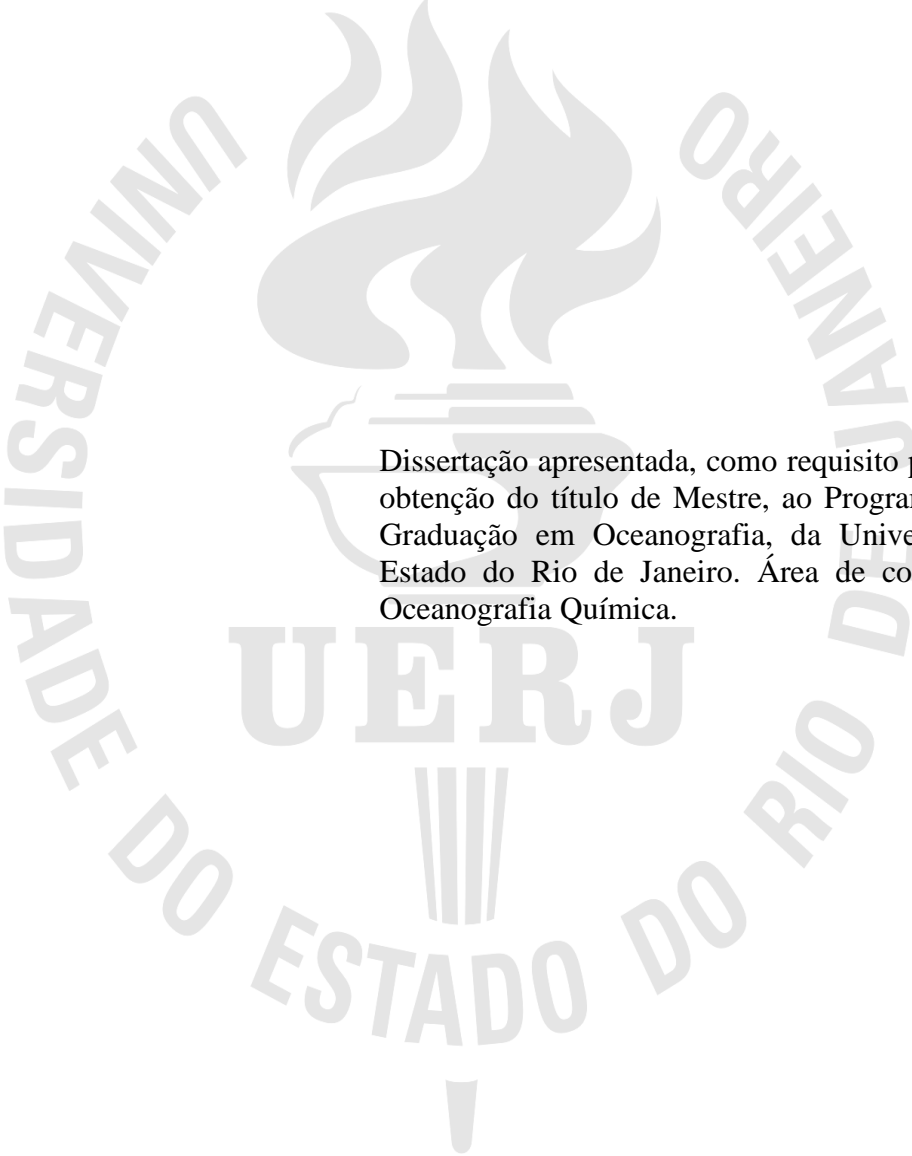
Avaliação da contaminação de camarões por HPAs na baía de Guanabara

Rio de Janeiro

2023

João Pedro Marvila Padilha Pitta

Avaliação da contaminação de camarões por HPAs na baía de Guanabara



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Oceanografia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Claudia Hamacher

Coorientadora: Prof.^a Dra. Michelle Araújo

Rio de Janeiro

2023

João Pedro Marvila Padilha Pitta

Avaliação da contaminação de camarões por HPAs na baía de Guanabara

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Oceanografia Química.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2023.

Orientadora: Prof.^a Dra. Claudia Hamacher

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Coorientadora: Prof.^a Dra. Michelle Araújo

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Banca Examinadora: _____

Prof.^a Dra. Cássia de Oliveira Farias

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof. Dr. Carlos German Massone

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às minhas crises.

Gosto das crises,
não pelo sofrer de fato,
mas pela sua mostra,
sem camuflagem,
cru, sofrido se é.
Crises são provas
que muitos sofriam sem voz,
há tempos, atroz.

Eu já sofria e mentia pra mim,
feliz de mentira, covarde comigo,
Até descobrir que sofrer não é vergonha,
é um pedido pra mudar.
Pra quem a crise não chega:
cuidado.

Talvez não seja felicidade,
seja indiferença.
E essa, que pena,
é pior que sofrer,
é o tédio, a sentença
de uma vida carente,
uma vida distante.
Pensa, sente, cante.
Crise é mudança,
cair de uma dança,
improviso,
aos trancos, juízo.

De crises eu vivo,
estável morro,
ou pior, sobrevivo.

Mestre Caboclo

O despertar da Poesia

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha professora Cláudia, por toda a paciência e atenção oferecidas nos últimos anos. Apesar de orientar muitos outros estudantes e possuir demandas acadêmicas, me manteve sob seu radar e soube me dar à direção quando precisei, compreendendo o meu momento de estar trabalhando embarcado e conciliando o mestrado.

Não obstante, agradeço também a minha outra professora, Michelle. Convivemos em muitos campos e laboratórios e sempre aprendi muito com essa convivência. Agradeço o olhar atencioso e todos os conselhos nesses últimos anos. Foram de grandíssima valia para minha formação como pensador e membro da sociedade.

Agradeço também a professora Helena do Laboratório de Bentos da UFRJ, por ter me cedido os camarões pescados mensalmente na baía de Guanabara, assim como o Juan, no qual auxiliei a realizar a longa triagem dos camarões e que compartilhou boas conversas comigo nesse período.

Agradeço minha companheira Nathalia por todo apoio e carinho oferecidos nos momentos de cansaço, sem o aconchego e o afago de quem se ama tudo seria mais complicado.

Sou muito grato, especialmente, à minha família por sempre me incentivar nas minhas decisões e pelo amor incondicional oferecido. Não poderia ter tido mais sorte em vir ao mundo com eles ao meu lado.

Por fim, agradeço a CAPES pelo fomento à minha pesquisa e pela bolsa que me auxiliou durante o período de pandemia.

O processo criativo de qualquer trabalho acadêmico definitivamente não é fácil. Somado a isso, o medo e as incertezas que o período de pandemia de COVID-19 que enfrentamos nos últimos anos trouxe, tornou ainda mais complicado o desenvolvimento dessa dissertação. Muitos, infelizmente, perderam familiares e amigos nesse longo e assustador período. Por isso, sou grato, acima de tudo, por ter comigo minha família, amigos e minha saúde, meus bens mais preciosos.

Trilho um caminho desconhecido.
Incerto, tortuoso e demasiado longo,
cruzando vales, mares, montanhas e rios,
respirando diferentes ares em anos a fio.
Nessa caminhada meus pés se perseguem,
um atrás do outro, essa é a lei.
Mesmo que por instantes descansem,
voltam a trilhar rumo ao que não sei.
E nem quero saber.
Caminhar é minha filosofia,
me mudar, me mover, me fluir,
e ignorar o que o Velho me dizia:
"É longe, não há nada lá."
Mas o Velho nada sabe, nem nunca saberá,
porque não desejo chegada e sim caminhar.
Tropeço em raízes profundas, medos emaranhados
e em dolorosas rochas de tristeza sólida.
Mas sigo, porque a frente afogo meus pés,
que feridos do trilhar, sujos e cansados,
fluem indisposição rio abaixo e voltam a pisar.
E as boas almas que encontro nos caminhos
e caminhos perguntam o que na busca anseio.
E lhes digo que não mais busco fim ou começo.
Me encontro onde estou.
Nessa jornada eu cumpro um papel.
Eu sou o meio e um meio eu sou.

Poema autoral

RESUMO

PITTA, João Pedro Marvila Padilha. **Avaliação da contaminação de camarões Por HPAs na baía de Guanabara**. 2023. 75f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A baía de Guanabara é um ecossistema crucial para diversas espécies de camarões e importante fonte de renda para os pescadores artesanais do entorno da região metropolitana do Rio de Janeiro, entretanto, possui um diagnóstico crônico de contaminação por HPAs no seu sedimento. Nesse trabalho foi avaliado o nível de contaminação dos camarões-rosa, *Farfapennaeus braziliensis* e *Farfapennaeus paulensis*, e do camarão-cinza, *Litopennaeus schmitti*, através da obtenção de amostras em importantes locais de desembarque de pescado (Ilha do Fundão, Ilha do Governador, São Gonçalo e Magé) e um ponto de monitoramento no canal central da baía de Guanabara ao longo dos meses de junho a fevereiro (2021/2022, fora do período de defeso). Os HPAs presentes nos tecidos dos camarões analisados foram extraídos por Soxhlet e determinados por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas. Os resultados variaram de 1,56 a 87,66 ng.g⁻¹ (p.u.) para o Σ HPA totais e de 0,21 a 32,46 ng.g⁻¹ Σ 16 HPAs prioritários. Não houve diferença significativa das concentrações de HPAs determinadas nas 3 espécies, entretanto, para os locais de desembarque, foi observada diferença significativa para o Gradim, em São Gonçalo, apontando para uma região de captura de camarões que difere das outras localidades na porção interna da baía de Guanabara. No ponto de monitoramento mensal realizado no canal central da baía de Guanabara os resultados apontaram para os meses de outubro, novembro e dezembro com as maiores concentrações de Σ HPAs totais, variando de 23,32 a 48,04 ng.g⁻¹. Na maioria das amostras analisadas a contribuição relativa de HPAs com 2 a 3 anéis benzênicos foi superior a 90 %, apontando para um acúmulo preferencial de compostos mais leves e de origem petrogênica. De uma forma geral os níveis de HPAs determinados nos camarões não foram significativos e estão bem abaixo do limite máximo estabelecido pelos órgãos reguladores, nacionais e internacionais, sendo uma valiosa informação para os pescadores artesanais que dependem da atividade de pesca de camarão para a sua sobrevivência.

Palavras-chave: HPA; saúde pública; pesca tradicional; camarão.

ABSTRACT

PITTA, João Pedro Marvila Padilha. **Avaliação da contaminação de camarões por HPAs na baía de Guanabara**. 2023. 75f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Guanabara Bay is a crucial ecosystem for several species of shrimp and an important source of income for traditional fishermen around the metropolitan region of Rio de Janeiro, however, it has a chronic diagnosis of PAH contamination in its sediment. In this work, the level of contamination of pink shrimp, *Farfapennaeus braziliensis* and *Farfapennaeus paulensis*, and gray shrimp, *Litopennaeus schmitti*, was evaluated by obtaining samples at important fish landing sites (Ilha do Fundão, Ilha do Governador, São Gonçalo and Magé) and a monitoring point in the Central Channel of the GB throughout the months of June to February (outside the closed season). The PAHs levels in the analyzed shrimp tissues were obtained by Soxhlet extraction and determined by gas chromatography associated with mass spectrometry. The results ranged from 1.56 to 87.66 ng.g⁻¹ (w.w) for the Σ Total PAHs and from 0.21 to 32.46 ng.g⁻¹ for the Σ 16 Priority PAHs. There was no significant difference in the concentrations of PAHs determined in the 3 species, however, for the fish landing sites, a significant difference was observed for Gradim, São Gonçalo, pointing to a shrimp capture region that differs from other locations in the inner portion of Guanabara Bay. At the monthly monitoring point carried out in the Central Channel, the results pointed to the months of October, November and December with the highest concentrations of total PAHs, ranging from 23.32 to 48.04 ng.g⁻¹. In the vast majority of samples, the relative contribution of 2-3 benzene rings was greater than 90%, indicating a preferential contamination of lighter compounds and of petrogenic origin. In general, the results indicate that the level of PAHs in shrimp was not significant and is well below the maximum limit proven by regulatory agencies, national and international, being valuable information for artisanal fishermen who depend on shrimp fishing activity for its survival.

Key-words: PAH; public health; traditional fishing; shrimps.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA).. | 19 |
| Figura 2: Desenho esquemático da caracterização morfológica externa de camarões da família penaeidae.. | 25 |
| Figura 3: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie <i>Litopennaeus schmitti</i> .. | 26 |
| Figura 4: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie <i>Farfapennaeus paulensis</i> .. | 26 |
| Figura 5: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie <i>Farfapennaeus braziliensis</i> | 27 |
| Figura 6: Vista aérea da Baía de Guanabara obtidas pelo satélite Landsat 8 OLI (Operational Land Imager) e a região metropolitana no seu entorno..... | 29 |
| Figura 7: Mapa dos locais de obtenção de camarões na baía de Guanabara..... | 32 |
| Figura 8: Processo de pesagem em balança analítica realizado nas amostras de camarão coletadas..... | 33 |
| Figura 9: Processo de limpeza (A), trituração (B) e armazenamento das amostras em frascos de vidro previamente descontaminados (C). | 34 |
| Figura 10: Fluxograma de procedimentos para a determinação dos HPAs nas amostras de camarão..... | 35 |
| Figura 11: Extração realizada com o extrator de Soxhlet durante 24 horas..... | 37 |
| Figura 12: Subamostras com cerca de 2 gramas em vidro de relógio para medição do seu teor de umidade..... | 41 |
| Figura 13: Concentração do \sum HPAs totais, \sum 16 HPAs e \sum Alquilados, em ng g^{-1} , peso úmido, nas espécies de camarões obtidas nos diferentes locais de desembarque da baía de Guanabara..... | 47 |
| Figura 14: Comparação das concentrações do \sum HPA totais, em ng.g^{-1} , entre as espécies de camarões coletadas nos locais de desembarque de pescado no entorno da baía de Guanabara. | 48 |
| Figura 15: Contribuição relativa dos compostos pela quantidade de anéis benzênicos para cada espécie de camarão amostrado em seus respectivos locais de desembarque..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 16: Histogramas de barras das concentrações médias, em ng.g^{-1} , dos HPAs nos tecidos das espécies de camarões analisadas, por local de desembarque da baía de Guanabara..... | 50 |
| Figura 17: Comparação da concentração do \sum HPA totais entre os locais de desembarque de camarão na baía de Guanabara. | 52 |
| Figura 18: Concentração do \sum HPAs totais, \sum 16 HPAs e \sum Alquilados, em ng g^{-1} , nas espécies <i>F. brasiliensis</i> e <i>F. paulensis</i> coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022. | 57 |
| Figura 19: Correlação entre as concentrações do \sum HPAs totais, \sum 16 HPAs, em ng g^{-1} , nas espécies <i>F. brasiliensis</i> e <i>F. paulensis</i> coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022. | 58 |
| Figura 20: Contribuição relativa dos compostos pela quantidade de anéis benzênicos nas amostras das espécies <i>F. brasiliensis</i> e <i>F. paulensis</i> coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022. | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Propriedades físico-químicas e atividade carcinogênica dos 16 HPAs prioritários de acordo com USEPA..... | 21 |
| Tabela 2: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais. | 39 |
| Tabela 3: Limite de detecção (LD) dos HPAs analisados, expresso em ng g^{-1} (peso úmido)... | 40 |
| Tabela 4: Espécies de camarões adquiridas nos locais de desembarque no entorno da baía de Guanabara e coletadas na estação de monitoramento (canal Central)..... | 42 |
| Tabela 5: Comprimento e peso médio com desvio padrão das amostras de camarão obtidas nos locais de desembarque da baía de Guanabara. | 43 |
| Tabela 6: Comprimento e peso médio com desvio padrão das amostras de camarão obtidas no local de monitoramento mensal do canal central da baía de Guanabara. | 44 |
| Tabela 7: Percentual médio de umidade e de lipídeos nas amostras de camarão coletadas na baía de Guanabara para o presente estudo..... | 45 |
| Tabela 8: Concentração individual média dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , determinados nas espécies de camarão obtidas nos locais de desembarque na baía de Guanabara. | 46 |
| Tabela 9: Concentração individual dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , peso úmido, da espécie <i>F. brasiliensis</i> amostrada no canal central da baía de Guanabara nos meses de 2021 e 2022, fora do período de defeso..... | 54 |
| Tabela 10: Concentração individual dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , peso úmido da espécie <i>F. paulensis</i> amostrada no canal central da baía de Guanabara nos meses de 2021 e 2022, fora do período de defeso..... | 55 |
| Tabela 11: Valores de concentrações de HPAs, em ng.g^{-1} , peso úmido, em diferentes espécies de camarões em estudos conduzidos em diversas regiões marinhas. | 61 |
| Tabela 12: Variação do \sum HPAs obtidos em amostras de sedimento da Baía de Guanabara em estudos passados..... | 62 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1 | OBJETIVOS | 17 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 2.1 | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fontes e propriedades físico-químicos | 18 |
| 2.2 | Presença de HPAS em Camarões | 22 |
| 2.3 | Camarões dendobrachiatas | 24 |
| 2.3.1 | <u>Litopennaeus Schmitti (Burkenroad, 1936)</u> | 26 |
| 2.3.2 | <u>Farfapennaeus Paulensis (Pérez Farfante, 1967)</u> | 26 |
| 2.3.3 | <u>Farfapennaeus Braziliensis (latreille, 1817)</u> | 27 |
| 3 | METODOLOGIA | 28 |
| 3.1 | Área de estudo | 28 |
| 3.2 | Amostragem | 31 |
| 3.3 | Identificação taxonômica | 32 |
| 3.4 | Biometria das amostras | 33 |
| 3.5 | Processamentos das amostras | 33 |
| 3.6 | Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos | 34 |
| 3.6.1 | <u>Materiais</u> | 35 |
| 3.6.2 | <u>Solventes</u> | 36 |
| 3.6.3 | <u>Reagentes</u> | 36 |
| 3.6.4 | <u>Etapa de extração por soxhlet</u> | 36 |
| 3.6.5 | <u>Etapa de clean up em coluna grossa</u> | 37 |
| 3.6.6 | <u>Etapa de fracionamento em coluna fina</u> | 38 |
| 3.6.7 | <u>Teor de umidade e teor de lipídeos</u> | 40 |
| 3.7 | Análises estatísticas | 41 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 4.1 | Espécies identificadas | 42 |
| 4.2 | Biometria das espécies | 42 |
| 4.3 | Teor de umidade e teor de lipídios | 44 |
| 4.4 | HPAS nos tecidos de camarão dos locais de desembarque | 46 |
| 4.5 | Monitoramento de HPAS no tecido de camarões do canal central | 53 |
| 4.6 | Estado da contaminação dos camarões presentes na baía de guanabara | 60 |

| | |
|--------------------------|----|
| CONCLUSÃO | 64 |
| REFERÊNCIAS | 64 |

INTRODUÇÃO

A pesca de camarão é uma atividade praticada há séculos por diversas culturas e sociedades em todo o mundo. Historicamente, o camarão é um dos principais produtos pesqueiros comercializados no planeta, com a maior parte da produção atual ocorrendo na Ásia e na América Latina, tendo os Estados Unidos, Europa e Japão como principais mercados consumidores (FAO, 2020). A pesca artesanal é responsável por uma importante parcela das capturas de camarão realizada até os dias atuais (GILLET, 2008).

De acordo com a FAO (2022), a captura de camarões alcançou mundialmente em 2020 valores de aproximadamente 3.215.753 t, sendo a Ásia responsável por mais da metade dessa captura. Estima-se que, para esse mesmo ano, tenham sido capturados no continente americano aproximadamente 686.672 t de camarões. O Brasil, apesar de possuir a quarta maior extensão de costa da América, é responsável por capturar apenas 33.300 t de camarão, ficando atrás de países como Argentina (254.962 t), Estados Unidos (127.507 t), México (82.272 t), Canadá (68.579 t) e Peru (37.587 t), como também da região autônoma da Groelândia (110.853 t), ainda de acordo com dados estimados da FAO (2022).

As exportações de camarão foram responsáveis por movimentar, no ano de 2018, cerca de 15 % do total dos valores de produtos pesqueiros comercializados internacionalmente, ficando atrás apenas de salmónídeos, mercadoria com a maior importância econômica nos últimos anos (FAO, 2020). Países como a China e o próprio Brasil são grandes consumidores dessas espécies de alto valor comercial.

No Brasil, a região sudeste ocupa posição relevante na produção de pescado marinho e estuarino no país, sendo o estado do Rio de Janeiro um grande produtor nacional, com captura de aproximadamente 156.886 t de pescado, segundo dados da FIPERJ (2020).

No estado do Rio de Janeiro, a baía de Guanabara (BG), localizada na região metropolitana do Rio de Janeiro, se destaca por ser um ambiente estuarino de grande importância econômica, ambiental e social para os mais de 10 milhões de habitantes da sua bacia hidrográfica e, principalmente, para pescadores artesanais de diversos municípios do seu entorno (BEGOT e VIANNA, 2014; ROBERTO, 2009).

A BG é um dos principais setores pesqueiros do estado do Rio de Janeiro, sendo uma área de pesca fundamental para uma grande parcela de pescadores artesanais da região metropolitana do Rio de Janeiro, que não possuem acesso a embarcações de maior porte para pesca em oceano aberto e dependem dessa atividade para sustentar suas famílias (PROZEE,

2005). Segundo dados de FIPERJ (2021), esses pescadores artesanais foram responsáveis por capturar, no ano de 2020, cerca de 1.285 toneladas de camarões no Rio de Janeiro, sendo quase a totalidade vendida nas feiras e mercados de peixe do entorno da baía. Conseqüentemente, o consumo desse pescado artesanal é majoritariamente realizado pela própria população do seu entorno, não sendo exportado para outros estados.

Entretanto, a pesca não é a única atividade que influencia diretamente as comunidades de crustáceos, como os camarões, na BG. Esse estuário é fortemente impactado por diversas outras atividades que o ameaçam. Esses impactos são provenientes do enorme contingente populacional do seu entorno e, conseqüentemente, do seu papel de vertedouro de cargas poluidoras de diversas fontes, tais como despejo de efluentes industriais, intenso fluxo de embarcações e lançamento de esgoto doméstico, resultado de uma rede de saneamento básica precária da região metropolitana, que acabam por sobrecarregar esse ambiente (JABLONSKI *et al.*, 2006).

Entre os poluentes causadores de danos ambientais em ecossistemas costeiros, a curto e longo prazo, destacam-se metais pesados, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), entre outros. Esses compostos possuem alta persistência na natureza e por isso são considerados estáveis, atuando como imunossupressores em organismos que sofrem com a exposição a eles (WOOTTOON *et al.*, 2003).

Os HPAs são compostos químicos formados por carbono e hidrogênio, com dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Eles possuem grande tendência a se adsorver ao material particulado em suspensão e, devido a sua natureza hidrofóbica e sua baixa solubilidade, a se acumular nos sedimentos e a se bioacumular em tecidos de organismos aquáticos (LEMIÈRE *et al.*, 2004).

Os HPAs podem ter origem tanto natural como antrópica, nesse último caso, oriundos da queima de combustíveis fósseis e derivados, queimadas intencionais (fontes pirolíticas) ou por liberações de petróleo e derivados, além de efluentes domésticos e industriais (fontes petrogênicas).

Os HPAs são uma classe de compostos classificados como poluentes prioritários pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) por possuírem características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas (KAYAL, CONNELL, 1995).

Entre as diversas formas de contaminação por HPAs, a ingestão de alimentos é uma das principais rotas de exposição humana, particularmente entre aqueles que não fumam. Há na bibliografia diversos estudos que abordam a contaminação de alimentos por HPAs e os

diferentes meios em que a mesma ocorre. Entre as mais comuns estão a via ambiental, devido à contaminação do solo (frutas, vegetais, grãos) e água (peixes, ostras, camarões) (FAHNRICH *et al.*, 2002). Outros caminhos conhecidos são os processos que envolvem preparação de alimentos como grelhar, torrar, defumar, fritar e assar, carnes, peixes, vegetais e pães e o processamento industrial de alguns alimentos (BANSAL; KIM, 2015).

No Brasil, ao que tange o consumo de alimentos provenientes de áreas impactadas por petróleo e derivados, não havia legislação específica que garantisse níveis seguros de contaminação por HPAs até o incidente com derramamento de óleo ocorrido na costa do nordeste em 2019. A partir desse evento, a ANVISA (2019), lançou uma Nota Técnica que estabeleceu limites de caráter emergencial para HPAs, tanto carcinogênicos genotóxicos, quanto os não carcinogênicos e não genotóxicos, em tecido de biota.

O risco carcinogênico genotóxico foi avaliado considerando a potência relativa dos HPAs benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno em relação ao benzo[a]pireno (BaP), composto de referência por possuir alta e reconhecida toxicidade. A Nota Técnica da ANVISA (2019) estabeleceu níveis de preocupação para o consumo de crustáceos em 18 ng.g⁻¹ de BaP equivalentes, considerando uma exposição de 5 anos e o consumo de 60 gramas diárias de pescado para HPAs carcinogênicos genotóxicos. Para os compostos não carcinogênicos e não genotóxicos, como naftaleno, fluoreno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno foram estabelecidos valores de concentração de 20 a 300 µg.g⁻¹, considerando a exposição e consumo citados anteriormente.

Vale ressaltar que a Comissão Européia também propõe orientações a respeito de concentrações limites sobre HPAs para a segurança alimentar a serem seguidas, como concentração de 10 ng.g⁻¹ (peso úmido) para o benzo(a)pireno (EUROPEAN COMMISSION, 2002).

Ademais, a partir da busca bibliográfica realizada, não foram encontrados estudos sobre a presença e distribuição de HPAs em camarões provenientes da baía de Guanabara, ainda que a região tenha sido amplamente estudada em relação ao sedimento, água e outros organismos, tendo sido encontradas concentrações relevantes de HPAs nessas matrizes (HAMACHER, 1996; LIMA, 2001; FARIAS, 2006; SILVA, AZEVEDO, AQUINO NETO, 2007; WAGENER *et al.*, 2012; AZEVEDO 2016; RESENDE, *et al.*, 2016; BARROS, 2018, CARREIRA, MASSONE, 2021).

A poluição por HPAs afeta tanto peixes quanto crustáceos e moluscos, causando odor ou sabor desagradável, reduzindo seu valor de mercado e aceitabilidade, além dos problemas de saúde associados ao seu consumo (FARRINGTON, 2014). Organismos macrobentônicos, como os camarões, vivem associados ao substrato marinho e, conseqüentemente, são expostos ao contato direto com o sedimento contaminado durante sua alimentação (OLAYINKA, ADEWUSI, OLUKIMI, ALADESIDA, 2019), sedimento esse que sofre interferência direta pela pesca de arrasto, que provoca sua remobilização.

A motivação do presente estudo é acessar o atual nível de contaminação de importantes espécies de camarões pescadas na baía de Guanabara e comercializadas na região metropolitana do Rio de Janeiro, como os camarões rosa (*Farfantepenaeus brasiliensis* e *Farfantepenaeus paulensis*) e o camarão-branco (*Litopenaeus schmitti*), espécies que não foram ainda estudadas nesse ambiente sabidamente contaminado por HPAs, cujo consumo pode estar colocando em risco a população que as consomem.

1. OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar a contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de camarões de diferentes espécies presentes na baía de Guanabara, Rio de Janeiro e o potencial risco à saúde humana derivado de seu consumo.

Objetivos específicos

- a) Determinar a concentração de 38 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), incluindo os 16 HPAs prioritários USEPA, em amostras de camarões oriundos da BG;
- b) Avaliar a qualidade dos camarões para consumo humano, em relação à presença de HPAs, comercializados pelos pescadores nos principais pontos de desembarque de pescado na BG;
- c) Avaliar a variabilidade das concentrações dos HPAs nas diferentes espécies de camarões coletadas na BG;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

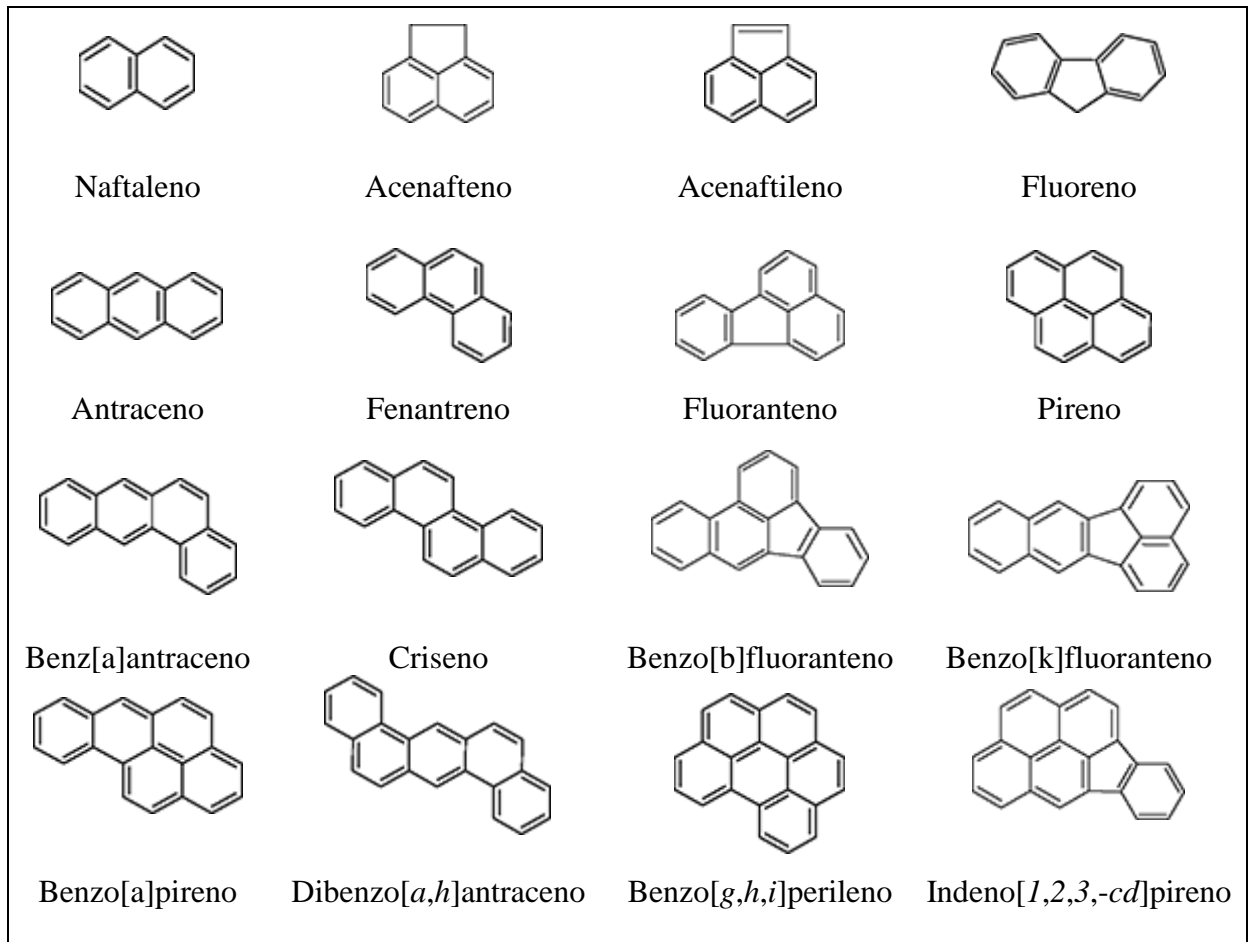
2.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fontes e propriedades físico-químicos

Entre os compostos químicos formados por moléculas de hidrogênio e carbono, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) destacam-se em sistemas aquáticos como uma das classes de poluentes mais frequentemente encontrados, afetando diretamente os organismos desses ecossistemas e, por consequência, acarretando problemas de saúde às comunidades humanas que os consomem (ZHANG *et al.*, 2016). Esses compostos químicos possuem em sua estrutura de dois a seis núcleos benzênicos ou anéis aromáticos, denominados não substituídos ou parentais (ZHANG *et al.*, 2016). Devido aos seus anéis aromáticos, os HPAs possuem uma estrutura química muito estável, sendo relativamente resistentes à degradação química e biológica. Somado a isso, possuem características hidrofóbicas, assim como alguns poluentes orgânicos persistentes (POPs), tendendo a se adsorver a diferentes materiais particulados (sedimentos, matéria orgânica, etc.) tornando-se mais resistentes a biodegradação e, conseqüentemente, mais persistentes na natureza (DE LUCA *et al.* 2005).

Devido a sua estabilidade química relativamente grande e ampla ocorrência, os HPAs são utilizados como indicadores geoquímicos de processos antrópicos e naturais, servindo como um registro histórico dos ambientes onde se encontram. Estima-se que ao menos 100 diferentes tipos de HPAs ocorram no ambiente e, entre eles, 16 são considerados prioritários para monitoramento ambiental de acordo com a Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em suas diretrizes para avaliação de risco tóxico, carcinogênico e mutagênico (USEPA, 2005). Logo, esses compostos são de fundamental importância em monitoramentos ambientais, devido a seu impacto negativo sobre o meio ambiente e a saúde humana.

Na Figura 1 são apresentados todos os 16 HPAs prioritários, sendo eles: naftaleno (N), acenaftileno (ACF), acenafteno (ACE), fluoreno (F), fenantreno (Ph), antraceno (A), fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbFl), benzo(k)fluoranteno (BkFl), benzo(a)pireno (BaPy), indeno(1,2,3-c,d)pireno (IP), dibenzo(a,h)antraceno (DBahA), benzo(ghi)perileno (BghiPe).

Figura 1: Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA). Adaptado de IPCS, 1998.



As principais fontes de HPAs no meio ambiente são tanto naturais quanto, especialmente no último século, de atividades antrópicas. Naturalmente, sua origem é tanto pirolítica, petrogênica, diagenética e biogênica, e se dá através da combustão espontânea de biomassa vegetal, erupções vulcânicas, exsudação natural de petróleo no leito marinho, intemperismo de rochas sedimentares, na própria composição química da matéria orgânica (síntese por fungos e bactérias), entre outros (KRAUSS *et al.*, 2005; LAW e BISCAYA, 1994; NEFF, 2002). Entretanto, apesar dos HPAs possuírem diversas fontes naturais, no último século passaram a se encontrar em grande parte nos ambientes aquáticos devido ao contato desses ecossistemas com a atividade antrópica.

Em relação às fontes decorrentes da atividade humana, os HPAs podem ser provenientes também de uma origem tanto pirolítica quanto petrogênica. As fontes pirolíticas derivam da combustão incompleta de matéria orgânica sob temperaturas elevadas, como a queima de combustíveis fósseis e áreas florestais, emissões veiculares, processos industriais,

incineração de resíduos, entre outros (MARTINS *et al.* 2011, DEMARCO, 2017). Esses HPAs em geral possuem uma alta massa molecular, função do maior número de anéis aromáticos fundidos, sendo menos solúveis em água (NISHIGIMA; WEBER, 2004).

Já as fontes antrópicas petrogênicas de HPAs derivam em sua maioria da própria utilização e manipulação do petróleo e dos derivados do processamento dele. Acidentes e/ou aportes crônicos advindos do transporte de petróleo em navios-tanque, dutos e refinarias acabam por serem as principais fontes de contaminação por HPAs de origem petrogênica em ambientes costeiros, causando danos irreparáveis a esses ecossistemas (ALBERS; LOUGHLIN, 2003). Os HPAs de origem petrogênica, diferente dos pirolíticos, possuem em geral uma menor massa molecular, advindos do seu menor número de anéis aromáticos, oferecendo uma maior toxicidade potencial aos organismos aquáticos por serem mais solúveis em água e por estarem, portanto, mais biodisponíveis (CELINO, QUEIROZ 2006).

Os HPAs são compostos sólidos em temperatura ambiente, possuindo baixa pressão de vapor e solubilidade, com elevados pontos de fusão e ebulição. A volatilidade dos compostos é inversamente proporcional ao aumento da sua massa molecular, portanto, HPAs de menor massa molecular são mais voláteis e solúveis (IPCS, 1998; MEIRE *et al.*, 2007; AZEVEDO, 2016), como visto na Tabela 1.

As propriedades físico-químicas desses compostos exercem um papel fundamental na sua dispersão e estabilidade nos ecossistemas costeiros. De acordo com o IPCS (1998), a pressão do vapor e a solubilidade desses compostos são fatores que determinam a distribuição em meio biótico, aquoso e atmosférico, tanto em suas fases particulada e solúvel.

Outro parâmetro importante que explica a distribuição desses compostos no meio ambiente é o coeficiente de partição octanol-água ($\text{Log } K_{ow}$), ou seja, prediz a partição preferencial dos HPAs entre o meio aquoso e lipídios bióticos. Esse coeficiente demonstra as características lipofílicas dos HPAs, tornando os mesmos de difícil degradação por bactérias e fungos, assim como dificultando a excreção por fluídos corporais, tendendo a se acumular em tecidos orgânicos de espécies em contato com esses compostos (PEREIRA NETTO, *et al.*, 2000; MARINHO, 2021).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e atividade carcinogênica dos 16 HPAs prioritários de acordo com USEPA.

| HPAs | Nº de Anéis | P.M. | P.F. (°C) | P.E. (°C) | S (mg.L ⁻¹ a 25°C) | Log K _{ow} | Atividade Carcinogênica | PV (Pa a 25°C) |
|--------------------------|-------------|------|-----------|-----------|---------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Naftaleno | 2 | 128 | 81 | 218 | 31 | 3,40 | ? | 10,4 |
| Acenaftileno | 3 | 152 | 92 | 265 | 16,1 | 4,07 | ? | 8,9 x10 ⁻¹ |
| Acenafteno | 3 | 154 | 95 | 279 | 3,93 | 4,92 | Sem estudos | 2,9 x10 ⁻¹ |
| Fluoreno | 3 | 166 | 115 | 295 | 1,98 | 4,18 | - | 9,0 x10 ⁻² |
| Fenantreno | 3 | 178 | 100 | 340 | 1,29 | 4,60 | ? | 1,6 x10 ⁻² |
| Antraceno | 3 | 178 | 216 | 342 | 7,3 x10 ⁻² | 4,50 | - | 8,0 x10 ⁻⁴ |
| Fluoranteno | 4 | 202 | 108 | 375 | 2,6 x10 ⁻¹ | 5,22 | + | 1,2 x10 ⁻³ |
| Pireno | 4 | 202 | 150 | 393 | 1,3 x10 ⁻¹ | 5,18 | | 6,0 x10 ⁻⁴ |
| Benzo(a) antraceno | 4 | 228 | 160 | 400 | 1,4 x10 ⁻¹ | 5,61 | + | 2,8 x10 ⁻⁵ |
| Criseno | 4 | 228 | 254 | 448 | 2,0 x10 ⁻³ | 5,91 | + | 8,4 x10 ⁻⁵ (20°C) |
| Benzo(b) fluoranteno | 5 | 252 | 168 | 481 | 1,2 x10 ⁻³ (20°C) | 6,12 | + | 6,7 x 10 ⁻⁵ |
| Benzo(k) fluoranteno | 5 | 252 | 216 | 480 | 7,6 x10 ⁻³ | 6,84 | + | 1,3 x10 ⁻⁸ (20°C) |
| Benzo(a) pireno | 5 | 252 | 178 | 496 | 3,8 x10 ⁻³ | 6,50 | + | 7,3 x10 ⁻⁷ |
| Indeno(1,2,3 -cd) pireno | 6 | 276 | 163 | 536 | 6,2 x10 ⁻² | 7,58 | + | 1,3 x10 ⁻⁸ (20°C) |
| Dibenzo(a,h) antraceno | 5 | 278 | 267 | 524 | 5,0 x10 ⁻³ | 6,50 | + | 1,3 x 10 ⁻⁸ |
| Benzo (g,h,i)perileno | 6 | 276 | 278 | 545 | 2,6 x10 ⁻⁴ | 7,10 | - | 1,4 x10 ⁻⁸ |

Legenda: P.M. – Peso Molecular; P.F. – Ponto de Fusão; P.E. – Ponto de Ebulição; S – Solubilidade em água; K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água; P V– Pressão de Vapor. Atividade carcinogênica: (?) Questionável; (-) Não Carcinogênico; (+) Carcinogênico.

Fonte: Adaptado de IPCS, 1998; LATIMER, ZHENG, 2003.

Como observado, os HPAs possuem características propícias para serem incorporados ao material particulado atmosférico e aquático, podendo ser transportados por longas distâncias e se acumulam tanto em sedimentos de diferentes regiões como na biota marinha presente nesses ambientes.

Fatores locais como a taxa de sedimentação, composição e teor da matéria orgânica dissolvida e particulada na água, além das próprias características físico-químicas dos compostos influenciam a distribuição dos HPAs no meio ambiente. Através do conhecimento das propriedades e da gênese dos HPAs é possível determinar o tipo, natureza, fonte e distribuição desses compostos, informações importantes para o entendimento do impacto causado em estudos de monitoramento e avaliação de contaminação ambiental (POLAKIEWICZ, 2008).

Sabe-se que os sistemas biológicos são afetados de formas distintas por HPAs de diferentes pesos moleculares, mesmo muitos organismos aquáticos serem capazes de metabolizar e excretar HPAs de forma efetiva, resultando em baixas concentrações desses compostos em seus tecidos musculares (KAMMANN, 2007). Os HPAs de alto peso molecular (4 a 7 anéis aromáticos) têm maior potencial carcinogênico e devido a sua característica lipofílica tendem a se bioacumular nos organismos. Os compostos de menor peso molecular (2 a 3 anéis aromáticos) apresentam maior solubilidade na água, logo possuem um maior potencial de causar toxicidade aguda em organismos aquáticos (NEFF, 2002; BAIRD, CANN, 2012; YAN *et al.*, 2014).

2.2 Presença de HPAs em camarões

A presença de HPAs em alimentos é amplamente conhecida, tendo sido detectados em diversos tipos de alimento no mundo todo, como carnes, frutas, óleos vegetais, peixes defumados, frutos do mar e até café (ORECCHIO, 2009). Os efeitos mutagênicos e carcinogênicos, a persistência no ambiente e a bioacumulação desses compostos em organismos também são bastante estudados.

Camarões e outros crustáceos podem absorver contaminantes, como os HPAs, de alimentos, sedimentos ou água (LEE, NEUHAUSER, 1976; NEFF, ANDERSON, 1981; MEADOR *et al.* 1995). Mesmo a existência de níveis baixos de poluentes na coluna d'água e no sedimento pode acarretar acúmulo no tecido do camarão, o que pode causar riscos potenciais à saúde de seus consumidores (KESHAVARZIFARD *et al.* 2020)

A contaminação dos tecidos dos camarões por HPAs se dá em boa parte devido a seus hábitos alimentares, pois os camarões são onívoros e se alimentam da infauna bentônica e outros alimentos junto ao sedimento, através de seus pereiópodes, que eles usam para

selecionar, pegar e mover alimentos para a boca (DALL *et al.* 1990; MCTIGUE, ZIMMERMAN 1998; FRY *et al.* 2003; BESERES, FELLER 2007).

Camarões e outros crustáceos podem metabolizar e excretar os HPAs ingeridos quando em quantidades não letais, através do heptatopâncreas, órgão usado por camarões e outros crustáceos para a desintoxicação de contaminantes (LEE *et al.* 1976; NEFF *et al.* 1976). Entretanto a depuração desses contaminantes demanda um gasto de energia metabólica que normalmente seria usada para o crescimento, podendo reduzir as taxas de crescimento de camarões juvenis (ROZAS; MINELLO; MILES, 2014). A exposição a hidrocarbonetos derivados do petróleo pode causar danos citológicos e histológicos ao hepatopâncreas, e energia metabólica também é requerida para reparar esse dano (SREERAM, MENON 2005).

Derramamentos de petróleo também podem prejudicar o crescimento de camarões e outros organismos estuarinos indiretamente por meio de efeitos na cadeia alimentar (SUCHANEK 1993; MENDELSSOHN *et al.* 2012). Os camarões predam anelídeos, pequenos crustáceos e outras espécies da infauna bentônica rasa (MCTIGUE, ZIMMERMAN, 1998; FRY *et al.*, 2003; BESERES, FELLER, 2007), e os hidrocarbonetos de petróleo podem reduzir a abundância e biomassa dessas presas em locais severamente poluídos (SOUTHWARD, 1982; FLEEGER, CHANDLER, 1983; DECKER, FLEEGER, 1984; NANCE, 1991; TEAL *et al.* 1992). Por exemplo, a presença de petróleo demonstrou reduzir a atividade de forrageamento em organismos marinhos (SOUTHWARD, 1982; SUCHANEK, 1993).

Como visto por ROTH, BALTZ (2009), ao contrário de muitos peixes, os camarões não parecem evitar o habitat contaminado por petróleo e derivados, o que também aumenta sua exposição ao contaminante. GUO *et al.*, (2007) demonstraram maior potencial das espécies de camarões para acumular poluentes orgânicos em relação a outros organismos e, assim, o camarão pode servir como uma boa ferramenta para avaliação de risco à saúde.

É válido notar que as concentrações de contaminantes em qualquer área são altamente variáveis tanto espacial quanto temporalmente. Portanto, os níveis de exposição também podem ser bastante variáveis, dificultando o cálculo das relações dose-resposta usando dados de experimentos de campo, como observado por ROZAS; MINELLO; MILES (2014).

Além do efeito do tamanho corporal no acúmulo de HPAs nos tecidos, outros fatores, tais como o conteúdo lipídico, também são fundamentais no entendimento do impacto desses contaminantes nos organismos aquáticos (DOSUNMU, OYO-ITA, OYO-ITA, 2016). O conteúdo lipídico tem se mostrado um fator importante que determina o acúmulo de

compostos hidrofóbicos, pois os lipídios representam um local primário para o armazenamento desses contaminantes (MUNCASTER *et al.* 1990). O tamanho relativo do pool de lipídios afeta o movimento de compostos hidrofóbicos nos tecidos da biota, implicando que o conteúdo lipídico mais alto causa absorção mais rápida e eliminação mais lenta desses contaminantes. Isso dá origem a um maior acúmulo de contaminantes em tecidos de alto conteúdo lipídico do que aqueles tecidos com baixo (HANSON, LARSSON, 1998).

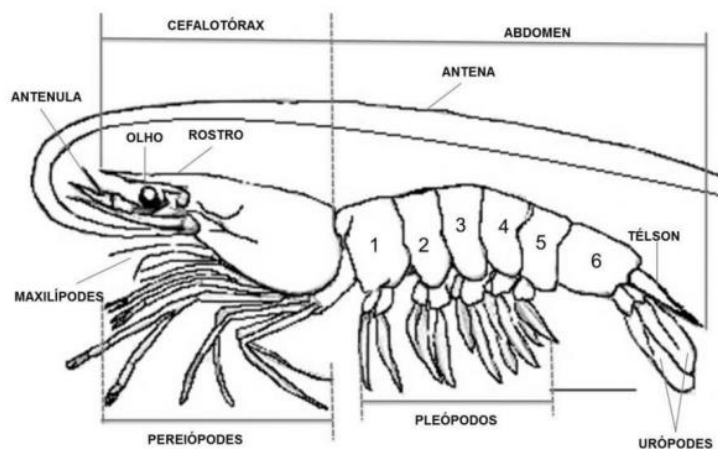
As concentrações relativamente maiores de HPAs totais em tecidos de mariscos do que peixes mostraram a potência bioacumulativa dos HPAs pelos organismos estudados. Também pode ser devido ao fato de que camarões e caranguejos vivam diretamente e se alimentam nos sedimentos, enquanto os peixes vivem na coluna de água. Vários organismos aquáticos, como bivalves, caranguejos e camarões, foram relatados para bioacumular e bioconcentrar poluentes orgânicos em seus órgãos-alvo em níveis superiores às concentrações de fundo (DE LUCCA, 2005; ARAÚJO, 2010; DOSUNMU, OYO-ITA, OYO-ITA, 2016; DEMARCO, 2017).

2.3 Camarões Dendobrachiatas

Os camarões são artrópodes marinhos pertencentes ao filo Crustacea, da ordem dos decápodos (5 pares de pereiópodes) e da subordem dos dendobrachiatas (possuem brânquias ramificadas). Segundo PÉREZ-FARFANTE, KENSLEY (1997), são reconhecidas no mundo sete famílias de camarões, 56 gêneros e aproximadamente 500 espécies. Sua morfologia, de acordo com COSTA; FRANSOZO; MELO; FREIRA (2003), é composta de um tegumento fino e um corpo dividido em cefalotórax e abdômen. Em sua maioria tem um rostro proeminente com dentes dorsais, olhos pedunculados, cabeça com par de antênulas, um par de mandíbulas e dois pares de maxilas. Além disso, o cefalotórax é composto por três pares de maxilípedes e cinco pares de pereiópodes. Na região abdominal, os primeiros cinco somitos apresentam apêndices especializados para natação (pleópodos) e o sexto possui modificações em forma de leque caudal formado por um par de urópodes e um telson terminal, como visto na Figura 2.

Os camarões são organismos bentônicos, possuindo hábito alimentar onívoro e detritívoro, sendo espécies chave na transferência energética das cadeias tróficas nos ecossistemas que se encontram (DALL *et al.*, 1990; FLICKINGER *et al.*, 2020). São excelentes indicadores de qualidade ambiental e importantes para avaliação de risco ecológico de ecossistemas aquáticos.

Figura 2: Desenho esquemático da caracterização morfológica externa de camarões da família penaeidae. Adaptado de BARBIERI, OSTRENSKY (2002).



Durante sua fase larval até a sua forma juvenil os camarões se alimentam em sua maioria de zooplâncton e fitoplâncton encontrados em águas com a temperatura e a salinidade mais elevadas, geralmente regiões de águas mais rasas. Na fase adulta se alimentam também da matéria orgânica em decomposição ou ainda predam anelídeos, tais como poliquetas, além de se alimentarem de zooplâncton e fitoplâncton em regiões de águas com menor salinidade, mais profundas e frias (BARBIERI; OSTRENSKY, 2002).

Assim como outros artrópodes, os camarões realizam a ecdise ou muda, processo que é dividido em pós-muda, intermuda, pré-muda e muda, ocorrendo em ciclos, com todo o metabolismo do camarão sofrendo alterações ao longo dessas etapas. Durante o período de pré-muda, ocorre a digestão parcial do antigo exoesqueleto gerando o acúmulo na hemolinfa das substâncias que irão compor o novo exoesqueleto. Seus tecidos internos, por outro lado, apresentam crescimento contínuos ao longo de sua vida (LEMOS; WEISSMAN, 2021).

Dentre as espécies com ocorrência registrada na costa brasileira, as espécies capturadas pesca artesanal na região metropolitana do Rio de Janeiro, de acordo com BARROSO; WIEFELS (2010), são: camarão barba-ruça (*Artemesia longinaris*); camarão-sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*), camarão-branco (*Litopenaeus schmitti*), camarão-santana (*Pleoticus muelleri*) e os camarões-rosa (*Farfapennaeus paulensis* e *Farfapennaeus brasiliensis*).

Os próximos subtópicos dessa sessão fazem uma introdução sobre as espécies de camarões abordadas nesse trabalho, apresentando sua classificação científica e as regiões de ocorrência dos mesmos, de acordo com COSTA; FRANZOZO; MELO; FREIRA (2003).

2.3.1 Litopennaeus schmitti (Burkenroad, 1936)

A espécie *Litopennaeus schmitti*, Figura 3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é popularmente conhecida como camarão branco/camarão legítimo. Possui ocorrência desde o Atlântico Norte Ocidental até o sul do Brasil (Rio Grande do Sul), desde águas rasas até 50 m de profundidade. Possuem tamanhos de 7 a 24 cm de acordo com a fase desenvolvimento em que se encontram (PASQUIER; PÉREZ, 2004).

Figura 3: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie *Litopennaeus schmitti*. Retirado de COSTA; FRANSOZO; MELO; FREIRA (2003).

Filo Arthropoda
 Subfilo Crustacea
 Classe Malacostraca
 Ordem Decapoda
 Subordem Dendobranchiata
 Superfamília Penaeoidea
 Família Penaeidae
 Gênero *Litopennaeus*
 Espécie *Litopennaeus schmitti*



2.3.2 Farfapennaeus paulensis (Pérez Farfante, 1967)

A espécie *Farfapennaeus paulensis*, Figura 4, é popularmente conhecida como camarão-rosa, possui ocorrência desde o Atlântico Norte Ocidental, passando pelo Brasil (da Bahia até o Rio Grande do Sul) até o Uruguai e Argentina na região do Mar del Plata, sendo mencionado na literatura que habita desde águas rasas até 150 m de profundidade.

Figura 4: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie *Farfapennaeus paulensis*. Retirado de COSTA; FRANSOZO; MELO; FREIRA (2003).

Filo Arthropoda
 Subfilo Crustacea
 Classe Malacostraca
 Ordem Decapoda
 Subordem Dendobranchiata
 Superfamília Penaeoidea
 Família Penaeidae
 Gênero *Farfapennaeus*
 Espécie *Farfapennaeus paulensis*



2.3.3 Farfapennaeus braziliensis (Latreille, 1817)

A espécie *Farfapennaeus braziliensis*, Figura 5, também conhecida popularmente como camarão-rosa, tem ocorrência desde o Atlântico Ocidental até o Brasil (Amapá até o Rio Grande do Sul), sendo mencionada na literatura desde águas rasas até 370 m de profundidade. Devido à sua semelhança com a espécie *Farfapennaeus paulensis* são largamente comercializados como a mesma espécie. Entretanto, possuem distinções morfológicas, entre elas, a pinta escura presente entre o terceiro e quarto somito abdominal, que é mais evidente nos organismos adultos.

Figura 5: Classificação científica e registro fotográfico lateral da espécie *Farfapennaeus braziliensis*. Retirado de COSTA; FRANSOZO; MELO; FREIRA (2003).

Filo Arthropoda
 Subfilo Crustacea
 Classe Malacostraca
 Ordem Decapoda
 Subordem Dendobranchiata
 Superfamília Penaeoidea
 Família Penaeidae
 Gênero *Farfapennaeus*
 Espécie *Farfapennaeus braziliensis*



Embora o *L. schmitti*, *F. paulensis* e o *F. brasiliensis* ocupem a mesma área estuarina, o principal pico de recrutamento de cada uma dessas espécies pode ocorrer em épocas diferentes. No estudo de COSTA *et al.* (1999, 2008 e 2016), em estudos na costa sudeste do Brasil, o principal período de recrutamento para *L. schmitti* ocorreu nos meses mais quentes, enquanto para *F. paulensis* houve recrutamento nos meses mais frios. As diferenças no tempo de recrutamento podem ser outro exemplo de espécies filogenéticas congênicas ou próximas dividindo espaço ou tempo para reduzir ou evitar a competição, como sugerido para quatro peneídeos simpátricos (*Farfantepennaeus* spp.) de uma lagoa costeira tropical do México (PÉREZ-CASTANEDA, DEFEO, 2001) e para juvenis de várias espécies de peneídeos da baía do Saco da Inhaca, em Moçambique (MACIA, 2004).

3 METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

A baía de Guanabara possui uma área de aproximadamente 381 km², 131 km de perímetro e volume de 2 bilhões de m³, com diversos rios de pequeno e médio porte contribuindo diretamente com mais de 200.000 L s⁻¹ de água drenados para a baía (INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA, 2002; ROBERTO, 2009), sendo encontradas profundidades médias de 17 metros na entrada da baía, 30 metros no canal central e 3 metros na área do fundo (KJERFVE *et al*, 1997).

Morfologicamente a baía de Guanabara é considerada um sistema estuarino dominado por marés, com variações de até dois metros altura. Um dos fatores de importante influência na circulação das águas interiores desse sistema estuarino é a variação da profundidade, visto que nas regiões mais internas e rasas, a velocidade das correntes chegam à 0,1 m s⁻¹ e nas mais profundas, como o canal central na entrada da baía, atingem até 0,5 m s⁻¹ (SAMPAIO, 2003).

A bacia hidrográfica da Baía de Guanabara tem superfície de 4.000 km² (Figura 6), integrada pelos municípios de Guapimirim, Itaboraí, São Gonçalo, Duque de Caxias, São João de Meriti, Belford Roxo, Tanguá, Nilópolis, Magé e partes dos municípios do Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Rio Bonito, Petrópolis, Niterói e Cachoeiras de Macacu, a maioria localizada na região metropolitana do Rio de Janeiro, com aproximadamente 13 milhões de habitantes no seu entorno, segundo estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021).

Figura 6: Vista aérea da Baía de Guanabara obtidas pelo satélite Landsat 8 OLI (Operational Land Imager) e a região metropolitana no seu entorno.



Retirado de: http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_baia_guanabara.html

Regiões estuarinas densamente ocupadas, como a baía de Guanabara, são grandes vertedouros de cargas poluidoras, como os hidrocarbonetos, advindos das atividades antrópicas do seu entorno, sendo o aporte crônico, proveniente de efluentes industriais e domésticos, atividades portuárias e queima de combustíveis fósseis os principais responsáveis pela maior parcela dessa contribuição (FERREIRA, 1995; BEGOT E VIANA, 2014)

A baía de Guanabara abriga em seu entorno duas importantes refinarias brasileiras: a refinaria de Duque de Caxias e a refinaria de Manginhos, além de mais de 35 empresas ligadas a operações petrolíferas (PABG, 2014). Estima-se que essas empresas até o ano de 2030 sejam responsáveis pela marca de 6 mil atracções anuais de embarcações de apoio offshore, de acordo com o Plano Mestre do Porto do Rio de Janeiro (2014).

O Instituto Estadual do Ambiente (INEA) através da Gerência de Operações em Emergências Ambientais (GEOPEM) estima um registro histórico 190 ocorrências de vazamento de óleo na região da baía de Guanabara entre os anos de 1983 a 2015, equivalendo a pelo menos 65 % das ocorrências históricas desse tipo em todo o estado fluminense (PEREIRA, 2018). Entre esses acidentes, o mais notório e com repercussão a nível nacional, foi vazamento de 1,6 milhão de litros de óleo advindos da ruptura de um oleoduto que ligava a REDUC ao Terminal Ilha d'Água no de 2000.

A ocupação industrial no entorno da baía de Guanabara é outro fator importante no entendimento da dinâmica de impactos ambientais a esse ecossistema. O Relatório da Comissão da baía de Guanabara (2016) estima que existam pela menos 14 mil indústrias na região da bacia hidrográfica, mais que o dobro do estimado em 1997 (KJERVE *et al.*, 1997).

Nos últimos 100 anos, a região metropolitana do Rio de Janeiro viu um crescimento exponencial e desordenado de sua população, não desenvolvendo uma sólida estrutura urbana para lidar com o esgoto doméstico e industrial, assim como uma frágil fiscalização das atividades do seu entorno que representam impactos ambientais negativos (FISTAROL *et al.* 2015).

Dessa forma, a pressão antrópica sobre esse ambiente estuarino, que serve de área de berçário e habitat para diversas espécies de peixes, camarões, bivalves e mamíferos marinhos se torna um risco à manutenção do balanço ecológico natural do ecossistema. Somado a isso, o consumo de muitas dessas espécies encontradas na baía de Guanabara pela população de seu entorno coloca em evidência um alerta à saúde pública da região metropolitana do Rio de Janeiro.

Nesse contexto, diversos estudos apontam para contaminação de diferentes compartimentos tantos bióticos quanto abióticos presentes na baía de Guanabara (HAMACHER, 1996; LIMA, 2001; FARIAS, 2006; SILVA, AZEVEDO, AQUINO NETO, 2007; WAGENER *et al.*, 2012; AZEVEDO 2016; RESENDE, *et al.*, 2016; BARROS, 2018, CARREIRA, MASSONE, 2021).

3.2 Amostragem

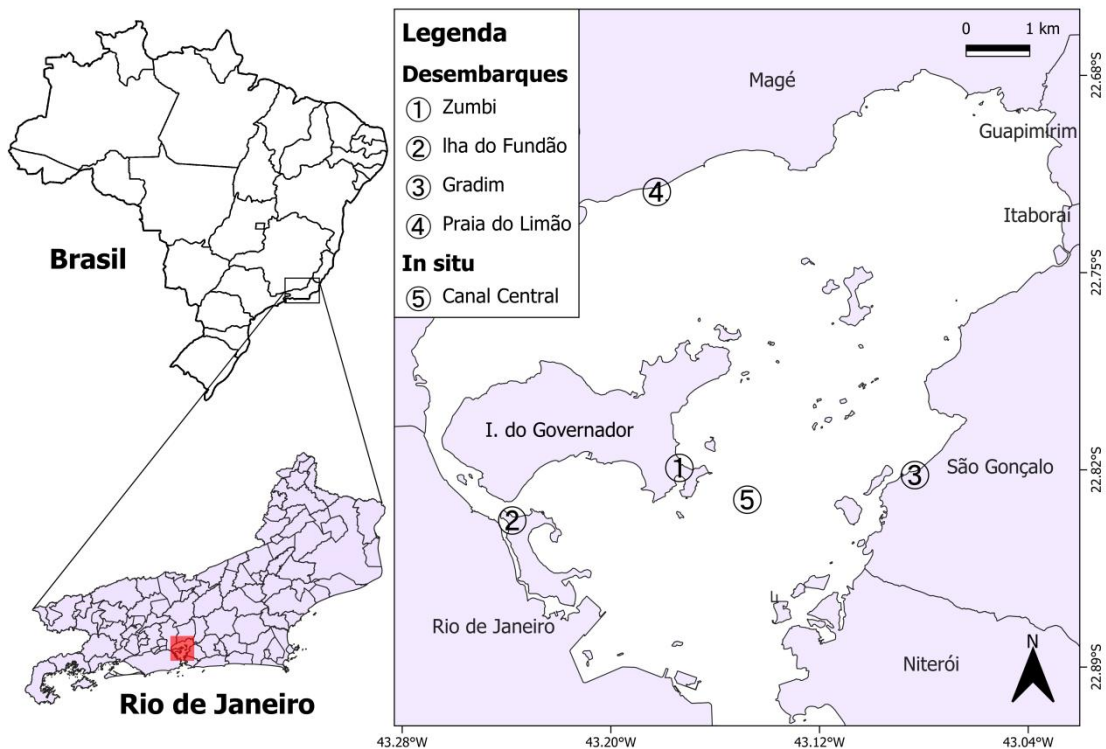
No presente trabalho foram estabelecidas duas abordagens de estudo: uma única amostragem de indivíduos em importantes locais de desembarque e comercialização de camarões no entorno da baía de Guanabara e coletas mensais em uma área de monitoramento no canal central da baía.

Para a avaliação da qualidade dos camarões quanto à contaminação por HPAs em diferentes locais de desembarque, as amostragens foram realizadas na segunda quinzena do mês de fevereiro em quatro diferentes regiões de comercialização de pescado na baía de Guanabara: Zumbi/Ilha do Governador (Rio de Janeiro), Ilha do Fundão (Rio de Janeiro), Praia do Limão (Magé) e Gradim (São Gonçalo) (Figura 7)

Em cada área de desembarque e comércio de pescado foi comprado dos pescadores artesanais locais cerca de 1 kg camarão do tipo comercializado nos locais, sem distinção por espécie, uma vez que não há separação das mesmas nos desembarques. As amostras coletadas foram enroladas em papel alumínio, identificadas e inseridas em sacos plásticos e armazenadas sob gelo para serem transportadas ao laboratório.

Na área usada para o monitoramento mensal (ponto 5 na Figura 7) foram realizadas 9 coletas, sempre na primeira quinzena do mês (junho de 2021 a fevereiro de 2022 – período correspondente a 1 ano em função do período de defeso). A coleta foi realizada pelo Laboratório de Bentos da UFRJ e um pescador artesanal associado. A captura de camarão, *in situ*, foi feita ao longo da região do canal central da baía de Guanabara por redes de arrasto após o período de defeso (1º de março a 31 de maio de 2021).

Figura 7: Mapa dos locais de obtenção de camarões na baía de Guanabara. As coletas foram realizadas em pontos de desembarque de camarão fresco comercializado na baía (estações 1 a 4) e camarões pescados diretamente no canal central (estação 5).



3.3 Identificação taxonômica

A identificação taxonômica foi realizada de acordo com chave de identificação de COSTA; FRANZOZO; MELO; FREIRA (2003).

Em cada local de desembarque, foi coletada ao menos uma espécie recém capturada na baía de Guanabara. Como não há separação de algumas espécies, como a diferenciação dos camarões-rosa, nos locais de venda de camarão, as espécies foram identificadas somente no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LAGOM), na UERJ.

As amostras capturadas no canal central após o arrasto foram levadas ao Laboratório de Bentos da UFRJ, onde foi realizada a separação taxonômica das espécies.

3.4 Biometria das amostras

Após a triagem dos organismos por espécie, foi realizada a biometria de cada indivíduo da seguinte forma: o comprimento dos camarões (do rostro ao telson) foi medido com auxílio de paquímetro, com escala em décimo de centímetros; o peso de cada camarão foi medido utilizando uma balança analítica (marca Mettler modelo AT 21 comparator com precisão de 4 casas decimais do grama), como visto na Figura 8. Com isso, foi possível se obter a média de tamanho e peso de cada espécie de camarão coletada em cada ponto amostral.

Figura 8: Processo de pesagem em balança analítica realizado nas amostras de camarão coletadas.

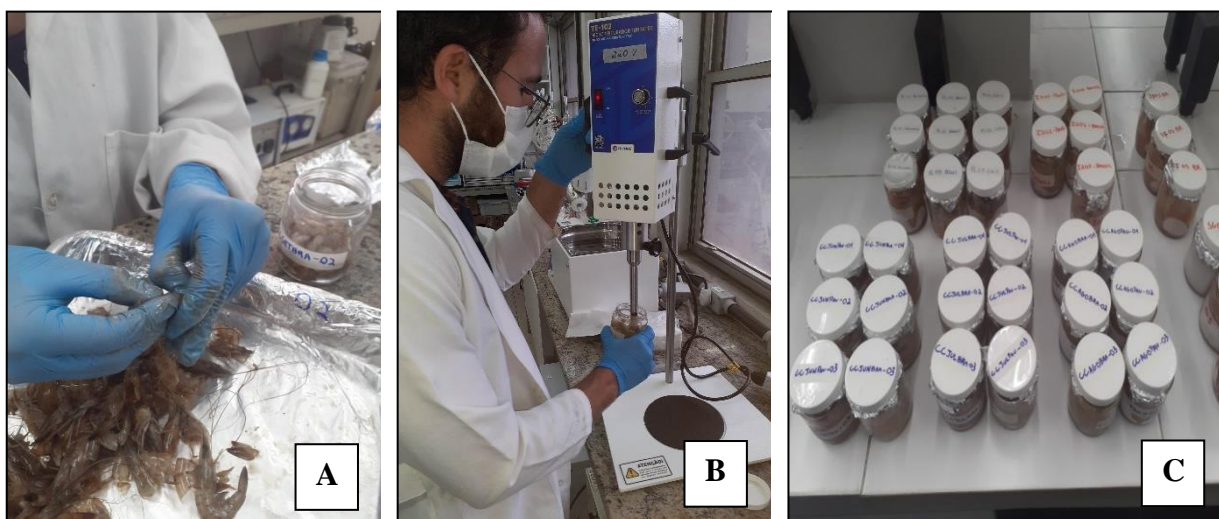


3.5 Processamentos das amostras

Após a biometria, as amostras de camarão foram limpas a partir da remoção da cabeça, calda e a carapaça. Somente o abdômen foi triturado, com auxílio de um microtritador (Turrtec, modelo TE 102) (). Uma vez homogêneas, as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro previamente descontaminados e estocadas em freezer a -20°C . O número médio de indivíduos usados para a composição das amostras variou de 15 a 25, de acordo com o tamanho médio dos mesmos. Para as amostras de desembarque foram realizadas um total de 20 réplicas, sendo: 3 réplicas para cada espécie da Praia do Limão (*F. paulensis*, *F. brasiliensis* e *L. schmitti*), 3 réplicas para a espécie *L. schmitti* do Gradim, 3 réplicas para a

espécie *F. brasiliensis* da Ilha do Fundão, 3 réplicas para a espécie *F. brasiliensis* da Ilha do Governador e 2 réplicas para a espécie *F. paulensis* também da Ilha do Governador. As amostras do canal central foram realizadas sem réplica para cada espécie em cada mês coletado devido à menor quantidade de indivíduos obtida no arrasto.

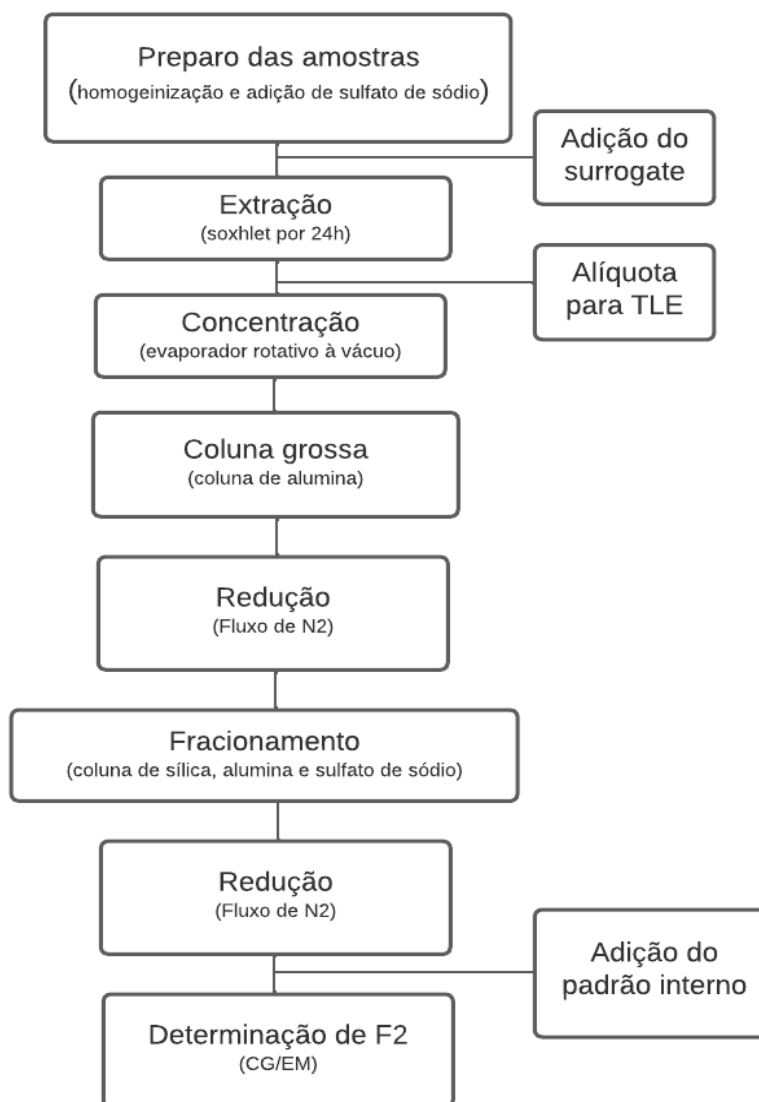
Figura 9: Processo de limpeza (A), trituração (B) e armazenamento das amostras em frascos de vidro previamente descontaminados (C).



3.6 Determinação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A determinação dos HPAs foi realizada com base em métodos aplicados pela USEPA (EPA3540C, EPA3630C e EPA8270C). Foram seguidos procedimentos em toda a metodologia para assegurar a qualidade analítica dos resultados obtidos nesse trabalho, que incluem, mas não somente: curvas de calibração, utilização de padrões de recuperação (*surrogate*), uso de padrões internos de quantificação, brancos analíticos, entre outros. O fluxograma (Figura 10) a seguir ilustra as etapas analíticas realizadas nesse trabalho.

Figura 10: Fluxograma de procedimentos para a determinação dos HPAs nas amostras de camarão.



3.6.1 Materiais

Os materiais e vidrarias utilizados nesse trabalho que tiveram contato com as amostras foram previamente limpos com solução de detergente, lavadas com água corrente e destilada, em seguida a maior parte do material foi levado à mufla, à 450°C para remoção de qualquer impureza orgânica. O material que não pode ser aquecido, como por exemplo, a vidraria volumétrica, foi descontaminado com solventes orgânicos.

3.6.2 Solventes

Durante os procedimentos analíticos foram utilizados os seguintes solventes: acetona (CH_3COCH_3), diclorometano (CH_2Cl_2) e n-hexano (C_6H_{14}), todos com grau de pureza para a determinação de pesticidas.

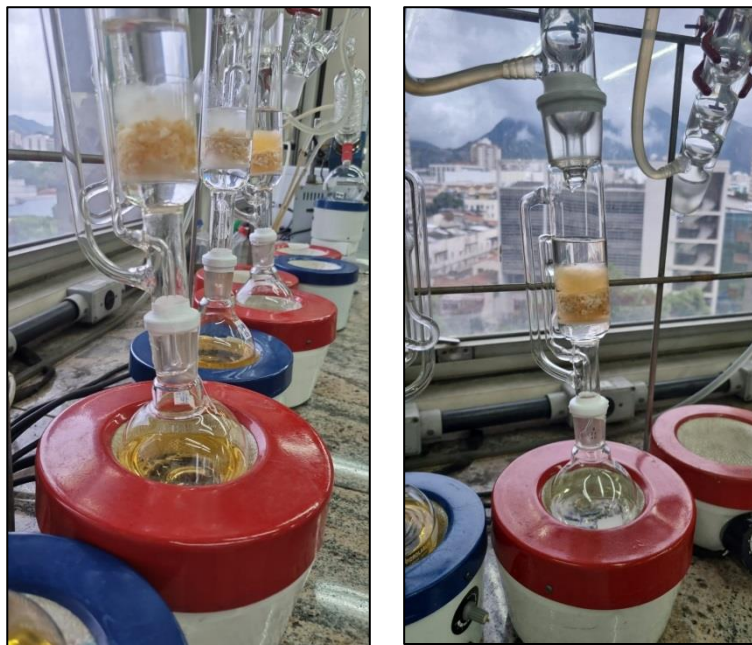
3.6.3 Reagentes

Os reagentes utilizados durante as análises foram: (i) sulfato de sódio anidro P.A. (Na_2SO_4) da marca J.T.Baker®: descontaminado em mufla a 450 °C durante 8 horas. Posteriormente, mantido em estufa a 170 °C e resfriado em dessecador antes da sua utilização; (ii) sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) da marca Merck®: descontaminada em aparelho Soxhlet com 200 mL de diclorometano por 24 horas. Ativação em estufa a 170 °C. Desativação a 5 % (p/v) feita com adição de água ultra-pura (Milli-Q) e posterior homogeneização; e, (iii) alumina (Al_2O_3) da marca Merck®: descontaminada e ativada em mufla a 450 °C durante 8 horas e mantida em estufa a 170 °C em contínua ativação. Desativação feita com adição de água ultra-pura (Milli-Q) a 2 % (p/v).

3.6.4 Etapa de extração por Soxhlet

Cerca de 6 g de cada amostra de camarão foram pesados e misturados com sulfato de sódio até se obter uma aparência seca para retirada da umidade presente. Essa mistura foi posteriormente transferida para cadinhos de vidro, de base porosa, juntamente com 100 ng do surrogate p-terphenil-d₁₄ para acompanhamento de rendimento do método. Em seguida, cada amostra foi extraída utilizando o extrator Soxhlet por cerca de 24 horas, com a utilização balões com 200 mL de solução na proporção 9:1 (v/v) de diclorometano e acetona, respectivamente (Figura 11).

Figura 11: Extração realizada com o extrator de Soxhlet durante 24 horas. Fonte: Autoral.



Após essa etapa, as amostras foram retiradas do Soxhlet e concentradas em um evaporador rotativo com vácuo em banho com água aquecida a 35 °C para a evaporação dos solventes presentes. Após a redução do volume até cerca de 3 mL, foi realizada a transferência dos extratos dos balões para vials de vidro, aplicando 3 lavagens com diclorometano das paredes dos balões e as transferindo, utilizando pipetas de Pasteur de vidro, para o vial que já continha a amostra concentrada da extração. Todo o extrato recolhido nos vials foi então reduzido a cerca de 1 mL sob fluxo suave de gás nitrogênio.

Foi retirado uma alíquota de 1 mL do extrato da amostra após ser avolumado a 10 mL, sendo transferido para um vial e pesado até obtenção de massa constante, para posterior determinação do teor de lipídeos presente nas amostras.

3.6.5 Etapa de clean up em coluna grossa

Nesta etapa é reduzida a carga orgânica da amostra que pode comprometer o fracionamento do extrato. A etapa de *clean up* foi realizada em coluna de vidro preenchida com diclorometano e com 5 g de alumina, por onde a amostra foi adicionada e eluída com 25 mL de diclorometano. O extrato foi recolhido em tubo de TurboVap® e evaporada a cerca de 1 mL sob fluxo de nitrogênio. Ainda em TurboVap®, foi realizada a troca de solvente de

diclorometano para hexano, redução a aproximadamente 1 mL. A amostra foi então transferida para novo vial.

3.6.6 Etapa de fracionamento em coluna fina

O procedimento de fracionamento foi realizado segundo o método EPA 3630C. A separação entre os hidrocarbonetos alifáticos (F1) e os HPAs (F2) foi realizada por cromatografia em fase líquida em coluna aberta. Apenas a fração F2 foi recolhida e armazenada para posterior determinação dos HPAs. As colunas usadas possuíam cerca de 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro interno e foram preenchidas com 7 g de alumina, 10 g de sílica e cerca de 1 g de sulfato de sódio para a retirada de resíduos de água.

Uma vez que as amostras foram introduzidas na coluna, foram feitas eluições sucessivas com solventes de polaridade crescente para a obtenção das frações F1 (30mL de n-hexano), que foi descartada, e F2 (75 mL da solução diclorometano:hexano (1:1, v:v). Todas as frações F2 foram recolhidas diretamente em tubos graduados.. Após a evaporação a 0,75 mL, em TurboVap, as amostras foram avolumadas a 1mL e foram adicionados os padrões internos de quantificação. Foram adicionados 25 μ L do padrão interno contendo naftaleno-D₈, acenafteno-D₁₀, fenantreno-D₁₀, criseno-D₁₂ e perileno-D₁₂ (solução com concentração de 4 ng. μ L⁻¹). As amostras foram então transferidas para viais de 1,5 mL para posterior injeção no cromatógrafo em fase gasosa com detecção por espectrometria de massa (CG/EM).

A identificação e quantificação dos HPAs foi realizada por CG/EM em equipamento da marca Thermo Scientific® modelo ISQ, seguindo o método EPA 8270D e de acordo com as condições resumidas Tabela 2.

Tabela 2: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

| | |
|----------------------------------|--|
| Equipamento | ThermoFinnigan, modelo Trace/ITQ, com injetor AS3000 |
| Condições do cromatógrafo | |
| Coluna | VF-5MS (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme) |
| Programa de temperatura | 50°C/5,0 min; 6 °C/min até 280 °C; 12,0 °C/min até 305 °C Isoterma de 7 min. Tempo total = 52,4 min. |
| Injeção | <i>splitless</i> ; 250 °C. |
| Gás de arraste | He _(UP) (1,2 mL min ⁻¹) |
| Volume de Injeção | 2 µL |
| Condições do detector | |
| - linha de transferência | 290 °C |
| - fonte de íons | 250 °C |
| - modo de operação | <i>sim</i> ; impacto eletrônico (70 eV) |

A curva de calibração dos HPAs foi construída através de padronização interna. Para tal, foram utilizadas dez soluções-padrão (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng.mL⁻¹) contendo todos os HPAs controlados pelo método e os padrões internos deuterados (100 ng.mL⁻¹). As curvas foram divididas em dois níveis: nível baixo (1, 5, 10, 20, 50 e 100 ng.mL⁻¹) e nível alto (50, 100, 250, 400 e 1000 ng.mL⁻¹) para obter um melhor ajuste das mesmas.

Os HPAs controlados pelo método são: naftaleno, 2-metil naftaleno, 1-metil naftaleno, C2-naftaleno, C3-naftaleno, C4-naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, C1-fluoreno, C2-fluoreno, C3-fluoreno, dibenzotiofeno, C1-dibenzotiofeno, C2-dibenzotiofeno, C3-dibenzotiofeno, fenantreno, C1-fenantreno, C2-fenantreno, C3-fenantreno, C4-fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, C1-pireno, C2-pireno, benzo(a)antraceno, criseno, C1-criseno, C2-criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno.

O limite de quantificação (LQ) do método correspondeu ao menor valor da curva de calibração (1 ng.mL⁻¹) dividido pela média da massa extraída de cada amostra (6 g), sendo igual a 0,17 ng g⁻¹.

O limite de detecção (LD) do método correspondeu à concentração mínima de um composto que pode ser determinada com confiança de que este valor é detectável e maior do que zero por unidade de massa analisada. O limite de detecção do método foi então calculado a partir de 8 injeções de um padrão de baixa concentração cujo pico foi pelo menos 5 vezes maior que o ruído. Em seguida, foi calculado o desvio padrão das injeções desse padrão e

multiplicado por 3. A partir deste resultado o valor foi dividido pela média da massa extraída, como visto na Tabela 3.

Tabela 3: Limite de detecção (LD) dos HPAs analisados, expresso em ng g^{-1} (peso úmido).

| Composto | LD |
|------------------------|-----------|
| Naftaleno | 0,03 |
| Acenaftileno | 0,05 |
| Acenafteno | 0,02 |
| Fluoreno | 0,03 |
| Fenantreno | 0,07 |
| Antraceno | 0,07 |
| Fluoranteno | 0,07 |
| Pireno | 0,07 |
| Benzo(a)antraceno | 0,10 |
| Criseno | 0,10 |
| Benzo(b)fluoranteno | 0,09 |
| Benzo(k)fluoranteno | 0,07 |
| Benzo(a)pireno | 0,05 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 0,07 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 0,07 |
| Benzo(g,h,i)perileno | 0,05 |

3.6.7 Teor de umidade e teor de lipídeos

Para determinação do teor de umidade das amostras, uma vez que elas foram extraídas úmidas, foi realizado o seguinte procedimento: uma subamostra com cerca de 2 g de cada amostra foi colocada em vidro de relógio (previamente pesado) para determinação dos pesos úmido ($P_{\text{total}}/\text{úmido}$) e seco (P_{seco}) (Figura 12), este último após a secagem em estufa a 60°C até peso constante. As massas foram medidas com balança analítica, com precisão de quatro casas decimais do grama. Após estas medidas foi realizado o cálculo do teor de

umidade com base na subtração do peso da amostra seca pelo peso da amostra úmida, obtendo-se o peso de água na amostra (1), para, então, ser calculado o percentual de água das amostras (2):

$$\text{Peso de água na amostra} = \text{Peso úmido} - \text{Peso seco} \quad (1)$$

$$\text{Teor de umidade (\%)} = (\text{Peso de na água amostra} \times 100) / (\text{Peso total} / \text{Peso úmido}) \quad (2)$$

Figura 12: Subamostras com cerca de 2 gramas em vidro de relógio para medição do seu teor de umidade.



O teor de lipídeo (3) foi calculado retirando uma alíquota de 1 mL do extrato da amostra após ser avolumado a 10 mL, sendo transferido para um vial e pesado até obtenção de massa constante. O teor de lipídios foi então calculado utilizando a seguinte equação:

$$\text{Teor de lipídio (\%)} = ((\text{massa da amostra seca no vial} - \text{peso do vial}) (\text{g}) / (\text{massa extraída}/10)(\text{g}) \times 100) \quad (3)$$

3.7 Análises estatísticas

A primeira etapa dos testes estatísticos seguiu com a determinação da normalidade utilizando o teste de Shapiro-Wilk. O teste apontou, em sua maioria, uma distribuição não normal ($p < 0,05$) para os dados analisados neste estudo. Dessa forma, foram aplicados testes não paramétricos para a determinação de diferenças e similaridades significativas entre as espécies de camarões e locais entre si.

Para poder visualizar as diferenças entre as populações estudadas (local e tamanho dos indivíduos), foi aplicado o teste de Mann-Whitney U test. O teste de Spearman também foi aplicado aos dados para verificação da existência de correlação entre as variáveis. É válido ressaltar que todos os testes estatísticos foram realizados com o software STATISTICA 12 e foram realizadas ao nível de 95 % de confiança.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espécies identificadas

Três diferentes espécies de camarão foram identificadas nas amostras adquiridas nos locais de desembarque de pescado na baía de Guanabara, sendo elas: *Farfantepenaeus brasiliensis* (camarão-rosa); *Farfantepenaeus paulensis* (camarão-rosa); *Litopenaeus schmitti* (camarão-branco ou verdadeiro). A Praia do Limão foi o único local de desembarque com a coleta das 3 espécies, de acordo com a identificação taxonômica realizada, como visto na Tabela 4.

Diferente da amostragem do desembarque, a quantidade de camarões obtida após dois arrastos no canal Central, metodologia de coleta empregada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Bentos da UFRJ, foi variável ao longo das amostragens. Apenas as duas espécies de camarão-rosa, *Farfantepenaeus brasiliensis* e *Farfantepenaeus paulensis*, foram capturadas pelos arrastos em quantidade suficiente para as análises durante o período de coletas.

Tabela 4: Espécies de camarões adquiridas nos locais de desembarque no entorno da baía de Guanabara e coletadas na estação de monitoramento (canal Central).

| Locais de Desembarque ou Coleta | <i>Farfantepenaeus brasiliensis</i> | <i>Farfantepenaeus paulensis</i> | <i>Litopenaeus schmitti</i> |
|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Ilha do Governador | X | X | |
| Gradim | | | X |
| Praia do Limão | X | X | X |
| Ilha do Fundão | X | | |
| Canal Central | X | X | |

4.2 Biometria das espécies

Em relação às amostras obtidas nos locais de desembarque, as maiores médias de tamanho e peso dos camarões foram determinados na espécie *Litopenaeus schmitti*, adquirida na praia do Limão e em Gradim ($14,07 \pm 0,31$ cm / $15,66 \pm 0,53$ g e $15,77 \pm 0,58$ cm / $21,87 \pm 4,22$ g, respectivamente). Já os menores valores foram medidos na espécie *Farfantepenaeus paulensis*, na Ilha do Governador ($8,18 \pm 0,42$ cm / $3,92 \pm 0,56$ g) e *Farfantepenaeus brasiliensis* na praia do Limão ($11,27 \pm 0,15$ cm / $8,29 \pm 0,78$ g, respectivamente), como observado na Tabela 5.

Tabela 5: Comprimento e peso médio com desvio padrão das amostras de camarão obtidas nos locais de desembarque da baía de Guanabara.

| Locais de Desembarque | <i>F. brasiliensis</i> | | <i>F. paulensis</i> | | <i>L. schmitti</i> | |
|-----------------------|------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| | Comp. \pm DP (cm) | Peso \pm DP (g) | Comp. \pm DP (cm) | Peso \pm DP (g) | Comp. \pm DP (cm) | Peso \pm DP (g) |
| Ilha do Fundão | 12,70 \pm 0,40 | 11,19 \pm 0,49 | - | - | - | - |
| Ilha do Governador | 13,12 \pm 0,42 | 12,57 \pm 1,23 | 8,18 \pm 0,42 | 3,92 \pm 0,56 | - | - |
| Praia do Limão | 11,27 \pm 0,15 | 8,29 \pm 0,78 | 11,31 \pm 0,17 | 9,34 \pm 0,60 | 14,07 \pm 0,31 | 15,66 \pm 0,53 |
| Gradim | - | - | - | - | 15,77 \pm 0,58 | 21,87 \pm 4,22 |

Foi observada uma ampla variação de pesos e tamanhos nas mesmas espécies de camarões obtidos em diferentes pontos de desembarque da baía de Guanabara, apesar de todas as amostras terem sido obtidas em um curto período de tempo (15 dias). Isso pode evidenciar as possíveis predileções de locais para a prática de arrasto dentro da baía de Guanabara por parte dos pescadores artesanais, apontando uma maior vantagem de certas colônias em pescar nas suas regiões de interesse.

No presente trabalho foi observada uma diferença significativa tanto para o tamanho quanto para o peso da espécie *L. schmitti*. Essa espécie é conhecida na literatura por possuir um tamanho tipicamente maior que as espécies *F. brasiliensis* e *F. paulensis* (PAQUIER; PÉREZ, 2004.) Vale notar, que assim como o conteúdo lipídico, o efeito do tamanho corporal também exerce influência no acúmulo de HPAs nos tecidos dos camarões e são fundamentais para o entendimento do impacto desses contaminantes (DOSUMNU, OYO-ITA, OYO-ITA, 2016).

Para as amostras obtidas no canal central da baía de Guanabara durante o monitoramento mensal, foi observado uma variação de tamanho de 9,44 \pm 0,55 cm a 13,02 \pm 0,08 cm e pesos de 4,56 \pm 0,42 g a 12,40 \pm 0,57 g. Os maiores tamanhos e pesos foram observados de uma forma geral para a espécie *Farfantepenaeus paulensis*, com valores máximos em dezembro (13,02 \pm 0,08 cm / 12,40 \pm 0,57 g), como vistos na Tabela 6. Para a espécie *Farfantepenaeus brasiliensis* o mês de dezembro também apresentou os maiores valores obtido para espécie, com 11,74 \pm 0,30 cm e 9,31 \pm 0,41 g.

Tabela 6: Comprimento e peso médio com desvio padrão das amostras de camarão obtidas no local de monitoramento mensal do canal central da baía de Guanabara.

| Meses | <i>Farfantepenaeus brasiliensis</i> | | <i>Farfantepenaeus paulensis</i> | |
|-------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| | Comp. \pm DP (cm) | Peso \pm DP (g) | Comp. \pm DP (cm) | Peso \pm DP (g) |
| JUN | 9,44 \pm 0,55 | 4,56 \pm 0,42 | 10,78 \pm 0,28 | 6,54 \pm 0,12 |
| JUL | 10,34 \pm 0,18 | 6,29 \pm 0,28 | 11,39 \pm 0,35 | 8,44 \pm 0,58 |
| AGO | 11,83 \pm 0,46 | 9,60 \pm 1,15 | 12,24 \pm 0,12 | 10,82 \pm 0,18 |
| SET | 9,44 \pm 0,05 | 5,80 \pm 0,39 | 12,21 \pm 0,65 | 12,02 \pm 0,40 |
| OUT | 10,60 \pm 0,03 | 6,60 \pm 0,46 | 12,14 \pm 0,07 | 9,95 \pm 0,03 |
| NOV | 11,06 \pm 0,49 | 7,96 \pm 0,08 | 11,88 \pm 0,2 | 9,28 \pm 0,58 |
| DEZ | 11,74 \pm 0,30 | 9,31 \pm 0,41 | 13,02 \pm 0,08 | 12,40 \pm 0,57 |
| JAN | 11,68 \pm 0,15 | 9,55 \pm 0,17 | 12,65 \pm 0,11 | 11,33 \pm 0,53 |
| FEV | 11,30 \pm 0,55 | 8,80 \pm 0,72 | 12,09 \pm 0,48 | 11,02 \pm 0,82 |

De uma forma geral, em média, a espécie *Farfantepenaeus brasiliensis* era menor que o *Farfantepenaeus paulensis*, tanto em tamanho quanto em peso. Os valores obtidos para espécie *Farfantepenaeus brasiliensis* no monitoramento mensal foram menores em comparação com a média de valores obtidos nos locais de desembarque de pescado para a mesma espécie. Ao contrário, a média de valores de tamanho e peso da espécie *Farfantepenaeus paulensis* foi maior no monitoramento mensal do que nos locais de desembarque. É válido notar que não ocorreu a captura em número significativo da espécie *Litopenaeus schmitti* no monitoramento mensal.

4.3 Teor de umidade e teor de lipídios

Os dados obtidos para teor de umidade após os cálculos realizados a partir da pesagem do material seco foram semelhantes para todas as amostras analisadas no presente estudo, como visto na Tabela 7. No geral, os camarões das três espécies (*Farfantepenaeus paulensis*, *Farfantepenaeus brasiliensis* e *Litopenaeus schmitti*) tiveram cerca de 75 % de umidade em sua massa corporal, com variação entre 72,11 e 76,91 %.

Tabela 7: Percentual médio de umidade e de lipídeos nas amostras de camarão coletadas na baía de Guanabara para o presente estudo.

| Local | Espécie | Teor de umidade (%) | Teor de lipídeos (%) | |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|------|
| Praia do Limão/Mauá | <i>F. paulensis</i> | 75,36 | 2,22 | |
| | <i>F. brasiliensis</i> | 76,40 | 1,51 | |
| | <i>L. schmitti</i> | 75,49 | 2,35 | |
| Gradim/São Gonçalo | <i>L. schmitti</i> | 75,23 | 2,99 | |
| Ilha do Fundão | <i>F. brasiliensis</i> | 74,18 | 3,69 | |
| Zumbi/Ilha do Governador | <i>F. brasiliensis</i> | 74,64 | 1,82 | |
| | <i>F. paulensis</i> | 76,15 | 3,42 | |
| Canal Central | | Jun | 74,19 | 0,94 |
| | | Jul | 73,89 | 2,33 |
| | | Ago | 74,20 | 2,58 |
| | | Set | 73,54 | 2,32 |
| | | Out | 72,55 | 1,77 |
| | | Nov | 73,20 | 1,04 |
| | | Dez | 73,75 | 1,03 |
| | | Jan | 73,54 | 2,08 |
| | | Fev | 74,20 | 1,97 |
| | | Jun | 72,46 | 0,77 |
| | | Jul | 74,00 | 1,14 |
| | | Ago | 72,88 | 1,23 |
| | Set | 74,62 | 0,93 | |
| | Out | 72,11 | 0,91 | |
| | Nov | 73,22 | 1,42 | |
| | Dez | 74,06 | 1,53 | |
| | Jan | 72,46 | 2,70 | |
| | Fev | 74,19 | 2,13 | |

Não há diferença significativa nos percentuais do teor de umidade ($p = 0,0554$) entre as amostras capturadas no monitoramento mensal na baía de Guanabara e das obtidas nos locais de desembarque dos pescadores artesanais.

Para o teor de lipídios das espécies analisadas, foram observadas variações de 0,58 a 4,85 % na sua composição corporal, não sendo observado diferenças significativas entre as espécies ($p = 0,3464$) ou mesmo localidade de coleta ($p = 0,3901$). De uma forma geral, isso evidencia que não há diferença na capacidade de retenção de compostos contaminantes nos tecidos adiposos entre as espécies.

4.4 HPAs nos tecidos de camarão dos locais de desembarque

Os dados das concentrações médias dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , em peso úmido, por espécie em cada ponto de desembarque, pode ser observado na Tabela 8.

Dos compostos analisados, 44% não apresentaram valores acima do limite de quantificação para nenhuma localidade ou espécie, sendo eles: acenafteno, dibenzotiofeno, C1 e C2_dibenzotiofeno, antraceno, C2_pireno, benzo(a)antraceno, criseno, C1 e C2_criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno.

As maiores concentrações entre os 38 HPAs foram observadas para o naftaleno na espécie *F. paulensis* (26,66 ng.g^{-1} :praia do Limão e 25,13 ng.g^{-1} : Ilha do Governador), seguidas por *L. Schmitti* (10,33 ng.g^{-1} :praia do Limão e 9,04 ng.g^{-1} : Gradim) e *F. brasiliensis* (8,55 ng.g^{-1} :Ilha do Governador e 7,41 ng.g^{-1} :praia do Limão).

Tabela 8: Concentração individual média dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , determinados nas espécies de camarão obtidas nos locais de desembarque na baía de Guanabara.

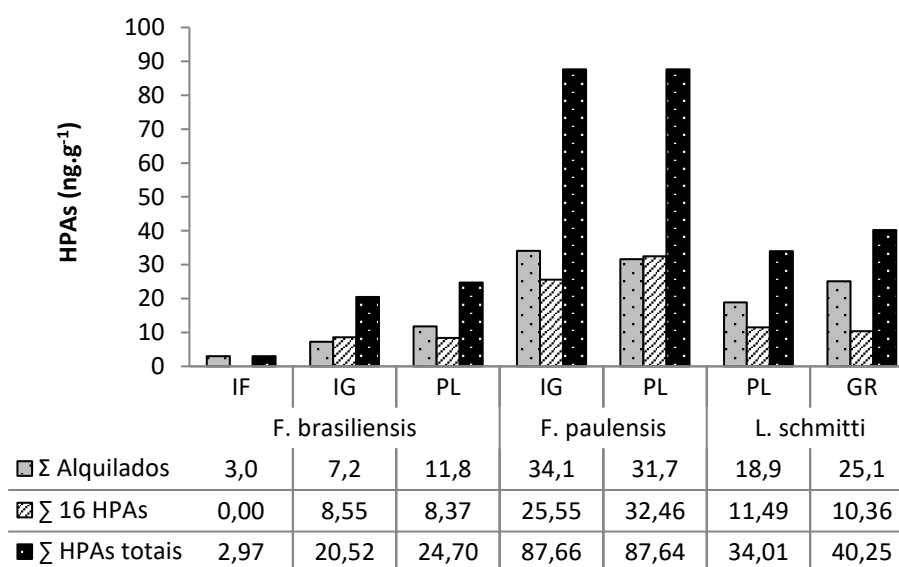
| HPAs | <i>F. brasiliensis</i> | | | <i>F. paulensis</i> | | <i>L. schmitti</i> | |
|-------------------|------------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------------------|--------|
| | IG | IF | PL | IG | PL | PL | GR |
| Naftaleno | 8,55 | < 0,17 | 7,41 | 25,13 | 26,66 | 10,33 | 9,04 |
| 2-metil_NAF | 4,75 | < 0,17 | 4,54 | 23,27 | 18,92 | 3,23 | 4,32 |
| 1-metil_NAF | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 4,77 | 4,6 | 0,38 | 0,50 |
| C2_NAF | 0,53 | < 0,17 | 0,24 | 9,23 | 11,35 | 1,84 | 3,78 |
| C3_NAF | 0,93 | < 0,17 | 0,73 | 9,67 | 4,61 | 3,16 | 5,47 |
| C4_NAF | 1,60 | < 0,17 | 1,51 | 8,75 | 2,51 | 3,23 | 3,92 |
| Acenaftileno | < 0,17 | < 0,17 | 0,19 | 0,23 | 0,25 | 0,24 | 0,22 |
| Acenafteno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 2,82 | < 0,17 | < 0,17 |
| C1_Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 2,22 | < 0,17 | 0,32 |
| C2_Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | 1,32 | < 0,17 | 1,09 | 0,22 | 0,86 |
| C3_Fluoreno | 3,08 | 2,11 | 6,25 | 2,76 | 6,20 | 6,87 | 6,69 |
| Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C1_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C3_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,19 | 0,27 | 0,22 | 0,30 |
| Fenantreno | < 0,17 | < 0,17 | 0,51 | 0,19 | 1,67 | 0,36 | 0,47 |
| C1_Fenantreno | < 0,17 | < 0,17 | 0,25 | 0,70 | < 0,17 | 0,62 | 0,22 |
| C2_Fenantreno | 0,22 | < 0,17 | 0,21 | 1,39 | 0,68 | 0,77 | 1,78 |
| C3_Fenantreno | 0,33 | 0,28 | 0,32 | 0,34 | 1,88 | 1,16 | 0,65 |
| C4_Fenantreno | 0,32 | 0,39 | 0,66 | 0,81 | 0,5 | 0,42 | 0,69 |
| Antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Fluoranteno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,64 | < 0,17 | < 0,17 |

| | | | | | | | |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,22 | 0,33 | 0,22 |
| C1_Pireno | 0,21 | 0,19 | 0,28 | 0,23 | 0,34 | 0,39 | 0,36 |
| C2_Pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(a)antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Criseno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C1_Criseno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_Criseno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(b)fluoranteno | < 0,17 | < 0,17 | 0,26 | < 0,17 | 0,20 | 0,24 | 0,40 |
| Benzo(k)fluoranteno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(e)pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(a)pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Perileno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(g,h,i)perileno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |

Legenda: IG = Ilha do Governador, IF = Ilha do Fundão, PL = Praia do Limão, GR = Gradim.

O somatório das concentrações dos 38 HPAs, dos 16 HPAs prioritários e dos compostos alquilados é apresentado na Figura 13. A variação da concentração do \sum HPAs totais foi de 2,97 ng.g⁻¹ para a amostra *F. brasiliensis* da Ilha do Fundão, até 87,66 ng.g⁻¹ observados no *F. paulensis*, também da Ilha do Governador. De uma forma geral, nota-se que o *F. paulensis* apresentou valores de \sum HPAs totais maiores que o dobro e o triplo em comparação ao *L. schmitti* e ao *F. brasiliensis*, respectivamente.

Figura 13: Concentração do \sum HPAs totais, \sum 16 HPAs e \sum Alquilados, em ng g⁻¹, peso úmido, nas espécies de camarões obtidas nos diferentes locais de desembarque da baía de Guanabara.



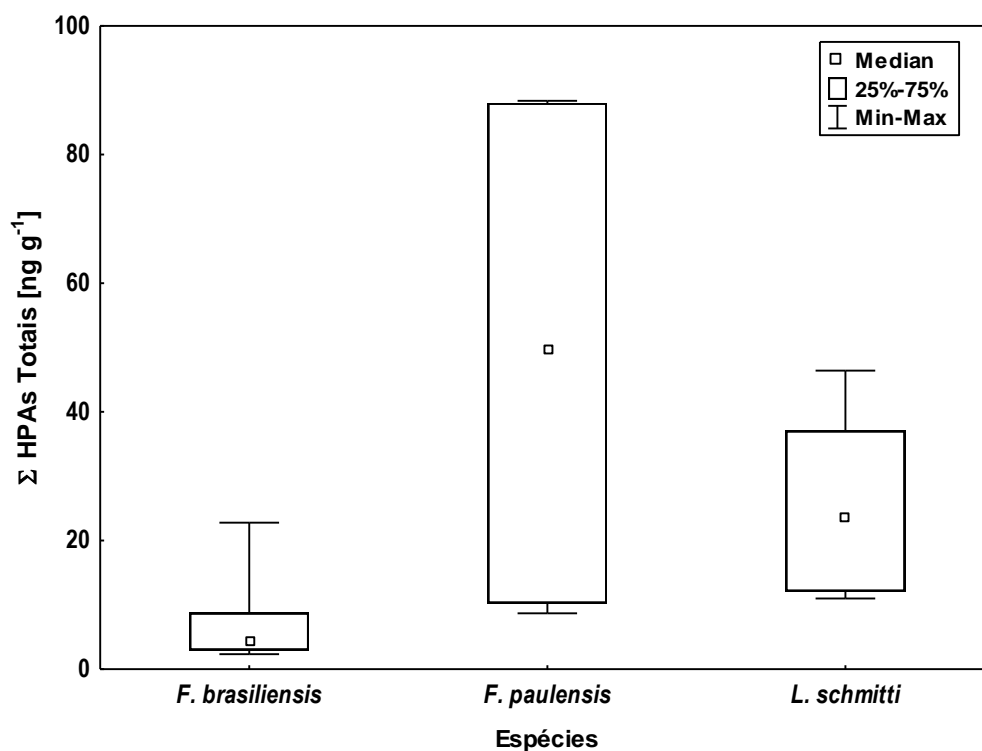
Em relação à concentração do \sum 16 HPAs prioritários, os mesmos não foram detectados em concentrações superiores ao limite de quantificação da metodologia empregada

na amostra de *F. brasiliensis* comprada na Ilha do Fundão. A amostra de *F. paulensis*, da praia do Limão, apresentou maior valor do Σ 16 HPAs, 32,46 ng.g⁻¹ (Figura 13).

Comparando-se as espécies em relação à concentração do Σ 16 HPAs prioritários, a espécie *F. paulensis* foi a que se apresentou mais contaminada, seguida pela *L. schmitti* e por fim, pela *F. brasiliensis*, como observado na Figura 13. A mesma tendência também foi observada para a fração alquilada dos compostos analisados, com os maiores valores apresentados pela espécie *F. paulensis* adquiridas na praia do Limão e Ilha do Governador.

Entretanto, após a realização dos testes estatísticos foi demonstrado que não houve diferença significativa para a concentração do Σ HPA Totais entre as espécies coletadas nos diferentes locais de desembarque de camarão no entorno da baía de Guanabara (Kruskall-Wallis: $p = 0,0712$), como observado Figura 14, não sendo necessária a aplicação de testes estatísticos posteriores para identificar possíveis diferenças.

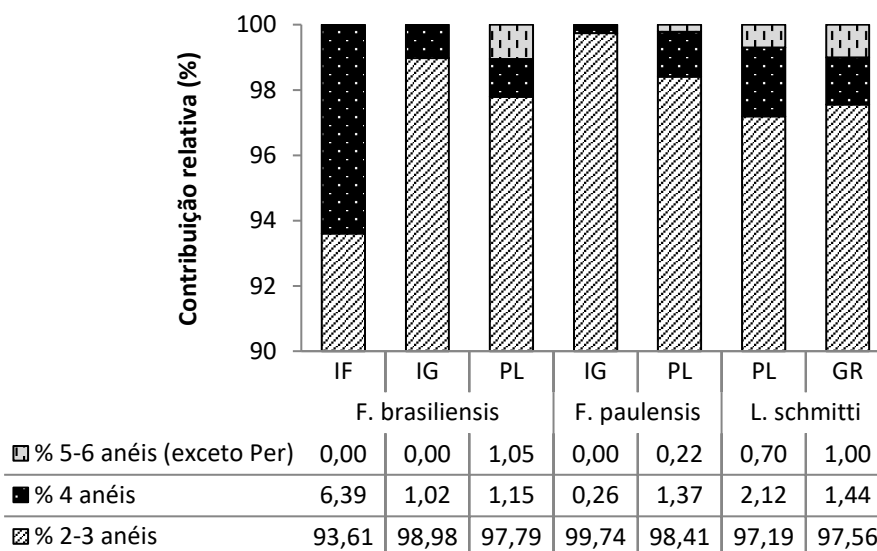
Figura 14: Comparação das concentrações do Σ HPA totais, em ng.g⁻¹, entre as espécies de camarões coletadas nos locais de desembarque de pescado no entorno da baía de Guanabara.



No que concerne à contribuição relativa dos HPAs nas amostras de camarão em relação ao número de anéis aromáticos, foi observada uma grande predominância de compostos com 2-3 anéis aromáticos, em relação aos de 4 e de 5-6 anéis aromáticos em todas as amostras, como observado na Figura 15, indicando, portanto, uma assimilação preferencial dos compostos mais leves pelos organismos amostrados e/ou a disponibilidade maior destes

compostos, mais solúveis em água e com maior toxicidade aguda, do que aqueles mais pesados.

Figura 15: Contribuição relativa dos compostos pela quantidade de anéis benzênicos para cada espécie de camarão amostrado em seus respectivos locais de desembarque.

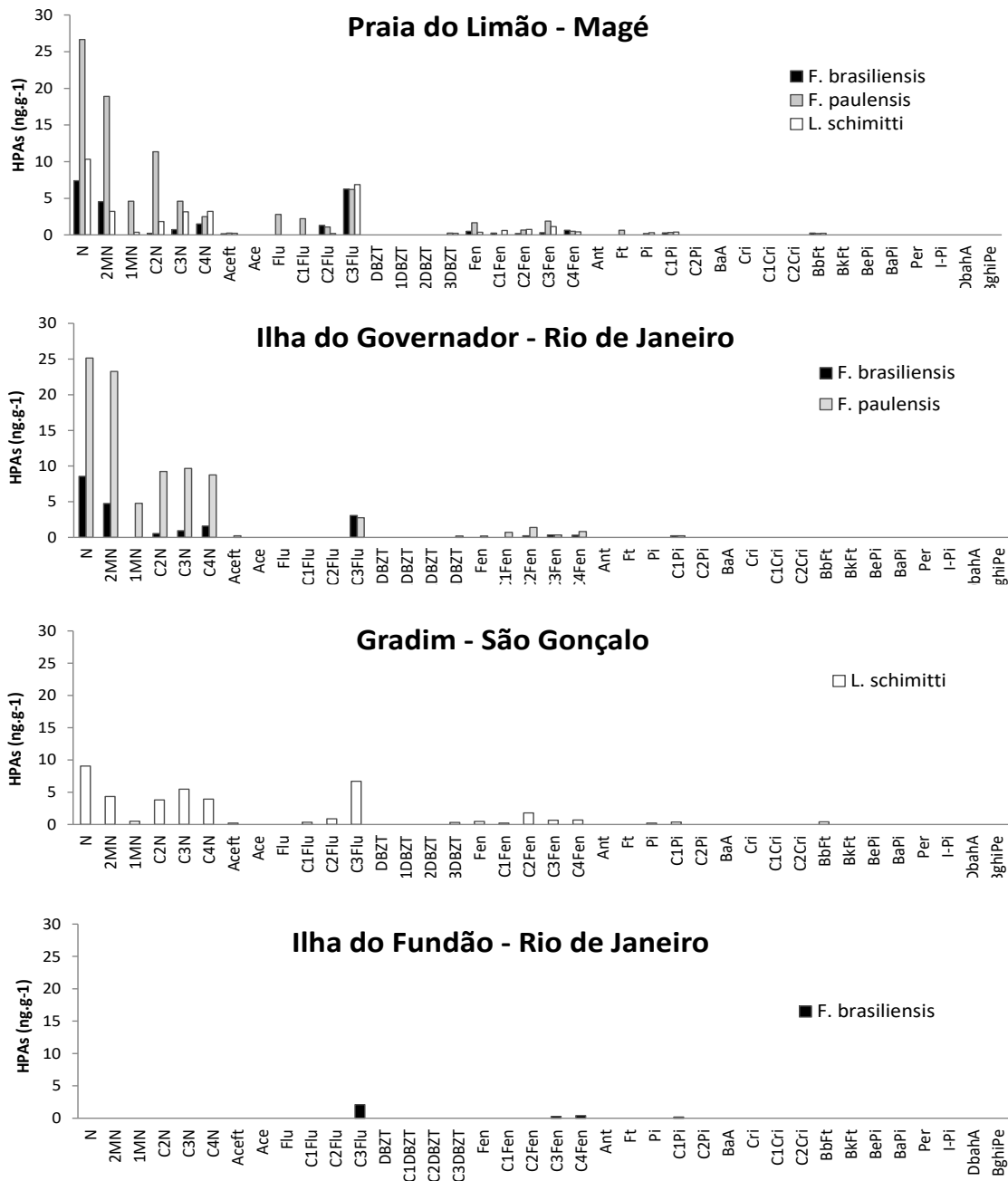


Nota-se que a contribuição relativa dos compostos de 2-3 anéis aromáticos supera 93% em todas as espécies e localidades, com destaque para a máxima de 99,74% na amostra da espécie *F. paulensis* adquirida na Ilha do Governador, evidenciando, portanto, uma maior presença dos compostos mais leves nos camarões obtidos nas amostragens. A maior contribuição relativa de compostos com 4 anéis aromáticos foi apresentada pela espécie *F. brasiliensis* da Ilha do Fundão e a maior para compostos com 5-6 anéis aromáticos para essa mesma espécie do ponto de desembarque da Ilha do Governador.

Os HPAs com 2-3 anéis aromáticos são um subgrupo que têm um peso molecular relativamente menor e são menos carcinogênicos em comparação com os HPAs com maior número de anéis. Esses HPAs incluem compostos como naftaleno, acenafteno e fluoreno. Mesmo sendo relativamente menos carcinogênicos do que os HPAs com maior número de anéis aromáticos, os HPAs de 2 a 3 anéis ainda podem ter efeitos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Eles são classificados como prováveis carcinógenos humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) e como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 2005).

Ao analisar os compostos separadamente, observa-se que os HPAs com maiores concentrações nas amostras foram o naftaleno e seus homólogos alquilados, tanto nas amostras da praia do Limão, quanto na Ilha do Governador e Gradim (Figura 16).

Figura 16: Histogramas de barras das concentrações médias, em $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, dos HPAs nos tecidos das espécies de camarões analisadas, por local de desembarque da baía de Guanabara.

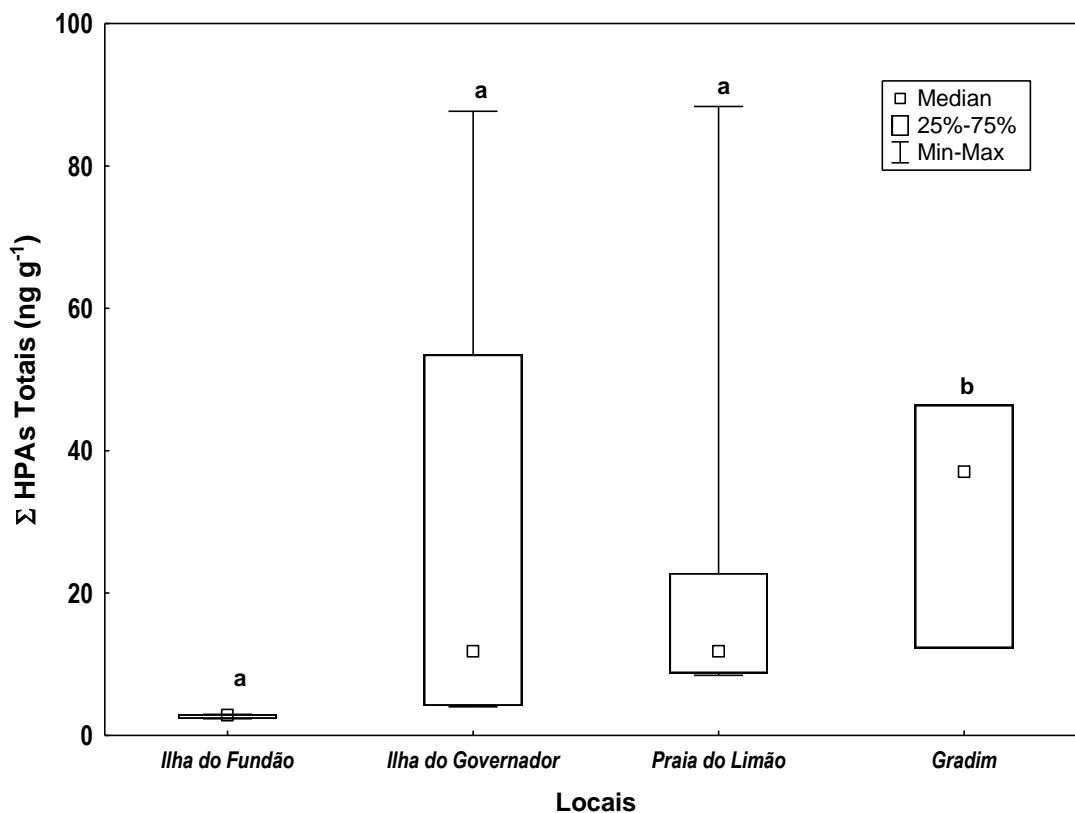


Legenda: N: Naftaleno; 2MN: 2Metil Naftaleno; 1MN: 1Metil Naftaleno; C2N: C2 Naftaleno; C3N: C3 Naftaleno; C4N: C4 Naftaleno; Aceft: Acenaftileno; Ace: Acenafteno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 Fluoreno; C2Flu: C2 Fluoreno; C3Flu: C3 Fluoreno; DZBT: Dibenzotiofeno; C1DBZT: C1Dibenzotiofeno; C2DBZT: C2Dibenzotiofeno; C3DBZT: C3Dibenzotiofeno; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 Fenantreno; C2Fen: C2 Fenantreno; C3Fen: C3 Fenantreno; C4Fen: C4 Fenantreno; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; PI: Pireno; C1Pi: C1 Pireno; C2Pi: C2 Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 Criseno; C2Cri: C2 Criseno; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: Benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(g,h,i)perileno.

Mais uma vez, as duas amostras da espécie *F. paulensis* merecem destaque em função das elevadas concentrações de naftalenos (máximo de 26,66 ng.g⁻¹ e 25,13 ng.g⁻¹, para praia do Limão e Ilha do Governador, respectivamente) quando comparados com as espécies *F. brasiliensis* e *L. schmitti* (máximo de 8,55 e 10,33 ng.g⁻¹, respectivamente). Em relação aos outros compostos, apenas para o fluoreno, conjuntamente com seus homólogos alquilados, foram obtidas concentrações relevantes, com valores máximos de 6,87 ng.g⁻¹ para C3_fluoreno na amostra da espécie *L. schmitti* da praia do Limão.

Entretanto, os testes estatísticos apontaram diferenças significativas (Kruskal-Wallis: $p = 0,033$) para o \square HPA Totais entre os locais de desembarque de camarão no entorno da baía de Guanabara, onde a amostra *L. schmitti* comprada no Gradim teve maior concentração de HPAs em relação às outras amostras adquiridas na Ilha do Governador, Ilha do Fundão e praia do Limão, conforme representado na Figura 17. Apesar da região do Gradim, São Gonçalo, apresentar uma diferença significativa em relação às outras localidades de desembarque de camarão, é preciso se atentar ao fato de que a mesma é representada por apenas uma espécie analisada nesse estudo. Logo, se faz necessário um olhar mais cauteloso do resultado apresentado, já que estatisticamente esse resultado não é muito expressivo, devido ao seu número amostral.

Figura 17: Comparação da concentração do Σ HPA totais entre os locais de desembarque de camarão na baía de Guanabara.



Não obstante, as amostras de camarão adquiridas na praia do Limão apresentaram uma maior variedade de compostos para as três espécies analisadas, seguida pela Ilha do Governador e Gradim, com alguns compostos bem próximos ao LQ. Para Ilha do Fundão, somente foi determinado o C3_fluoreno em concentração superior ao limite de quantificação da metodologia empregada. Esse HPA, também esteve presente nas demais localidades, embora com baixas concentrações (entre 2,11 e 6,87 ng.g^{-1}).

4.5 Monitoramento de HPAs no tecido de camarões do canal Central

Os indivíduos de camarão coletados ao longo dos meses de junho a fevereiro no ponto de monitoramento do canal central da baía de Guanabara foram identificados majoritariamente das espécies *F. brasiliensis* e *F. paulensis*. Na Tabela 9: Concentração individual dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , peso úmido, da espécie *F. brasiliensis* amostrada no canal central da baía de Guanabara nos meses de 2021 e 2022, fora do período de defeso. e Tabela 10, é possível observar os dados das concentrações dos 38 HPAs, em ng.g^{-1} , em cada mês do ano para a espécie *F. brasiliensis* e *F. paulensis*, respectivamente.

Como para as amostras adquiridas nos locais de desembarque da pesca de camarão, no canal central da baía de Guanabara, as maiores concentrações entre os 38 HPAs para a espécie *F. brasiliensis* foram observadas para o naftaleno ($17,02 \text{ ng.g}^{-1}$ no mês de novembro) e seus homólogos alquilados nas amostras ($10,95 \text{ ng.g}^{-1}$ em junho para 2-metil_NAF e $3,72 \text{ ng.g}^{-1}$ em novembro para C4_NAF).

Outro HPA que merece destaque em função de sua concentração foi o C3_fluoreno, que foi detectado em concentrações maiores que o limite de quantificação de junho a dezembro (máxima de $8,01 \text{ ng.g}^{-1}$ em agosto e mínima de $3,97 \text{ ng.g}^{-1}$ em julho). Os homólogos alquilados do fenantreno, especialmente o C1 e C2_fenantreno, também foram determinados em quase todas as amostras de monitoramento, com máximo de $5,58 \text{ ng.g}^{-1}$ para o C3_fenantreno em janeiro.

Tabela 9: Concentração individual dos 38 HPAs, em ng.g⁻¹, peso úmido, da espécie *F. brasiliensis* amostrada no canal central da baía de Guanabara nos meses de 2021 e 2022, fora do período de defeso.

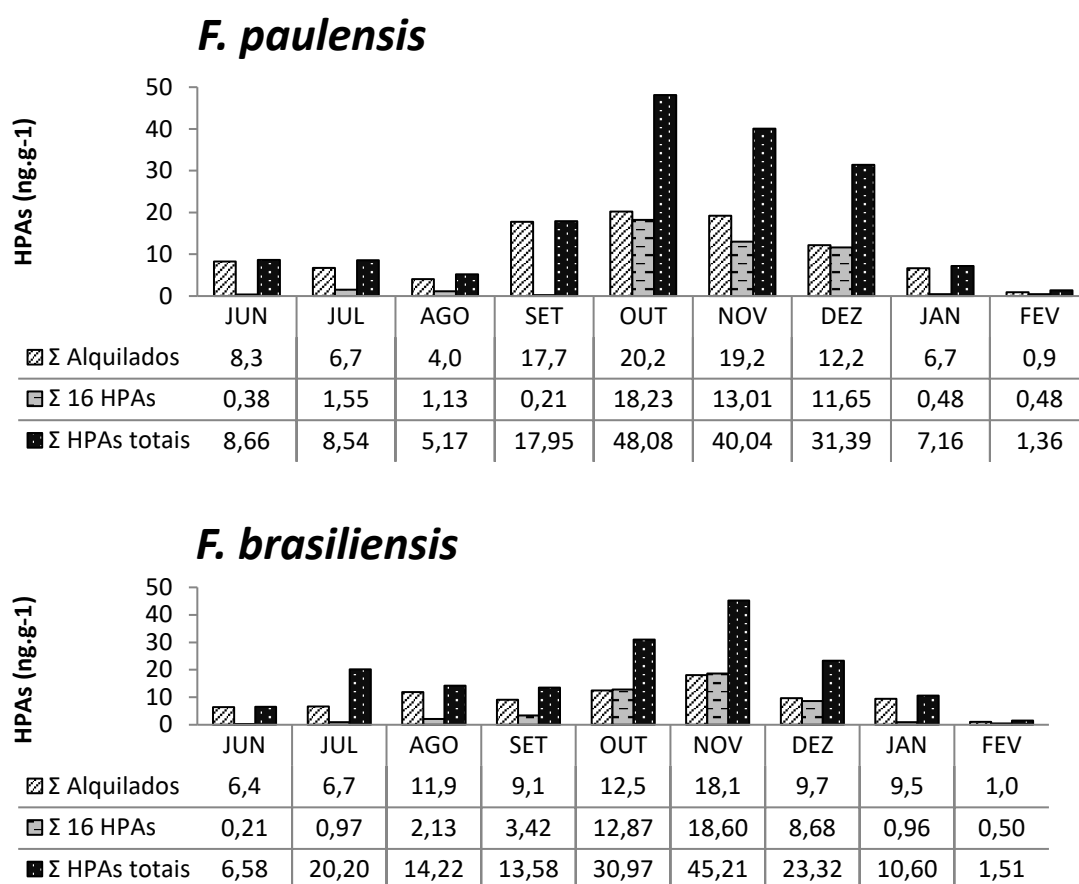
| HPAs | JUN | JUL | AGO | SET | OUT | NOV | DEZ | JAN | FEV |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Naftaleno | < 0,17 | 0,97 | < 0,17 | < 0,17 | 10,25 | 17,02 | 7,35 | < 0,17 | < 0,17 |
| 2-metil_NAF | < 0,17 | 10,95 | < 0,17 | 0,24 | 5,43 | 7,75 | 4,98 | < 0,17 | < 0,17 |
| 1-metil_NAF | < 0,17 | 1,6 | < 0,17 | < 0,17 | 0,21 | 0,77 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_NAF | < 0,17 | 1,23 | < 0,17 | < 0,17 | 0,65 | 3,42 | 0,70 | < 0,17 | < 0,17 |
| C3_NAF | < 0,17 | 0,28 | < 0,17 | < 0,17 | 1,75 | 2,38 | 1,56 | < 0,17 | < 0,17 |
| C4_NAF | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 2,3 | 3,72 | 1,78 | < 0,17 | < 0,17 |
| Acenaftileno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,32 | 0,36 | 0,23 | 0,34 | < 0,17 | < 0,17 |
| Acenafteno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C1_Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,21 | 0,25 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_Fluoreno | < 0,17 | < 0,17 | 0,77 | 0,22 | < 0,17 | 0,18 | < 0,17 | < 0,17 | 0,42 |
| C3_Fluoreno | 4,11 | 3,97 | 8,01 | 7,23 | 4,55 | 4,69 | 4,05 | < 0,17 | 0,19 |
| Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,19 | < 0,17 |
| C1_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C3_Dibenzotiofeno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,3 | 0,67 | < 0,17 | 0,21 | < 0,17 |
| Fenantreno | < 0,17 | < 0,17 | 0,2 | 0,41 | < 0,17 | 0,41 | < 0,17 | 0,24 | < 0,17 |
| C1_Fenantreno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,19 | < 0,17 | 0,64 | < 0,17 |
| C2_Fenantreno | 0,47 | 0,23 | < 0,17 | 0,4 | 0,6 | 1,86 | 0,47 | 0,51 | < 0,17 |
| C3_Fenantreno | 0,49 | 0,73 | 1,07 | 0,52 | 0,56 | 0,27 | 0,23 | 5,58 | 0,22 |
| C4_Fenantreno | 1,00 | < 0,17 | 1,38 | 0,27 | 1,14 | 0,20 | 0,6 | 1,96 | 0,18 |
| Antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Fluoranteno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,38 | 0,47 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,27 | < 0,17 | < 0,17 | 0,2 | < 0,17 |
| C1_Pireno | 0,3 | 0,24 | 0,42 | 0,44 | 0,4 | 0,26 | 0,27 | 0,3 | < 0,17 |
| C2_Pireno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,25 | < 0,17 |
| Benzo(a)antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,37 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Criseno | < 0,17 | < 0,17 | 0,29 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C1_Criseno | < 0,17 | < 0,17 | 0,2 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| C2_Criseno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(b)fluoranteno | 0,21 | < 0,17 | 0,70 | 1,14 | 0,57 | 0,47 | 0,41 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(k)fluoranteno | < 0,17 | < 0,17 | 0,31 | 0,27 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,52 | 0,50 |
| Benzo(e)pireno | < 0,17 | < 0,17 | 0,24 | 0,19 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(a)pireno | < 0,17 | < 0,17 | 0,37 | 0,74 | 0,34 | < 0,17 | 0,26 | < 0,17 | < 0,17 |
| Perileno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,65 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | < 0,17 | < 0,17 | 0,26 | 0,36 | 0,33 | < 0,17 | 0,32 | < 0,17 | < 0,17 |
| Dibenzo(a,h)antraceno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |
| Benzo(g,h,i)perileno | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | 0,18 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 | < 0,17 |

Na Tabela 10, que traz os resultados das amostras da espécie *F. paulensis* coletadas no canal central ao longo dos meses, se observa uma tendência semelhante de distribuição dos compostos observados para o *F. brasiliensis*. O naftaleno e seus homólogos alquilados, entre os HPAs foram os que se apresentaram em maiores concentrações em outubro, novembro e dezembro (17,78 ng.g⁻¹, 12,23 ng.g⁻¹ e 10,96 ng.g⁻¹, para naftaleno, e 8,46 ng.g⁻¹, 7,80 ng.g⁻¹ e 7,23 ng.g⁻¹, para 2-metil_NAF, respectivamente). Em ambas as espécies monitoradas no canal central da baía de Guanabara muitos HPAs não ultrapassaram o limite de quantificação da metodologia empregada, como no caso do acenafteno, fluoreno, antraceno e a maior parte dos HPAs de maior peso molecular.

A variação do \sum HPAs totais, como observado na Figura 18, para a espécie *F. paulensis* foi de 1,36 ng.g⁻¹ na amostra coletada em fevereiro, até 46,08 ng.g⁻¹ para a amostra de outubro. Em relação à concentração do \sum 16 HPAs prioritários, o mínimo foi 0,21 ng.g⁻¹ em setembro e o máximo 18,23 ng.g⁻¹ em outubro, com os \sum Alquilados variando de 0,9 ng.g⁻¹ em fevereiro a 20,2 ng.g⁻¹ em outubro.

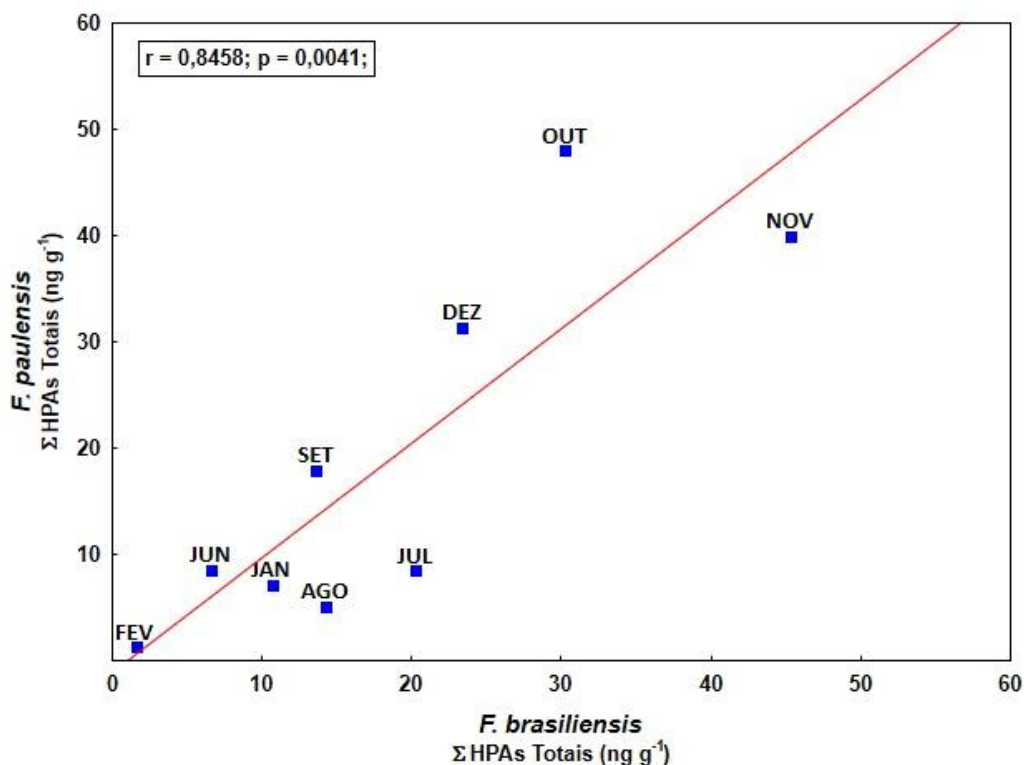
Para a espécie *F. brasiliensis*, as variações do \sum HPAs totais, do \sum 16 HPAs prioritários e \sum Alquilados seguiram a tendência apresentada anteriormente pela espécie *F. paulensis*, com destaque para os maiores valores no mês de novembro.

Figura 18: Concentração do Σ HPAs totais, Σ 16 HPAs e Σ Alquilados, em ng g^{-1} , nas espécies *F. brasiliensis* e *F. paulensis* coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022.



Vale notar, a partir da Figura 18, uma distribuição das concentrações de HPAs muito semelhantes nas duas espécies de camarão rosa ao longo do ano, com as máximas concentrações ocorrendo no período de outubro a dezembro, esse período coincide com a segundo pico reprodutivo de ambas as espécies (NETO et al., 2011). A Figura 19 apresenta a correlação entre as concentrações de HPAs Totais de ambas as espécies monitoradas. A presença de forte correlação positiva ($r=0,8458$; $p=0,0041$) entre a variabilidade anual/sazonal refletida nas concentrações das espécies podem expressar suas semelhanças no ambiente da Baía de Guanabara, tanto em seus modos reprodutivos como seus hábitos alimentares, como observado por STENROTH et al. (2006). De acordo com SHEEHAN AND POWER (1999), os organismos aquáticos apresentam variações sazonais naturais inerentes ao seu metabolismo, cujos ciclos anuais estão ligados tanto a fatores endógenos, como muda, ciclo reprodutivo e ontogenia, quanto a fatores exógenos, como temperatura e disponibilidade de alimento.

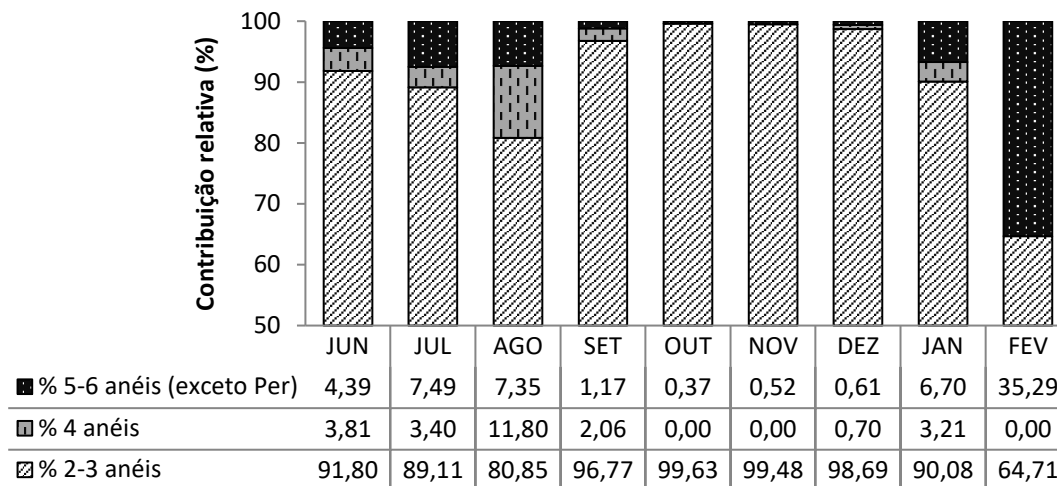
Figura 19: Correlação entre as concentrações do Σ HPAs totais, Σ 16 HPAs, em ng g^{-1} , nas espécies *F. brasiliensis* e *F. paulensis* coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022.



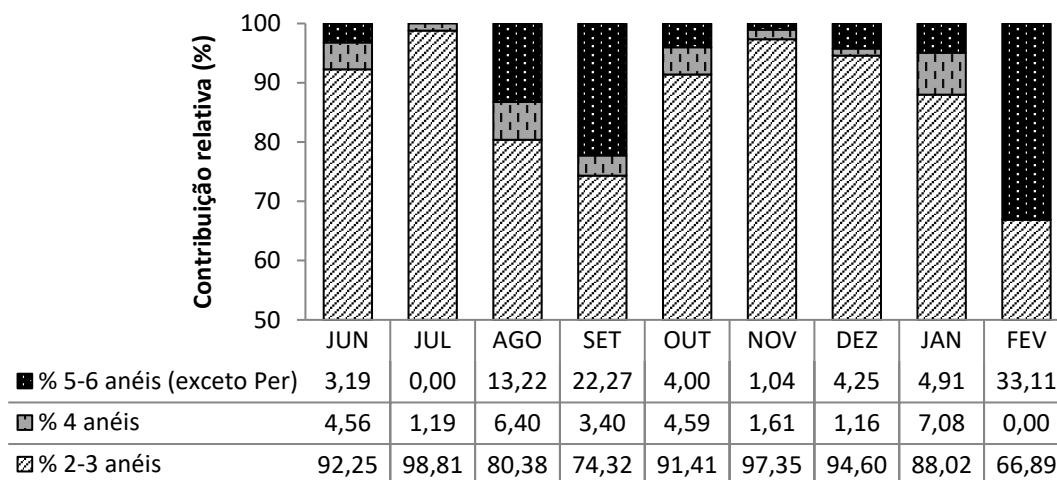
Assim como observado para as espécies de camarões coletadas nos locais de desembarque de pescado, as espécies *F. paulensis* e *F. brasiliensis* obtidas no canal central ao longo do ano apresentaram uma grande predominância de compostos formados por 2-3 anéis aromáticos, como visto na Figura 20, especialmente nos meses de outubro a dezembro, onde foram determinadas as maiores concentrações de HPAs, o que pode evidenciar, mesmo que de forma incipiente, uma contaminação por produto petrogênico, sabidamente mais rico em HPAs de menor peso molecular.

Figura 20: Contribuição relativa dos compostos pela quantidade de anéis benzênicos nas amostras das espécies *F. brasiliensis* e *F. paulensis* coletadas no canal central da baía de Guanabara entre 2021 e 2022.

F. paulensis



F. brasiliensis



Destacam-se para ambas as espécies a contribuição relativamente alta de HPAs de 5 a 6 anéis aromáticos nas amostras coletadas no mês de fevereiro, alcançando valores superiores a 33 % dos HPAs presentes nas amostras.

Esses resultados evidenciam novamente uma assimilação preferencial dos compostos mais leves pelos camarões obtidos nas amostragens do canal central da baía de Guanabara.

4.6 Estado da contaminação dos camarões presentes na baía de Guanabara

A preocupação pela contaminação de crustáceos, como os camarões, por HPAs é algo amplamente investigado em diversos países do mundo, como observado na Tabela 11: Valores de concentrações de HPAs, em ng.g⁻¹, peso úmido, em diferentes espécies de camarões em estudos conduzidos em diversas regiões marinhas.. No presente trabalho, os valores obtidos para a contaminação das espécies *F. paulensis*, *F. brasiliensis* e *L. schmitti* são inferiores aos valores observados para regiões da China com contaminação crônica, como o Porto Zhanjiang, a baía Daya e a baía Haizhou, onde foram notados valores dos □ 16 HPAs prioritários que variavam de 86,7 a 329 ng.g⁻¹, nas espécies *Metapenaeopsis palmensis*, *Oratosquilla spp.* e *Exopalaemon carinicauda* (SUN et al., 2016; SUN et al., 2018; SHI et al., 2022).

Outras regiões com espécies de camarões notoriamente impactadas como Atlas Cove e Rio Imo, ambos na Nigéria, Mar Vermelho e Golfo da Califórnia também apresentaram valores muito superiores aos observados nesse trabalho, com valores que variam de 269 a 7100 ng.g⁻¹ (p.u.), para as espécies *Litopenaeus vannamei*, *Penaeus notialis*, *Macrobrachium felicinum* e *Palaemon serratus* (Tabela 11 - JAWARD et al. 2012; HUSSEIN et al. 2015; DOSUNMU et al. 2016; OLAYINKA et al. 2019).

Em contraponto, no trabalho realizado por HAMACHER et al., (2022), os valores obtidos para a espécie *Litopenaeus schmitti*, tanto no estuário, quanto no mar, são semelhantes aos obtidos no presente trabalho. Os autores deste estudo relatam que estas são concentrações relativamente baixas e não oferecem risco à saúde humana a curto prazo.

Tabela 11: Valores de concentrações de HPAs, em ng.g^{-1} , peso úmido, em diferentes espécies de camarões em estudos conduzidos em diversas regiões marinhas.

| Espécie | Local | [] Total HPA (ng.g^{-1} , p.u.) | Nº de compostos | Referência |
|---|--|---|--------------------|--------------------------------|
| <i>Metapenaeopsis palmensis</i> | Porto Zhanjiang, China | 86,7 | 16 | SUN <i>et al.</i> 2018 |
| <i>Oratosquilla nepa</i> | Baía Daya, China | 110 a 300 | 16 | SUN <i>et al.</i> 2016 |
| <i>Oratosquilla interrupt</i> | | | | |
| <i>Oratosquilla oratoria</i> | | | | |
| <i>Farfantepenaeus aztecus</i> | Golfo do México (Louisiana, Alabama e Mississippi) | 13,1 \pm 2,2 a 107,9 \pm 24,3 | 38 | FERNANDO <i>et al.</i> 2019 |
| <i>Litopenaeus setiferus</i> | | | | |
| <i>Penaeus notialis</i> | Atlas Cove, Nigeria | 7100 | 18 | OLAYINKA <i>et al.</i> 2019 |
| <i>Macrobrachium felicinum</i> | Rio Imo, Nigeria | 509,39 \pm 354,2 | 22 | DOSUNMU <i>et al.</i> 2016 |
| <i>Litopenaeus schmitti</i> (Estuário) | | 4,10 | 16 | |
| | | 33,45 | 38 | |
| <i>Litopenaeus schmitti</i> (Mar) | Canavieiras, Brasil | 1,45 a 7,27 | 16 | HAMACHER <i>et al.</i> 2022 |
| | | 21,45 a 31,14 | 38 | |
| <i>Xiphopenaeus kroyeri</i> | | 2,50 a 30,81 | 16 | |
| | | 18,76 a 360,75 | 38 | |
| <i>Palaemon serratus</i> | Mar Vermelho | 403,1 \pm 13,1 | 16 | HUSSEIN <i>et al.</i> 2015 |
| <i>Exopalaemon carinicauda</i> | Baía Haizhou, China | 291,0 a 329,2 | 16 | SHI <i>et al.</i> 2022 |
| <i>Oratosquilla oratoria</i> | | | | |
| <i>Litopenaeus vannamei</i> | Golfo da Califórnia | 269,8 a 680,8 | 11 | JAWARD <i>et al.</i> 2012 |
| <i>Farfantepenaeus brasiliensis</i> | | 0,21 a 18,6 | 16 | |
| | | 1,51 a 45,21 | 38 | |
| <i>Farfantepenaeus paulensis</i> | Baía de Guanabara | 0,21 a 32,46 | 16 | Presente estudo |
| | | 5,17 a 87,66 | 38 | |
| <i>Litopenaeus schmitti</i> | | 10,36 a 11,49 | 16 | |
| | | 34,01 a 40,25 | 38 | |

Entretanto os resultados obtidos no presente estudo contrastam com outros trabalhos realizados com biota marinha na baía de Guanabara. RAMOS e colaboradores (2017) observaram valores superiores aos aqui reportados para camarões, para o mexilhão *Perna perna* no somatório dos 38 HPAs (76.29 à 118.97 ng.g^{-1}), mas mexilhões não metabolizam HPAs e, portanto, os mecanismos de autodepuração dos camarões são mais eficientes. ARAÚJO (2010) observou valores de HPAs totais que variaram de 191 a 428 ng.g^{-1} , peso seco, para o peixe *Mugil liza* coletado na baía de Guanabara. Portanto, a diferença de valores para os HPAs totais entre esses estudos e os obtidos pela atual pesquisa se devem possivelmente aos diferentes hábitos alimentares e habitats, como também pela disparidade de fisiologia entre peixes, bivalves e camarões.

Outras pesquisas realizadas apontam para a contaminação dos sedimentos presentes na baía de Guanabara, como observado na Tabela 12. O somatório de HPAs apresenta valores de até 135.000 ng.g⁻¹, como observado por WAGENER *et al.* (2012), deixando evidente que existe uma forte contaminação do sedimento da baía. Entretanto, essa contaminação não parece refletir nos valores obtidos nesse estudo para as espécies de camarões analisadas. Apesar de possuírem hábitos bentônicos, os camarões presentes na baía de Guanabara parecem não acumular a contaminação presente no sedimento como seria esperado.

Tabela 12: Variação do Σ HPAs obtidos em amostras de sedimento da Baía de Guanabara em estudos passados.

| Referência | Nº de compostos analisados | Σ HPAs (ng.g ⁻¹) |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| WAGENER <i>et al.</i> , (2012) | 16 | 5 - 78.523 |
| WAGENER <i>et al.</i> , (2012) | 38 | 30 – 135.000 |
| SILVA <i>et al.</i> , (2007) | 16 | 77 – 7.751 |
| AZEVEDO <i>et al.</i> , (2016) | 16 | 150 – 8.139 |

Não é claro por que os camarões da baía de Guanabara não estão contaminados pelos altos níveis de HPAs presentes no sedimento. Em geral, os camarões possuem mecanismos para metabolizar e excretar o petróleo ingerido, quando em quantidades de contaminação não letais, através do hepatopâncreas, órgão usado por camarões e outros crustáceos para a desintoxicação de contaminantes (LEE *et al.* 1976; NEFF *et al.* 1976). Entretanto, esse tipo de atividade demanda um grande gasto energético, que poderia afetar o seu pleno desenvolvimento (ROZAS; MINELLO; MILES, 2014).

As possíveis diferenças nos valores de contaminação de HPAs nas espécies de camarões estudadas poderiam ser derivadas das diferentes posições tróficas que eles ocupam, que dependem da época do ano e da região na baía de Guanabara onde se encontram, como, observado por MULATO (2016) e, nos seus diferentes hábitos alimentares e características fisiológicas próprias. Uma possível diferença seria no tamanho e taxa de crescimento. O *L. schmitti* é tipicamente maior que *F. paulensis* e tende a ter uma taxa de crescimento mais rápida, possivelmente tendo taxas de metabolização superiores para HPAs.

Sabe-se de trabalhos anteriores de PRINGLE, HAMAZAKI (1998) e STENROTH *et al.* (2006) que *F. brasiliensis* e *F. paulensis* apresentam hábito generalista e predominantemente carnívoro quando comparados ao *L. schmitti*, característica comumente observada dentro de alguns crustáceos decápodes bentônicos. Logo, mudanças na disponibilidade de alimentos como resultado da redução do nível de oxigênio dissolvido e alteração da qualidade da água, descartes de esgotos domésticos gerando eutrofização, podem

alterar a atividade alimentar e/ou papel trófico dessas espécies (WEIS *et al.* 2011), visto que essas espécies apresentam plasticidade alimentar relacionadas com a disponibilidade de recursos no meio (BRANCO, MORITZ Jr, 2001; LATOURNERIÉ-CERVERA *et al.* 2012).

Entretanto, mesmo com diferenças entre as espécies analisadas apontadas por trabalhos anteriores, não foram observadas diferenças significativas de contaminação para HPAs nos tecidos das mesmas (Kruskal Wallis: $p=0,072$).

Para avaliar o risco à segurança alimentar que os camarões coletados na baía de Guanabara poderiam representar, foi calculado o valor de benzo(a)pireno equivalente para as amostras segundo a metodologia proposta pela Nota Técnica da Anvisa (2019) lançada para avaliar os efeitos do derramamento de óleo do nordeste do Brasil que ocorreu em 2019.

Para HPAs carcinogênicos genotóxicos, a ANVISA (2019) estabeleceu níveis de preocupação para o consumo de crustáceos em 18 ng.g^{-1} de BaP, considerando uma exposição de 5 anos e o consumo de 60 gramas diárias de pescado. Para a Comissão Européia (regulamentação EC835/2011), é estipulado o limite de 30 ng.g^{-1} de BaP para o somatório de 4 HPAs (benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno) como controle de qualidade para pescados. Os valores calculados para esse trabalho ficaram muito abaixo do risco de contaminação estipulado, com todos os valores inferiores ao limite de detecção.

O mesmo foi observado para os compostos não carcinogênicos e não genotóxicos, como naftaleno, fluoreno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno, considerando a exposição e consumo citados anteriormente, cuja soma total nas amostras foi sempre inferior ao limite de 20.000 ng.g^{-1} , com máximo de 32 ng.g^{-1} na amostra *F. paulensis* da Praia do Limão.

Os resultados também não se aproximaram dos valores estipulados pela Comissão de proteção do ambiente marinho do Atlântico Norte (OSPAR – Convenção de Oslo e Paris) de 5 - 50 ng.g^{-1} para antraceno, $1000 - 10.000 \text{ ng.g}^{-1}$ para fluorantreno ou pireno e $500 - 50.000 \text{ ng.g}^{-1}$ para fenantreno ou benzo(a)pireno (OSPAR, 1997), nem para a Comissão Européia, com limites estabelecidos para 10 ng.g^{-1} (peso úmido) para o benzo(a)pireno ou USEPA, com limite de 6.000 ng.g^{-1} para os HPAs totais.

Portando, os resultados obtidos por essa pesquisa apontam, felizmente, para uma contaminação das espécies de camarões-rosa (*Farfapennaeus paulensis* e *Farfapennaeus brasiliensis*) e de camarão-cinza (*Litopenaeus schmitti*) que atualmente não oferece riscos à saúde pública para a população da região metropolitana do Rio de Janeiro, que se alimenta de camarões capturados na baía de Guanabara.

CONCLUSÃO

Quando se trata de crustáceos como camarões, estudos mostram que a exposição à HPAs pode ter efeitos negativos em seu crescimento, reprodução e sobrevivência. Além disso, estudos mostraram que os HPAs também podem ter efeitos subletais, que incluem alterações no comportamento e processos fisiológicos, como atividades enzimáticas e resposta ao estresse.

Os resultados obtidos nesse trabalho apontam que os camarões da baía de Guanabara não estão significativamente contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os valores de HPAs obtidos nas amostras tiveram máximo de 87,66 ng.g⁻¹ para o somatório total dos 38 HPAs, com a predominância de compostos com 2 e 3 anéis aromáticos. O maior acúmulo desses compostos de menor peso molecular, (representaram mais que 90 % do total dos compostos analisados), sugere o predomínio da contaminação por petróleo nos camarões estudados.

Não foi observada uma variação significativa da concentração de HPAs entre as espécies analisadas nos locais de desembarque de camarão e no ponto de monitoramento ao longo do ano. Entretanto, a variabilidade anual das concentrações de HPAs das espécies do gênero *Farfapennaesus* se correlacionaram positivamente, o que pode expressar suas semelhanças no ambiente da Baía de Guanabara, tanto em seus modos reprodutivos como seus hábitos alimentares, cujos maiores valores coincidiram com o segundo pico de reprodução das espécies monitoradas.

Embora estatisticamente foi comprovado que as concentrações dos camarões desembarcados em Gradim foram diferentes e superiores às demais localidades de desembarque, em função do número relativamente reduzido de amostras e das concentrações baixas determinadas de HPAs, esse resultado deve ser olhado com cuidado. Recomenda-se um monitoramento da qualidade dos camarões pescados na baía de Guanabara por um período de tempo maior para se verificar se há realmente uma diferença na concentração de HPAs nos camarões desembarcados.

As concentrações de HPAs determinadas neste estudo sugerem que não há uma contaminação significativa das comunidades de camarões presentes na baía de Guanabara e que não há risco do consumo destes organismos, resultado de grande importância para a indústria pesqueira local, bem como para as populações da região metropolitana do Rio de Janeiro que consomem camarões advindos da baía. De certa forma, esses resultados

corroboram para dar mais segurança para as colônias de pescadores artesanais quanto à qualidade do seu pescado, fortalecendo o comércio local e as feiras que ocorrem nos locais de desembarque.

No entanto, cabe ressaltar que o presente estudo somente abrangeu 1 ano de coleta de camarões em um local de arrasto na baía de Guanabara e, para se assegurar da segurança de consumo dos camarões pescados na baía, seria necessário um período maior de monitoramento, bem como um número maior de estações de coleta.

Diferentemente de regiões que foram fortemente afetadas por desastres ambientais envolvendo contaminações por HPAs e outros compostos nocivos à saúde humana e de ecossistemas, a baía de Guanabara sofre constantemente com uma precária infraestrutura para conter a contaminação crônica que vem ocorrendo ao longo do último século e uma fraquíssima fiscalização ambiental, para prevenir, vigiar e punir as instituições que venham a transgredir as legislações ambientais em vigência.

Logo, é importante enfatizar que se faz necessário o contínuo monitoramento das concentrações de HPAs e de outros poluentes no pescado da baía de Guanabara para garantir que eles permaneçam em níveis seguros para todo o ecossistema e toda a população do seu entorno. Também é importante cobrar os formuladores de políticas públicas decisões sobre a gestão e proteção do ecossistema da baía e dos meios de subsistência dos pescadores locais, para que possam garantir às gerações futuras o direito à saúde e à reprodução do seu estilo tradicional de vida.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, Peter H.; LOUGHLIN, Thomas R. Effects of PAHs on marine birds, mammals and reptiles. **PAHs: an ecotoxicological perspective**, p. 243-261, 2003.
- ANDRADE DE PASQUIER, Glenys; PÉREZ E, Eduardo P. Growth of the white shrimp *Litopenaeus schmitti* in western Venezuela. **Interciencia**, v. 29, n. 4, p. 212-218, 2004.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Nota técnica nº 27/2019/SEI/GGALI/DIRE2/ANVISA. Riscos à saúde humana decorrentes do consumo de pescados oriundos das praias contaminadas por óleo cru na região do Nordeste do Brasil. 2019.
- ARAUJO, L. P. Avaliação de Exposição de Pescados a Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos na Baía de Guanabara – Rio de Janeiro – Brasil. João Pessoa, 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba.
- AZEVEDO, A. B. R. Presença e Tipologia de HPAs em moluscos bivalves de Santa Catarina e Rio de Janeiro, Brasil. 2016. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 146p.
- BAIRD, C.; CANN, M. The pollution and purification of water. **Environmental Chemistry, 5th ed. WH Freeman, Palgrave Macmillan, New York**, 2012.
- BANSAL, Vasudha; KIM, Ki-Hyun. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. **Environment international**, v. 84, p. 26-38, 2015.
- BARBIERI, R.C.J, & OSTRENSKY, A.O.N. Camarões marinhos – engorda – Viçosa. Editora Aprenda fácil, volume II, p. 370, 2002.
- BARROSO, R. M.; WIEFELS, A. C. O Mercado do Pescado da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010. 114 p.
- BEGOT, L. H.; VIANNA, M. Legislação pesqueira costeira: O caso da Baía de Guanabara, RJ. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 40, n. 4, p. 497–520, 2014.
- BESERES, J. J.; FELLER, R. J. Importance of predation by white shrimp *Litopenaeus setiferus* on estuarine subtidal macrobenthos. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 344, n. 2, p. 193-205, 2007.
- BRANCO, Joaquim Olinto; MORITZ JÚNIOR, Heder Cassiano. Alimentação natural do camarão sete-barbas, *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller)(Crustacea, Decapoda), na Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 18, p. 53-61, 2001.
- CARREIRA, Renato da S.; MASSONE, Carlos G. Poluição por Hidrocarbonetos na Baía de Guanabara. In: FONSECA, Estefan M.; NETO, José A. B.; POMPERMAYER, Fabiana C. L. (organizadores). Baía de Guanabara: um ambiente em transformação. Rio de Janeiro - Ape’Ku, p. 435 – 464, 2021.

CELINO, Joil José; QUEIROZ, Antônio Fernando de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, p. 265-270, 2006.

COSTA RC & FRANSOZO A. 1999. A nursery ground for two tropical pink-shrimp *Farfantepenaeus* species: Ubatuba Bay, Northern coast of São Paulo, Brazil. *Nauplius* 7: 73-81.

COSTA, R. C. *et al.* Chave Ilustrada para Identificação dos Camarões Dendrobranchiata do Litoral Norte do estado de São Paulo. **Biota Neotropica**, v. 3, n. n1, p. 12, 2003.

COSTA RC, LOPES M, CASTILHO AL, FRANSOZO A & SIMÕES SM. 2008. Abundance and distribution of juvenile pink shrimps *Farfantepenaeus* spp. in a mangrove estuary and adjacent bay on the northern shore of São Paulo State, southeastern Brazil. *Invertebrate Reproduction & Development* 52 (1-2):51-58.

COSTA RC, BOCHINI GL, SIMÕES SM, LOPES M, SANCINETTI, CASTILHO AL & FRANSOZO A. 2016. Distribution pattern of juveniles of the Pink shrimps *Farfantepenaeus brasiliensis* (Latreille, 1817) and *F. paulensis* (Pérez-Farfante, 1967) on the southeastern Brazilian coast. *Nauplius* 24: 1-11.

DALL, W. H. B. J. *et al.* The biology of the Penaeidae. **The biology of the Penaeidae.**, v. 27, 1990.

DE LR WAGENER, Angela *et al.* Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of assignment. **Marine pollution bulletin**, v. 64, n. 2, p. 284-294, 2012.source

DE LUCA, Giuseppe *et al.* Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1223-1232, 2005.

DECKER, Cynthia J.; FLEEGER, John W. The effect of crude oil on the colonization of meiofauna into salt marsh sediments. **Hydrobiologia**, v. 118, p. 49-58, 1984.

DEMARCO, Marisa *et al.* Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em mexilhão empregando o método QuEChERS e HPLC-FD. 2017.

DOSUNMU, Miranda I.; OYO-ITA, Inyang O.; OYO-ITA, Orok E. Risk assessment of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons via shrimp (*Macrobrachium felicinum*) consumption along the Imo River catchments, SE Nigeria. **Environmental geochemistry and health**, v. 38, p. 1333-1345, 2016.

EUROPEAN COMMISSION. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons European Commission - Health and Consumer Protection Directorate-General. Bruxelas, 2002. 84 p.

FÄHNRIK, Karsten A.; PRAVDA, Miloslav; GUILBAULT, George G. Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Analytical letters**, v. 35, n. 8, p. 1269-1300, 2002.

FAO 2022. Global Production. Fisheries and Aquaculture Division [online]. Rome. [Cited Tuesday, July 5th 2022]. https://www.fao.org/fishery/en/collection/global_production

FAO. FAO Yearbook. Fishery and Aquaculture Statistics 2018/FAO annuaire. Statistiques des pêches et de l'aquaculture 2018/FAO anuario. Estadísticas de pesca y acuicultura. Rome, 2018. 110 p.

FAO. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome, 2020. 200 p.

FARIAS, C.O. Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. 2006. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 301p.

FARRINGTON, J. W. Oil Pollution in the Marine Environment II: Fates and Effects of Oil Spills, Environment: Science and Policy for Sustainable Development. p. 16–31, 2014.

FERREIRA, Helder O. Aporte de hidrocarbonetos de petróleo para a Baía de Guanabara. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 146p., 1995.

FIPERJ. Relatório Final 2014. Rio de Janeiro, 2014. 141 p.

FISTAROL, Giovana O. *et al.* Environmental and sanitary conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Frontiers in microbiology**, v. 6, p. 1232, 2015.

FLEEGER, J. W.; CHANDLER, G. T. Meiofauna responses to an experimental oil spill in a Louisiana salt marsh. **Mar. Ecol. Prog. Ser.**, v. 11, p. 257-264, 1983.

FLICKINGER, Dallas L. *et al.* The budget of carbon in the farming of the Amazon river prawn and tambaqui fish in earthen pond monoculture and integrated multitrophic systems. **Aquaculture Reports**, v. 17, p. 100340, 2020.

FRY, Brian *et al.* Stable isotope indicators of movement and residency for brown shrimp (*Farfantepenaeus aztecus*) in coastal Louisiana marshscapes. **Estuaries**, v. 26, p. 82-97, 2003.

GILLETT, R. Global study of shrimp fisheries. FAO Fisheries Technical Paper. No. 475. Rome, 2008. 331 p.

GUO, Wei *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. **Chemosphere**, v. 68, n. 1, p. 93-104, 2007.

HAMACHER, C. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara. 1996. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, PUC, Rio de Janeiro. 105p.

HANSON, Niklas; LARSSON, Åke. Fixed wavelength fluorescence to detect PAH metabolites in fish bile: Increased statistical power with an alternative dilution method. **Environmental monitoring and assessment**, v. 144, p. 221-228, 2008.

INSTITUTO BAÍA DE GUANABARA. “Nossos Rios”. Niterói, 2002. 34 p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Estimativas da população em 2021. Diretoria de Pesquisas (DPE) – Coordenação de População e Indicadores Sociais (COPEs). Rio de Janeiro, 2021.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (RJ). Diretoria de Pós-Licença. Gerência de Operações em Emergências Ambientais. Diagnóstico de acidentes ambientais no Estado do Rio de Janeiro 1983-2016 : enfoque no vazamento de óleo na Baía de Guanabara / Instituto Estadual do Ambiente (RJ). Diretoria de Pós-Licença. Gerência de Operações em Emergências Ambientais. – Rio de Janeiro, 2018.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. IPCS International Programme on Chemical Safety. World Health Organization. Geneva, 1998. 13 p.

JABLONSKI, S.; AZEVEDO, A. d. F.; MOREIRA, L. H. A. Fisheries and Conflicts in Guanabara Bay , Rio de Janeiro , Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. January, p. 79–91, 2006.

Jaward, F. M., Alegria, H. A., Galindo Reyes, J. G., & Hoare, A. (2012). Levels of PAHs in the waters, sediments, and shrimps of Estero de Urias, an estuary in Mexico, and their toxicological effects. *The Scientific World Journal*, 2012.

KAMMANN, Ulrike. PAH metabolites in bile fluids of dab (*Limanda limanda*) and flounder (*Platichthys flesus*): spatial distribution and seasonal changes (7 pp). **Environmental Science and Pollution Research-International**, v. 14, p. 102-108, 2007.

KATSOYIANNIS, Athanasios; BREIVIK, Knut. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. **Environmental pollution**, v. 184, p. 488-494, 2014.

KAYAL, S.; CONNELL, D. W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biota from the Brisbane River Estuary , Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 40, p. 475–493, 1995.

KESHAVARZIFARD, Mehrzad; VAZIRZADEH, Arya; SHARIFINIA, Moslem. Implications of anthropogenic effects on the coastal environment of Northern Persian Gulf, using jinga shrimp (*Metapenaeus affinis*) as indicator. **Marine Pollution Bulletin**, v. 159, p. 111463, 2020.

KJERFVE, B. *et al.* Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental shelf research**, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, 1997.

KRAUSS, Martin *et al.* Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, v. 135, n. 1, p. 143-154, 2005.

LATIMER, James S.; ZHENG, Jinshu. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. **PAHs: an ecotoxicological perspective**, p. 7-33, 2003.

LATOURNERIÉ-CERVERA, José R. *et al.* Seasonal variability in food consumption, body composition and allometric relationships in the brown shrimp *Farfantepenaeus aztecus* (Ives,

1891)(Decapoda, Penaeidae) from Tamiahua Lagoon, Veracruz. **Crustaceana**, v. 85, n. 9, p. 1055-1072, 2012.

LAW, Robin J.; BISCAYA, Jose L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)—problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, n. 4-5, p. 235-241, 1994.

LEE, R. F.; RYAN, C.; NEUHAUSER, M. L. Fate of petroleum hydrocarbons taken up from food and water by the blue crab *Callinectes sapidus*. **Marine Biology**, v. 37, p. 363-370, 1976.

LEMIERE, S. *et al.* Genotoxic and CYP 1A enzyme effects consecutive to the food transfer of oil spill contaminants from mussels to mammals Genotoxic and CYP 1A enzyme effects consecutive to the food. **Aquatic Living Resources**, n. February 2015, p. 303–307, 2004. 23

LEMOS, Daniel; WEISSMAN, Delphine. Moulting in the grow-out of farmed shrimp: a review. **Reviews in Aquaculture**, v. 13, n. 1, p. 5-17, 2021.

LEMOS, Daniel; WEISSMAN, Delphine. Moulting in the grow-out of farmed shrimp: a review. **Reviews in aquaculture**, v. 13, n. 1, p. 5-17, 2021.

LIMA, E.F.A.. Acumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais traços em invertebrados marinhos e avaliação do uso de biomarcadores celulares e bioquímicos no biomonitoramento. 2001. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 193p.

MACIA, Adriano. Juvenile penaeid shrimp density, spatial distribution and size composition in four adjacent habitats within a mangrove-fringed bay on Inhaca Island, Mozambique. **Western Indian Ocean Journal of Marine Science**, v. 3, n. 2, p. 163-178, 2004.

MARINHO, Letícia A. Efeito a longo prazo de contaminantes orgânicos (hidrocarbonetos e esteróis fecais) na macrofauna bentônica da Baía de Guanabara [Rio de Janeiro] 2021, 115 p. (Instituto de Biologia/UFRJ, M.Sc., Ecologia, 2021) Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, PPGE.

MARTINS, César C. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. **Marine pollution bulletin**, v. 63, n. 5-12, p. 452-458, 2011.

MCTIGUE, Teresa Ann; ZIMMERMAN, Roger J. The use of infauna by juvenile *Penaeus aztecus* Ives and *Penaeus setiferus* (Linnaeus). **Estuaries**, v. 21, p. 160-175, 1998.

MEADOR, J. P. *et al.* Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews**, p. 79-165, 1995.

MEIRE, R. O. *et al.* Passive sampler-derived concentrations of PAHs in air and water along Brazilian mountain transects. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 2, p. 635-641, 2019.

MENDELSSOHN, Irving A. *et al.* Oil impacts on coastal wetlands: implications for the Mississippi River Delta ecosystem after the Deepwater Horizon oil spill. **BioScience**, v. 62, n. 6, p. 562-574, 2012.

MULATO IP. 2016. Efeitos de ressurgência nas interações tróficas de um estuário tropical altamente eutrofizado (Rio de Janeiro, Brasil). Dissertação Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 68p.

MUNCASTER, B. W.; HEBERT, P. D. N.; LAZAR, R. Biological and physical factors affecting the body burden of organic contaminants in freshwater mussels. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 19, p. 25-34, 1990.

NANCE, James M.; GARFIELD, Nina; PAREDES, J. Anthony. A demographic profile of participants in two Gulf of Mexico inshore shrimp fisheries and their response to the Texas Closure. 1991.

NEFF, J. M. *et al.* Accumulation and release of petroleum-derived aromatic hydrocarbons by four species of marine animals. **Marine Biology**, v. 38, p. 279-289, 1976.

NEFF, Jerry M. **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Elsevier, 2002.

NEFF, Jerry M.; ANDERSON, Jack W. Response of marine animals to petroleum and specific petroleum hydrocarbons. 1981.

NETO et al. Proposta de Plano Nacional de Gestão para o uso sustentável de Camarões marinhos do Brasil / José Dias Neto, Organizador. – Brasília: Ibama, 2011.

NISHIGIMA, Fernando Noboru; WEBER, Rolf Roland. Hidrocarbonetos policíclicos aromaticos (PAHs)-Determinação do balanço de massa na atmosfera, água e sedimento no estuário de Santos, SP, Brasil. 2004.

OLAYINKA, O. O. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and health risk of fish, crab and shrimp around Atlas Cove, Nigeria. **Journal of Health and Pollution**, v. 9, n. 24, 2019. ISSN 21569614.

ORECCHIO, Santino; CIOTTI, Viviana Paradiso; CULOTTA, Loredana. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: analytical method by GC-MS, profile, levels and sources. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, n. 4, p. 819-826, 2009.

OSPAR, 1996. 1996/1997 Action Plan of the Oslo and Paris Commissions, OSPAR 96/ 17/1-E, Annex 26, 1996, OSPAR. OSPAR archives, London.

PLANO DE ÁREA DA BAÍA DE GUANABARA (PAGB). Hidroclean Proteção Ambiental. Rio de Janeiro, 2014.

PEREIRA, I. R. F. H. Análise de perfil estatístico de emergências ambientais envolvendo produtos perigosos no estado do Rio de Janeiro. 2018. 115p. Monografia (Bacharelado em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

PEREIRA NETTO, Annibal D. *et al.* Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química nova**, v. 23, p. 765-773, 2000.

PEREZ FARFANTE, ISABEL; KENSLEY, Brian. **Penaeoid and sergestoid shrimps and prawns of the world. Keys and diagnoses for the families and genera.** Editions du Museum national d'Histoire naturelle, 1997.

PÉREZ-CASTAÑEDA, R.; DEFEO, O. Population variability of four sympatric penaeid shrimps (*Farfantepenaeus* spp.) in a tropical coastal lagoon of Mexico. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 52, n. 5, p. 631-641, 2001. MACIA, 2004).

POLAKIEWICZ, Lilian. Estudo de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente–SP utilizando diatomito como material adsorvente. **IPEN. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo**, 2008.

PRINGLE, Catherine M.; HAMAZAKI, Toshihide. The role of omnivory in a neotropical stream: separating diurnal and nocturnal effects. **Ecology**, v. 79, n. 1, p. 269-280, 1998.

PROZEE. Relatório técnico sobre o censo estrutural da pesca artesanal marítima e estuarina nos Estados do Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Itajaí, 2005. 151 p.

RAMOS, Ana Beatriz A. *et al.* Assessment of PAHs occurrence and distribution in brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758) subject to different levels of contamination in Brazil. **Regional Studies in Marine Science**, v. 14, p. 145-151, 2017.

RESENDE, Leonardo L. *et al.* Nível de contaminação por hidrocarbonetos na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro-RJ. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v.4, n. 1, p. 90-117, 2016.

ROBERTO, D. E. Diagnóstico da Hidrografia da Estação Ecológica da Guanabara e Região. Rio de Janeiro, 2009. 27 p.

ROTH, Agatha-Marie F.; BALTZ, Donald M. Short-term effects of an oil spill on marsh-edge fishes and decapod crustaceans. **Estuaries and Coasts**, v. 32, p. 565-572, 2009.

SAMPAIO, Marcelle. Estudo de circulação hidrodinâmica 3D e trocas de massas d'água da Baía de Guanabara–RJ. **Rio de Janeiro**, v. 213, 2003.

SHEEHAN, D., POWER, A., 1999. Effects of seasonality on xenobiotic and antioxidant defence mechanisms of bivalve molluscs. *Comp. Biochem. Physiol.* 123C, 193 - 199.

SHI, Wenting *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater, surface sediment, and marine organisms of Haizhou Bay in Yellow Sea, China: Distribution, source apportionment, and health risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 174, p. 113280, 2022.

SILVA, Taís Freitas da; AZEVEDO, Débora de Almeida; AQUINO NETO, Francisco Radler de. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from

Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 3, p. 628-637, 2007.

SOUTHWARD, A. J. An ecologist's view of the implications of the observed physiological and biochemical effects of petroleum compounds on marine organisms and ecosystems. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences**, v. 297, n. 1087, p. 241-255, 1982.

SOUTHWARD, Eve C. Bacterial symbionts in Pogonophora. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 62, n. 4, p. 889-906, 1982.

SREERAM, Miriam Paul; MENON, N. R. Histopathological changes in the hepatopancreas of the penaeid shrimp *Metapenaeus dobsoni* exposed to petroleum hydrocarbons. **Journal of the Marine Biological Association of India**, v. 47, n. 2, p. 160-168, 2005.

STENROTH, Patrik et al. Stable isotopes as an indicator of diet in omnivorous crayfish (*Pacifastacus leniusculus*): the influence of tissue, sample treatment, and season. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 63, n. 4, p. 821-831, 2006.

SUCHANEK, Thomas H. Oil impacts on marine invertebrate populations and communities. **American Zoologist**, v. 33, n. 6, p. 510-523, 1993.

SUCHANEK, Thomas H. Oil impacts on marine invertebrate populations and communities. **American Zoologist**, v. 33, n. 6, p. 510-523, 1993.

TEAL, J. M. *et al.* The West Falmouth oil spill after 20 years: fate of fuel oil compounds and effects on animals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 12, p. 607-614, 1992.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. Risk Assessment Forum, Washington, DC, 2005.

WEIS, Judith S. *et al.* Living in a contaminated estuary: behavioral changes and ecological consequences for five species. **BioScience**, v. 61, n. 5, p. 375-385, 2011.

WOOTTON, E. C. *et al.* Comparisons of PAH-induced immunomodulation in three bivalve molluscs. **Aquatic toxicology**, v. 65, p. 13-25, 2003.

YAN, Beizhan *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into Central Park Lake, New York City, over a century of deposition. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 33, n. 5, p. 985-992, 2014.

YUNKER, Mark B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.

ZHANG, Anguo *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 592-599, 2016.