

NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE GUANABARA, RIO DE JANEIRO - RJ

CONTAMINATION LEVELS BY HYDROCARBONS IN GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO – RJ

Leonardo Lomba Resende, leolombaresende@gmail.com

Thaís de Almeida Pedrete¹

Adriana Haddad Nudi

Angela de Luca Rebello Wagener

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Submetido em 13/05/2016

Revisado em 18/05/2016

Aprovado em 31/10/2016

Resumo: O ambiente aquático sofre diversos impactos causados pela ação antrópica e com monitoramento ambiental pode-se avaliar níveis de poluição e possíveis fontes. Níveis de hidrocarbonetos foram determinados em água e peixes da Baía de Guanabara. As razões diagnósticas calculadas indicam mistura de fontes que corroboram com o fato da baía ser uma área sujeita a diferentes atividades antrópicas, principalmente tráfego de embarcações e aporte de matéria orgânica, proveniente de efluentes domésticos.

Palavras chave: Hidrocarbonetos. Baía de Guanabara. Peixe. Água.

Abstract: The aquatic environment undergoes several impacts caused by human activities and environmental monitoring can evaluate pollution levels and possible sources. Hydrocarbons levels were determined in water and fish samples from Guanabara Bay. The diagnostic ratios indicated a mixture of source that corroborated the bay area that is subject to different anthropogenic activities, mainly boat traffic and organic matter input from domestic wastewater.

Keywords: Hydrocarbons. Guanabara Bay. Fish. Water.

¹ Instituição atual: Escola Nacional de Saúde Pública – ENSP/FIOCRUZ, RJ.

Introdução

O ambiente aquático é um dos ecossistemas que mais sofre impactos causados pela ação antrópica, uma vez que constitui o compartimento final de vários produtos gerados pela atividade humana (MORAES, 2001). Pesquisas avançadas sobre esses impactos tem levado a obtenção de dados mais precisos sobre os níveis de poluição, permitindo a determinação das suas possíveis fontes.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) ocorrem naturalmente no ambiente (ex. exsudação natural do petróleo), porém, a combustão incompleta (fonte pirolítica) e as atividades relacionadas ao petróleo (fonte petrogênicas) também contribuem para o aumento dos níveis dos HPAs nos ecossistemas costeiros. Estes compostos são compostos lipofílicos e apresentam elevada tendência à bioacumulação em tecidos ricos em lipídios de organismos vivos. Os HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis) tem intenso efeito tóxico agudo e menor potencial carcinogênico quando comparados aos compostos de alto peso molecular (4-7 anéis) (NEFF, 2002; BAIRD e CANN, 2012; ABRAJANO JR *et al.*, 2014). A caracterização das fontes de HPAs no ambiente marinho pode ser complexa devido à presença de inúmeros compostos provenientes de diversas fontes. A diferenciação entre aportes petrogênicos e pirolíticos é possível a partir da distribuição dos componentes homólogos (YUNKER *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 1999) e do uso de índices baseados nas razões das concentrações de HPAs (IRWIN *et al.*, 1997).

O aporte de petróleo também pode ser caracterizado pela presença de *n*-alcanos (hidrocarbonetos alifáticos), que abrange uma ampla faixa de peso molecular sem preferência de números de carbonos pares ou ímpares (WANG *et al.*, 1999; VOLKMAN *et al.*, 1992). Enquanto os aportes continentais naturais são constituídos de ceras cuticulares de plantas vasculares (cadeias carbônicas longas e ímpares, com predomínio de *n*-C27, *n*-C29 ou *n*-C31), de vegetais superiores (*n*-alcanos ímpares na faixa de *n*-C23 a *n*-C35) e de biota marinha (cadeias curtas e ímpares na faixa de *n*-C15 a *n*-C21) (EGLINTON *et al.*, 1962; VOLKMAN *et al.*, 1992; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993).

Diversos estudos utilizam água (ZHOU *et al.*, 2000; MAIOLI *et al.*, 2011; GUINGUE *et al.*, 2014) e peixe (BAUMARD *et al.*, 1998; MENICONI *et al.*, 2001;

PEDRETE, 2010; DHANANJAYAN e MURALIDHARAN, 2012) como matrizes para avaliar a concentração e a exposição a hidrocarbonetos no ambiente. Os peixes são amplamente escolhidos em estudos de monitoramento ambiental em ecossistemas costeiros por exercerem um papel fundamental como fonte de alimento para a população. Tal preocupação fez com que órgãos governamentais internacionais estabelecessem os níveis máximos permitidos para o consumo do pescado, como forma de evitar possíveis contaminações à população (NOAA, 1989; UE, 2006).

A Baía de Guanabara (BG) é um sistema estuarino eutrofizado que ainda abriga diversas espécies de peixes com grande importância para as colônias de pescas que vivem no entorno da mesma. Sua bacia de drenagem possui uma área total de aproximadamente 4.000 km², com 35 rios e canais que contribuem com um fluxo médio anual de 100 m³s⁻¹ (MARQUES-JUNIOR *et al.*, 2009), além de englobar o 2º maior parque industrial do país, que inclui uma das maiores refinarias. O despejo de esgotos, os derrames de óleo, assoreamento e a presença de contaminantes químicos, como os HPAs, em suas águas têm contribuído para o aumento de sua poluição (MARQUES-JUNIOR *et al.*, 2009). Como resultados, elevados níveis de HPAs são registrados em água (PEDRETE, 2010; UFRJ, 2000; MENICONI *et al.*, 2002), sedimento (MENICONI *et al.*, 2002; WAGENER *et al.*, 2012) e em alguns invertebrados (NUDI *et al.*, 2007; BATISTA *et al.*, 2013) e vertebrados (MENICONI *et al.*, 2001; PEDRETE, 2010).

Assim, os objetivos deste estudo foram caracterizar e comparar os níveis de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na água do mar e de HPAs em tecido dos peixes *Genidens genidens* (bagre), *Micropogonias furnieri* (corvina) e *Mugil liza* (tainha) na Baía de Guanabara nos períodos seco (inverno) e úmido (verão). Avaliaram-se também as possíveis fontes e origens de contaminação, assim como a bioacumulação de HPAs nos tecidos para averiguar a capacidade dos peixes de acumularem estes compostos e o nível de incorporação.

Método

As amostragens ocorreram em duas campanhas: 1ª - período seco (setembro) e 2ª – período úmido (março). Na 2ª campanha foi incluída mais uma estação de coleta (Marina da Glória) a fim de avaliar os efeitos relacionados ao tráfego de embarcações.

As amostragens de água e peixes (triplicata) foram feitas em cinco pontos (Figura 1), de acordo com a qualidade da água estabelecido por MAYR (1998), sendo: Boca da Barra (BB) – área com influência de águas costeiras limpas e menos exposta à ação antrópica; Marina da Glória (MG) - Área moderadamente a muito poluída, apresentando fontes de esgoto urbano e contaminantes liberados pelas embarcações; Porto do Rio de Janeiro (PRJ) - Área muito poluída, com intenso tráfego de embarcações, além da influência do despejo de esgoto urbano; Porto de Niterói (PN) - Área de intensa poluição, com forte deterioração ambiental; Vão Central da Ponte Rio-Niterói (PT) - Canal principal de navegação, com contribuição de águas limpas costeiras.

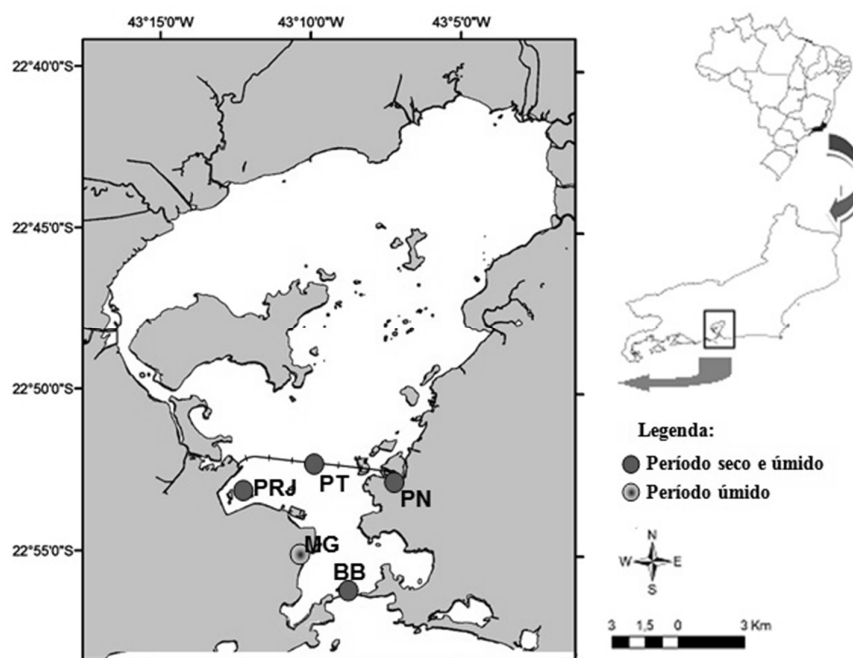


Figura 1 - Pontos de amostragem na Baía de Guanabara, RJ: Boca da Barra (BB); Marina da Glória (MG); Porto do Rio de Janeiro (PRJ); Porto de Niterói (PN); Ponte Rio-Niterói (PT).

As coletas de amostras de água foram realizadas em profundidade média de 0,5 m durante a maré vazante, com garrafas âmbar de 4L, e preservadas sob refrigeração até análise. Os peixes foram coletados com linha e armazenados sob refrigeração. Posteriormente, a biometria e a dissecação das amostras foram realizadas em laboratório. Todas as amostras foram congeladas a -80 °C até análise.

Procedimento analítico para determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

O procedimento de extração de água foi baseado no método EPA 3510C, após a adição de padrões subrogados para F1 (n-C16d e n-C30d - alifáticos) e F2 (p-terfenild₁₄ - aromáticos). Sucessivas extrações foram realizadas por agitação (150 rpm) por 3 min, recolhendo a fase orgânica. As frações foram separadas por cromatografia em coluna de vidro (30 cm, 1,3 cm d.i.), empacotada com alumina, sílica e sulfato de sódio, e eluídas com n-hexano e com hexano:diclorometano (1:1, v/v) para a obtenção de F1 e F2, respectivamente. Os padrões internos referentes foram adicionados na amostra, após redução a 1 mL no sistema Turbo Vap II (Caliper Life Sciences).

As amostras de tecido foram liofilizadas (ModulyoD da Thermo), e então, submetidas ao processo de extração em sistema de Soxhlet, baseado no método EPA 3540C, com adição dos surrogates. Posteriormente, foram realizadas etapas de *clean up*, para redução do teor de lipídios, que ocorreu em duas etapas: (a) cromatografia em coluna de alumina (30 cm, 2,2 cm d.i.) e (b) cromatografia por permeação em gel (GPC LC-10AD Shimadzu CBM) (NUDI *et al.*, 2007). Posteriormente, os extratos foram submetidos ao mesmo procedimento de fracionamento adotado para as amostras de água, mas somente a fração aromática (F2) foi analisada.

Quantificação

O cromatógrafo a gás utilizado para análise dos hidrocarbonetos alifáticos foi o modelo Focus GC (Thermo) com detector de ionização em chama modelo Trace GC (Thermo Finnigan). A coluna utilizada foi a DB-5MS (30 m, 0,32 mm, 0,25 µm) da J&W Scientific. As condições cromatográficas foram:

gases carreador (Hélio 2 mL min⁻¹), do *make-up* (Nitrogênio 25 mL min⁻¹) e do detector (Ar – 175 mL min⁻¹ e Hidrogênio – 15 mL min⁻¹) e temperaturas do injetor (280 °C), do detector (290 °C) e da coluna com programação da rampa de 50 °C (0,75 min), com taxa de 6 °C min⁻¹ até 310 °C (20 min). O volume de injeção foi de 2,0 µL. Para a análise dos HPAs, empregou-se o cromatógrafo a gás Trace GC (Thermo Finnigan) acoplado a um espectrômetro de massas (Polaris Q da Thermo). A coluna utilizada foi a DB-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm) da J&W Scientific. A programação da rampa decorreu da seguinte forma: 50 °C durante 5 min; 5 °C min⁻¹ até 80 °C; 6 °C min⁻¹ de 80 °C a 280 °C; 280 °C durante 25 min. O gás de arraste usado foi o hélio com fluxo de 1,2 mL min⁻¹ e o volume de injeção foi de 1,4 µL.

A metodologia de quantificação utilizada na determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos seguiu o método EPA 8015D e EPA 8270D, respectivamente. A quantificação foi baseada na padronização interna, utilizando-se n-C24d para os hidrocarbonetos alifáticos e, uma mistura, contendo naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12, para os HPAs. Uma correlação linear ($R^2 > 0,990$) foi obtida para as curvas de calibração realizadas. Para cada conjunto de amostras analisadas, uma solução padrão foi injetada a fim de verificar condições instrumentais de calibração. Um branco analítico era analisado a cada injeção de um lote de amostras, a fim de indicar a interferência de outras espécies na amostra e traços dos analitos. Nenhuma interferência foi encontrada.

Na fração alifática, foram quantificados os compostos resolvidos e não resolvidos, cujo somatório representa os hidrocarbonetos alifáticos totais. Os alifáticos resolvidos incluem os n-alcenos individuais (n-C12 ao n-C40), os isoprenóides pristano e fitano e outros picos não identificados. Os compostos não resolvidos (mistura complexa não resolvida – MCNR) são identificados como uma elevação da linha de base (Figura 2, gerada pelo software ChromQuest 4.1), na qual pode ser observada os tempos de retenção de todos os compostos estudados, além dos padrões deuterados.

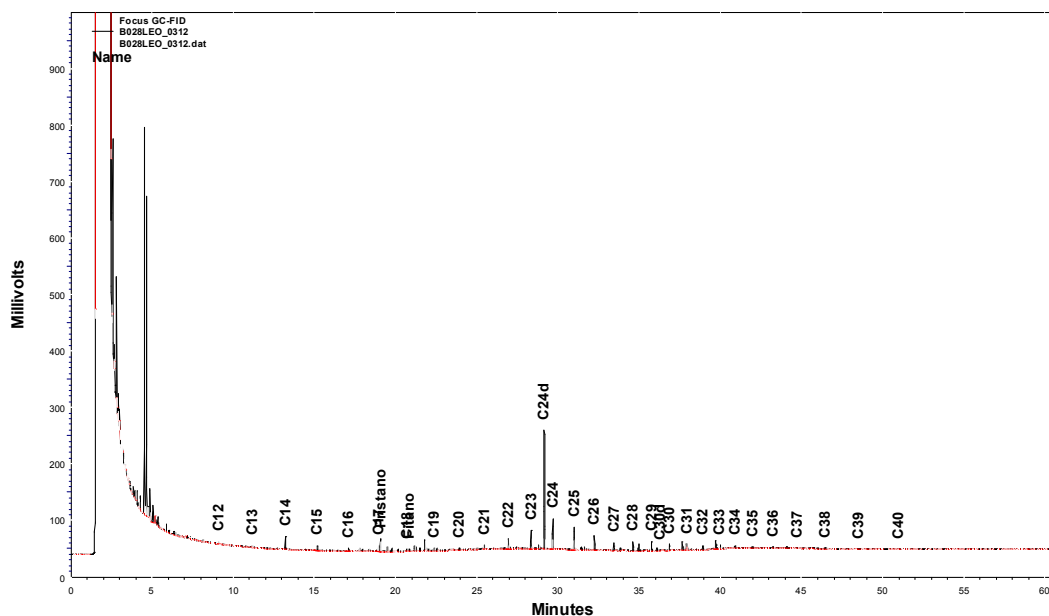


Figura 2 – Cromatograma de uma das amostras de água com o perfil dos n-alcenos.

Na fração aromática, foram considerados os 16 compostos prioritários, segundo a USEPA: naftaleno (N), acenaftileno (Aceft), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (FI), pireno (Pi), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbFI), benzo(k)fluoranteno (BkFI), benzo(a)pireno (BaPi), indeno(1,2,3-c,d)pireno (I-Pi), dibenzo(a,h)antraceno (DbahA), benzo(ghi)perileno (BgHiPe), e os compostos dibenzotiofeno (DBT), perileno (Pe) e benzo(e)pireno (BePi), e os alquilados (C1 a C4 naftalenos, C1 a C3 fluorenos, C1 a C3 dibenzotiofenos, C1 a C4 fenantrenos, C1 e C2 pirenos, e C1 e C2 crisenos), que compõem o somatório dos 38 HPAs ($\Sigma 38$ HPAs).

Um exemplo típico de resposta cromatográfica da fração aromática é apresentado na Figura 3. Nela, é possível verificar os tempos de retenção (A) e as respectivas razões carga/massa (m/z) dos analitos determinados (B). As concentrações são calculadas e geradas através do software Xcalibur (Thermo).

RT: 7.42 - 59.00

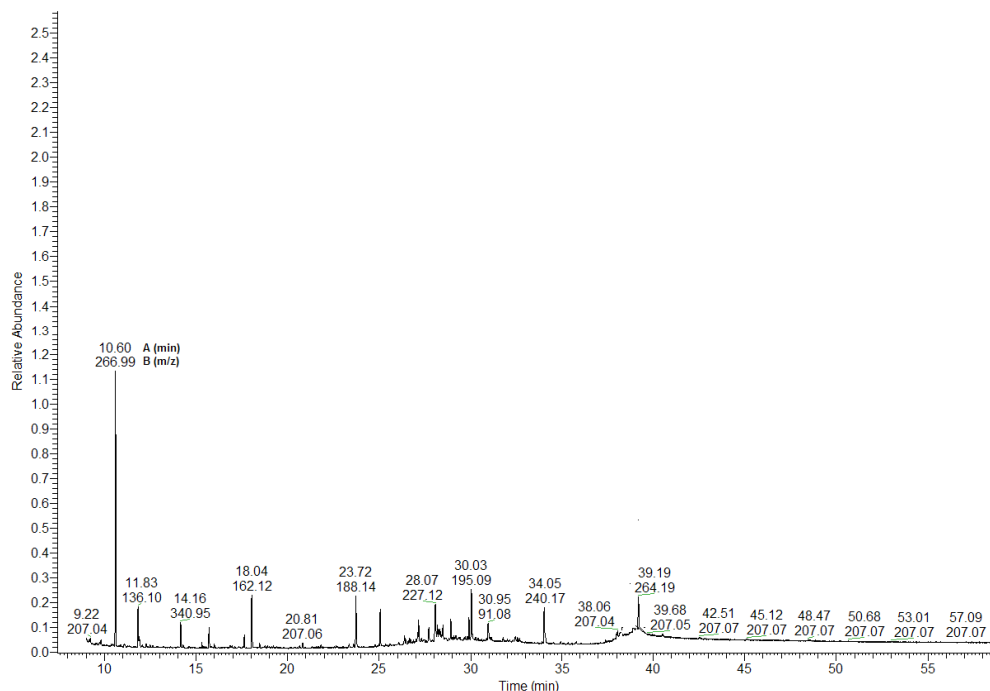
 NL:
 1.13E8
 TIC MS
 B029_LEO
 _0312F201


Figura 3 - Cromatograma da fração aromática de uma das amostras de biota.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos n-alcenos em água, considerando o volume extraído foram de 0,007 e 0,014 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para os HPAs, os LDs variaram de 0,04 a 0,18 $\text{ng L}^{-1}/\mu\text{g kg}^{-1}$ (para ambas as matrizes) e o LQ, 0,56 ng L^{-1} (água) e 0,41 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (peixes).

Processamento dos dados

ANOVA bifatorial e o teste post hoc Tukey foram utilizados para verificar a presença de diferenças significativas entre as espécies e os locais de amostragem (nível de significância 5%). Todos os testes estatísticos foram aplicados usando o software STATISTIC 12.0. Os testes não paramétricos de Spearman e Mann-Whitney foram usados para avaliar as diferenças entre períodos de amostragem e correlações entre concentrações de HPAs. Para avaliar a dinâmica de incorporação de hidrocarbonetos individuais, calculando a razão entre as concentrações no peixe e na água (fator de bioconcentração).

Resultados e Discussão

Determinação de HPAs em amostras de água

O somatório dos 16 HPAs ($\Sigma 16\text{HPAs}$) prioritários pela USEPA variou de 3 (Boca da Barra - BB) a 11 ng L⁻¹ (Porto do Rio de Janeiro - PRJ) no período seco e de 17 (BB) a 51 ng L⁻¹ (Porto de Niterói - PN) no período úmido. Já a soma dos 38 HPAs ($\Sigma 38\text{HPAs}$) variou de 4 (BB) a 20 ng L⁻¹ (PRJ) no período seco e de 42 (PN) a 208 ng L⁻¹ (Ponte Rio-Niterói - PT) no período úmido.

As concentrações de HPAs na água foram significativamente inferiores no período seco quando comparadas às amostras do período úmido (Kruskal-Wallis; $p < 0.05$; Mann-Whitney; $p < 0.05$), mas os níveis não variaram entre os pontos de amostragem ($p > 0.05$; Kruskal-Wallis; $p > 0.05$; Mann-Whitney; $p > 0.05$), em ambos os períodos (Figura 4).

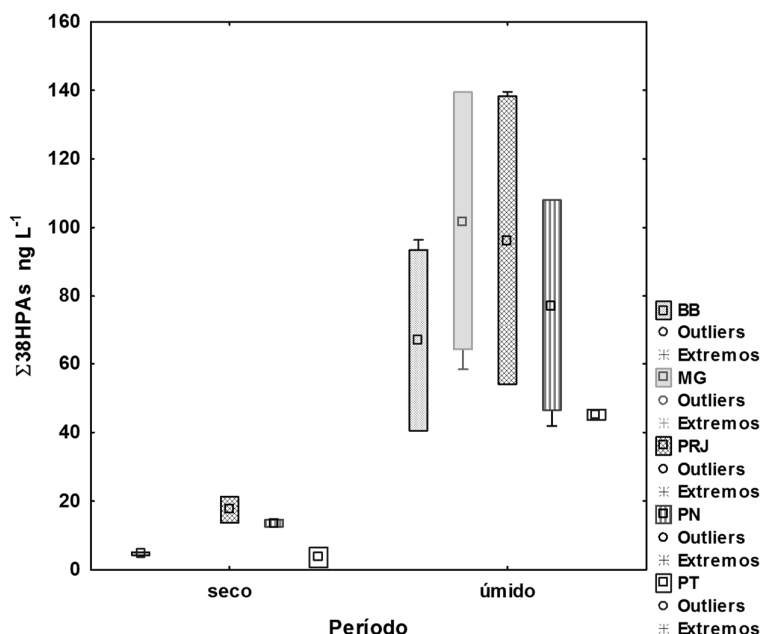


Figura 4 – *Box-plot* dos HPAs totais - $\Sigma 38\text{HPAs}$ (ng L⁻¹) nas amostras de água durante os períodos seco e úmido nas estações: BB – Boca da Barra; MG – Marina da Glória (somente úmido); PRJ – Porto do Rio de Janeiro; PN – Porto de Niterói; PT – Ponte Rio-Niterói. Valores considerados: média e desvio-padrão, mínimo e máximo.

As concentrações médias do $\Sigma 38$ HPAs em PRJ e PN foram superiores às estações BB e PT, em ambos os períodos. As maiores concentrações em PRJ se devem em parte pela contaminação de petróleo oriunda da grande circulação de embarcações, além da forte deterioração ambiental ao seu redor. Similarmente, a área da Marina da Glória (MG) deve ter como principais fontes de contaminação o intenso tráfego de embarcações e efluente doméstico. Nessas duas áreas há uma menor renovação de suas águas quando comparadas às estações BB e PT, que se encontram no canal central de maior circulação. Em contraste, na BB foram registrados os menores níveis, refletindo melhores condições de qualidade ambiental devido à maior influência de águas limpas vindas da costa.

Os perfis das amostras de água coletadas nos dois períodos encontram-se na Figura 5, com concentrações variadas. No período úmido, todas as estações apresentaram um perfil de distribuição das séries alquiladas no formato de sino, característico de compostos de origem petrogênica (WANG *et al.*, 1999).

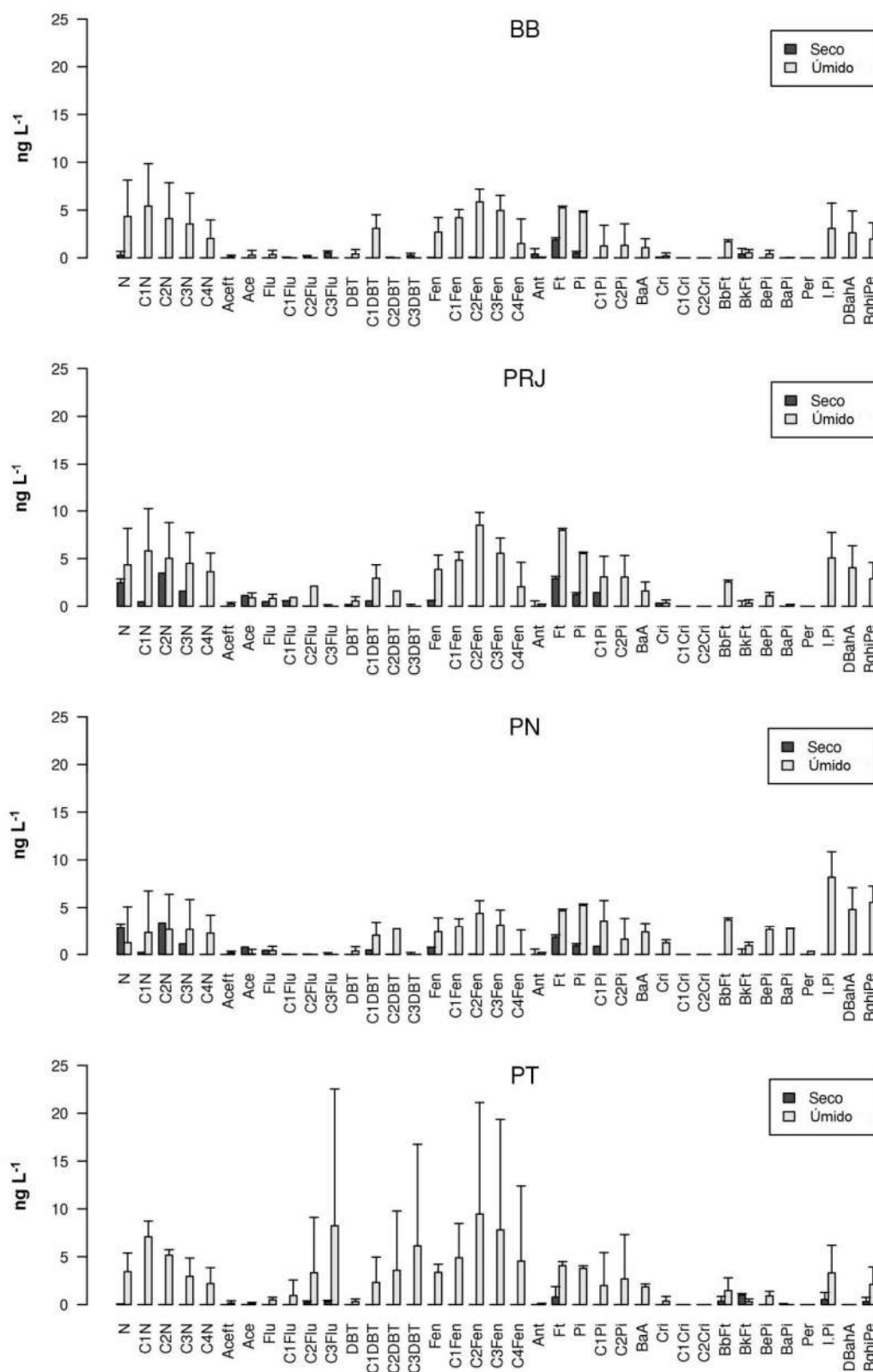


Figura 5 - Perfil dos HPAs individuais em amostras de água (ng L^{-1}). BB – Boca da Barra; PRJ – Porto do Rio de Janeiro; PN – Porto de Niterói; PT – Ponte Rio-Niterói.

A distribuição das classes de HPAs parentais entre as estações e períodos de amostragem é ilustrada na Figura 6, na qual é possível verificar que os compostos de alto peso molecular, ou seja, os que contêm de 4 a 6 anéis, são os mais abundantes na água, exceto nas estações PRJ (48%) e PN (37%), ambos no período seco. Na estação BB, as proporções dos HPAs parentais foram parecidas entre os dois períodos de amostragem. Porém, em PRJ e PN, os HPAs leves (2-3 anéis) foram mais representativos, e no período seco. Isto pode estar relacionado à contribuição recente de HPAs e à origem petrogênica dos mesmos, por conta do tráfego de embarcações nos portos. Enquanto na PT, os níveis de HPAs pesados foram elevados no período seco, provavelmente devido à contribuição destes compostos através da deposição atmosférica de material particulado proveniente da emissão veicular.

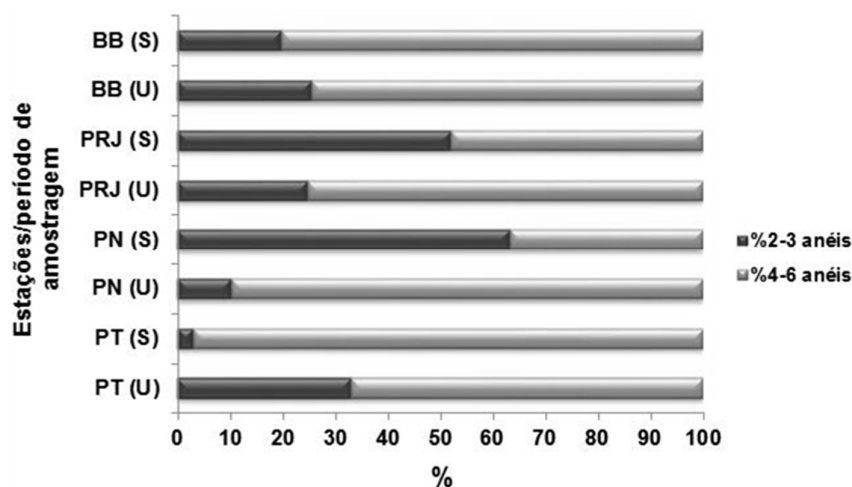


Figura 6 - Composição de HPAs parentais nas amostras de água da Baía de Guanabara. BB – Boca da Barra; PRJ – Porto do Rio de Janeiro; PN – Porto de Niterói; PT – Ponte Rio-Niterói. (S) seco (U) úmido. HPAs de 2-3 anéis: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno; HPAs de 4-6 anéis: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno.

Órgãos nacionais e internacionais, responsáveis pela regulação ambiental, reconhecem os perigos em potencial da ocorrência dos HPAs no ambiente, uma vez que mais de 30 HPAs e seus derivados apresentam efeitos carcinogênicos (NEFF, 2002). Neste estudo, foram analisados os sete HPAs

reportados como carcinogênicos ao homem (Dhananjayan e Muralidharan, 2012), benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. A proporção destes compostos foi maior durante o período seco, somente na PT (Figura 7), enquanto nas demais estações os níveis de HPAs carcinogênicos foram superiores durante o período úmido. A presença destes compostos em grande proporção na água é de imensa preocupação, pois estão disponíveis para o pescado, apresentando risco à saúde do homem (USEPA, 1989). Todos os HPAs carcinogênicos são compostos de alto peso molecular (4-6 anéis), que apesar de não apresentarem intenso efeito tóxico agudo, possuem grande potencial carcinogênico quando comparados aos compostos de baixo peso molecular (2-3 anéis) (BAIRD e CANN, 2012; ABRAJANO JR *et al.*, 2014).

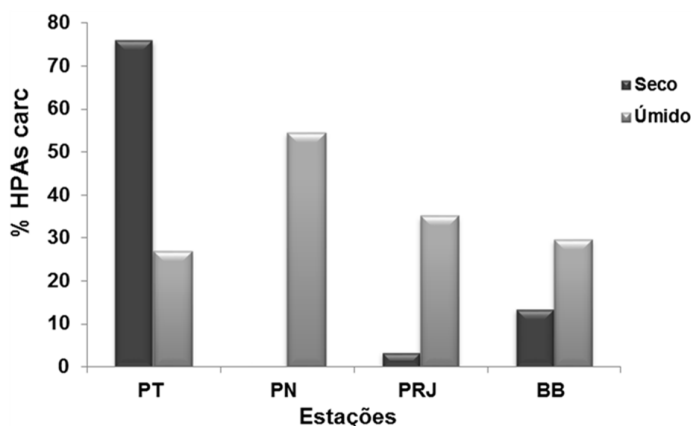


Figura 7 - Quantidades de HPAs carcinogênicos na água da Baía de Guanabara entre os períodos de amostragem. BB – Boca da Barra; PRJ – Porto do Rio de Janeiro; PN – Porto de Niterói; PT – Ponte Rio-Niterói.

Os valores de HPAs individuais analisados neste estudo estão bem abaixo do limite estipulado pelo CONAMA n° 357/2005 (18 ng L⁻¹) para HPAs como criseno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e indeno(1,2,3cd)pireno, bem como pela USEPA para o S16HPAs (300 ng L⁻¹) (BUCHMAN, 2008).

Determinação de HPAs em amostras de peixes

O $\Sigma 16\text{HPAs}$ variou de 1,61 (Corvina - BB) a 5,14 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tainha - PT) no período seco e de 0,03 (Corvina - MG) a 22,79 (Tainha - PRJ) $\mu\text{g kg}^{-1}$ no período úmido. Já o $\Sigma 38\text{HPAs}$ variou de 2,02 (Corvina - PT) a 5,97 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tainha - PT) no período seco e de 2,91 (Corvina - MG) a 49,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tainha - PRJ) no período úmido. Assim como para a água, as maiores concentrações de HPAs nos tecidos de peixes, foram registradas no período úmido. Os níveis de HPAs nos tecidos diferiram significativamente entre os períodos amostrados (Kruskal-Wallis; Mann-Whitney; $p < 0,05$) (Figura 7).

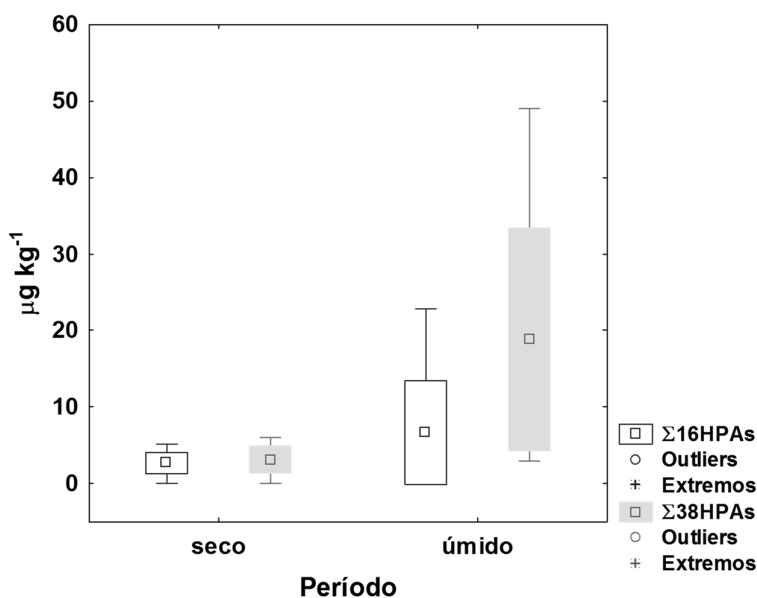


Figura 8 - *Box-plot* do $\Sigma 16\text{HPAs}$ e do $\Sigma 38\text{HPAs}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$) analisados nas amostras de peixes oriundos da Baía de Guanabara durante os dois períodos de coleta. Valores considerados: média e desvio-padrão, mínimo e máximo.

As concentrações do $\Sigma 38\text{HPAs}$ no período úmido foram significativamente maiores que aquelas verificadas no período seco somente em indivíduos da espécie *M. furnieri* (Mann-Whitney; $p < 0,05$) (Figura 9a); nas demais espécies, não houve esta diferença. Além disso, em relação às amostras do período úmido, foi verificada diferença significativa entre as concentrações destes compostos em indivíduos de corvina oriundos da Marina da Glória (MG) e do Porto do Rio de Janeiro (PRJ) (Kruskal-Wallis; Mann-Whitney; $p < 0,05$) (Figura 9b).

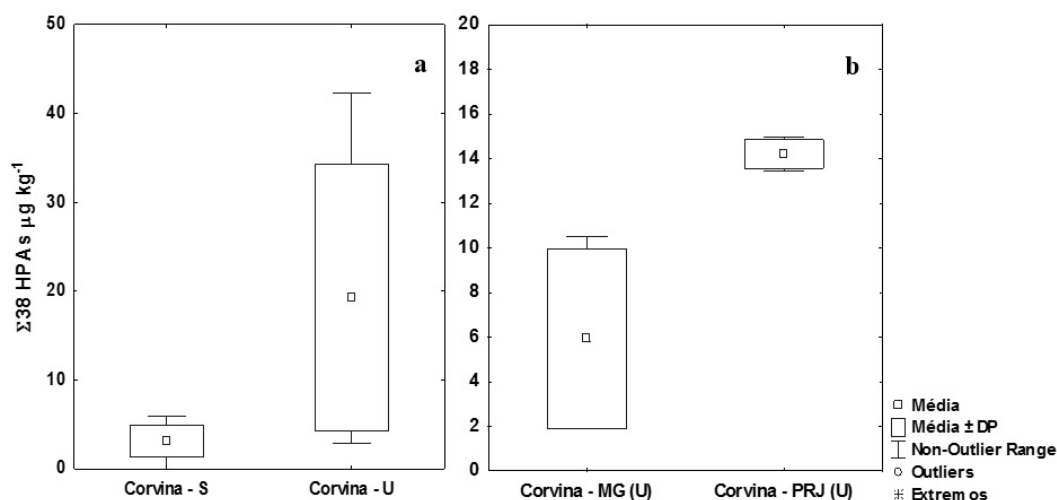


Figura 9 - a) *Box-plot* do $\Sigma 38$ HPAs ($\mu\text{g kg}^{-1}$) analisados nas amostras de diferentes espécies de peixes, oriundos da Baía de Guanabara, durante os dois períodos de coleta: (S) seco e (U) úmido; a) Concentração dos mesmos em indivíduos de corvina oriundos da MG (Marina da Glória) e PRJ (Porto do Rio de Janeiro) no período úmido. Valores considerados: média e desvio-padrão, mínimo e máximo.

A distribuição dos contaminantes nos tecidos de peixes é governada principalmente pela disponibilidade dos mesmos, do hábito alimentar dos organismos e dos processos de biotransformação (BAUMARD *et al.*, 1998). Os HPAs leves foram preferencialmente mais acumulados, embora também tenham sido determinados alguns compostos pesados (fluoranteno, pireno, benzoghiperileno). A dominância dos leves sobre os HPAs de 4 a 5 anéis sugere origem petrogênica (KAYAL e CONNELL, 1995), sendo esta preferência de acumulação também verificada em alguns estudos (BAUMARD *et al.*, 1998; KAYAL e CONNELL, 1995).

No presente trabalho verificou-se que, em sua maioria, os peixes acumularam preferencialmente os homólogos de naftaleno, que também tiveram níveis consideravelmente altos nas amostras de água. Os compostos substituídos (alquilados) são mais abundantes do que os compostos não-substituídos (parentais) em tecidos, especialmente aqueles que contêm as maiores concentrações de HPAs totais (USEPA, 1989). Os HPAs mais leves (2 a 3 anéis) apresentam elevada solubilidade e portanto, são frequentemente biodisponíveis para a biota. No entanto, a acumulação preferencial destes

compostos não pode ser explicada apenas pela sua maior biodisponibilidade, podendo também estar relacionada à sua biotransformação parcial. Os compostos leves apresentam taxas de biotransformação inferiores aos HPAs com alto peso molecular (VAN DER OOST *et al.*, 2003) e a discriminação dos HPAs de alto ponto de ebulição pode ser um efeito da biotransformação seletiva (NEFF, 2002).

A distribuição das classes de HPAs parentais é ilustrada na Figura 10, na qual verifica-se que os compostos de baixo peso molecular (2 a 3 anéis) foram os mais absorvidos e acumulados pelas espécies de peixes. Os indivíduos de bagre e tainha, apesar de terem apresentado esta distribuição, possuem um perfil diferente dos indivíduos de corvina. Estas espécies apresentaram uma média de 15% e 35% de HPAs de 4-6 anéis nos períodos seco e úmido, respectivamente. Isto pode estar relacionado ao habitat e ao hábito alimentar do bagre e da tainha. Estas duas espécies alimentam-se de detritos orgânicos, ingerindo parte de sedimento, apesar da espécie *M. liza* ser pelágica (SZPILMAN, 2000). A contribuição de HPAs de alto peso molecular por lixiviamento urbano (fonte pirolítica) durante o período úmido pode explicar uma maior porcentagem destes compostos que no período seco, durante o qual, os HPAs de 4-6 anéis podem ser oriundos de emissão veicular e tráfego de embarcações. A distribuição dos HPAs parentais na espécie *M. furnieri* mostrou indiferença na relação com o período de amostragem.

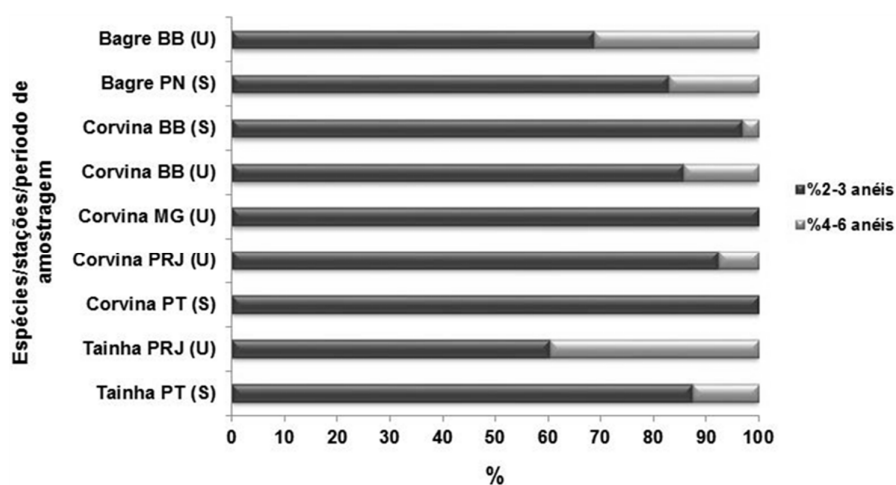


Figura 10 - Composição de HPAs parentais nas amostras de tecido de peixes da Baía de Guanabara. BB – Boca da Barra; PRJ – Porto do Rio de Janeiro; PN – Porto de

Niterói; PT – Ponte Rio-Niterói. (S) seco (U) úmido. HPAs de 2-3 anéis incluem: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno; HPAs de 4-6 anéis incluem: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno.

Aliada a estas características dos HPAs, a bioacumulação destes por peixes pelágicos parece ser mais rápida e eficiente através da água, ao invés de alimentos ou sedimentos em suspensão (NEFF, 1996). No entanto, alguns peixes de fundo são aparentemente capazes de bioacumular HPAs diretamente a partir de sedimentos (HELLOU *et al.*, 1995; VAN DER OOST *et al.*, 2003). No presente estudo foi observado que *M. liza*, espécie de hábito pelágico, apresentou maiores valores de HPAs (6 – seco, 49 – úmido, $\mu\text{g kg}^{-1}$) em relação aos indivíduos das demais espécies. A espécie *G. genidens* foi a segunda que apresentou grandes concentrações de HPAs (4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ – período seco; 37 $\mu\text{g kg}^{-1}$ – período úmido), que podem estar relacionadas ao seu hábito alimentar bentônico de escavar e ingerir sedimentos do fundo. A eficiência de assimilação de HPAs oriundos dos alimentos por peixes marinhos geralmente é sem relevância. Uma grande parte dos HPAs que estão presentes na alimentação de peixes é metabolizada no epitélio intestinal antes que possam ser absorvidos (VARANASI *et al.*, 1989). Pouco ou nenhum HPA absorvido a partir do intestino acumula no tecido muscular ou outros tecidos de peixes e não biomagnificam nas cadeias alimentares marinhas (NEFF, 2002).

O somatório dos HPAs carcinogênicos ($\Sigma\text{HPAsCarc}$) variou de 0,65 a 18,51 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($7,08 \pm 8,28 \mu\text{g kg}^{-1}$), apenas em indivíduos de corvina (BB-U, PRJ –U, PRJ –S) e bagre (BB-U). DHANANJAYAN e MURALIDHARAN (2012) calcularam estes compostos em diversas espécies de peixes oriundos da região do porto da Índia, em que o somatório variou de 9,49 a 31,23 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Ao comparar os dados do presente estudo com aqueles obtidos em estudos anteriores na Baía de Guanabara e em ambientes similares, com influência antrópica, observa-se que os níveis de HPAs em água e tecido de peixe encontram-se dentro da faixa dos valores encontrados nos demais estudos (Tabela 1).

Tabela 1 - Comparação dos dados de níveis de HPAs em água e tecido de peixe analisados no presente estudo com aqueles reportados na literatura.

Localização	HPAs	Água (ng L ⁻¹)	Tecido (µg kg ⁻¹ p.s. ^a)	Referência
Baía de Guanabara	32	1185 - 5446		UFRJ (2000) ^b
	32		15,8-312,7	MENICONI <i>et al.</i> (2001) ^b
	38	42-208 U 4-20 S	2,92-49,09 U 0 – 5,97 S	Presente Estudo
Baía de Xiamen	16	106 – 945		ZHOU <i>et al.</i> (2000)
Porto de Mumbai	15		17,43-70,44 ^c	DHANANJAYAN e MURALIDHARAN (2012)
Baía de São Francisco	25	5 - 147		OROS <i>et al.</i> (2006)
Noroeste do Atlântico	28		0,1-68	HELLOU e WARREN (1997)
Noroeste do Mar Mediterrâneo	14		20,3 - 139	BAUMARD <i>et al.</i> (1998)
	32	5,3-324		GUIGUE <i>et al.</i> (2014)

^ap.s.= peso seco. ^bAmostras coletadas após derrame de aproximadamente de 1300 m³ MF-380 em janeiro/2000.

^cpeso úmido.

Atualmente, no Brasil, não existe legislação que estabeleça os níveis de HPAs em alimentos. Em 1993, foram estabelecidas pela NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration* (VARANASI *et al.*, 1993) as seguintes concentrações de HPAs para avaliação da contaminação em amostras de peixes (peso úmido): <10 µg kg⁻¹ - livres de contaminação; 10 a 99 µg kg⁻¹ - minimamente contaminadas; 100 a 1000 µg kg⁻¹ - moderadamente contaminadas e >1000 µg kg⁻¹ - altamente contaminadas. Em comparação com os valores instituídos pela NOAA, as amostras de biota referente a esse estudo se encontram minimamente contaminadas.

Razões diagnósticas

Aplicando algumas das razões usadas para identificar as origens dos compostos de HPAs (YUNKER *et al.*, 2002; 2011; WANG *et al.*, 1999) com os dados de água, percebe-se que há mistura de fontes nas áreas de amostragem na Baía de Guanabara durante os dois períodos estudados. Os resultados apontaram uma maior influência de compostos de origem pirolítica e material de combustão de madeira, o que não condiz com os locais de amostragem, como

os portos. Apesar disso, a área pode receber influência de material particulado de emissões veiculares, o que pode explicar a tendência pirolítica. Das razões diagnósticas possíveis para a verificação da origem de material calculadas para as amostras de água no período seco, apenas a razão $FI/(FI+Pi)$, respondeu de forma positiva, inferindo como combustão de madeira, de vegetação e carvão, as principais contribuições nos pontos de PRJ, PN e BB. Não foi possível estabelecer origens na PT. Provavelmente a dificuldade em se caracterizar a área tenha sido em função das baixas concentrações dos HPAs individuais e até mesmo próximas ao limite de detecção da maioria das amostras. A Figura 11 apresenta a distribuição de algumas destas razões nas amostras de água obtidas no período úmido. Em um estudo recente (WAGENER *et al.*, 2012), razões diagnósticas aplicadas em sedimentos de áreas altamente industrializadas da Baía de Guanabara e do porto (PRJ) mostraram combustão como fonte principal, com contribuição de HPAs pirogênicos. Existem incertezas intrínsecas à aplicação desses índices em amostras ambientais, geradas por alguns fatores, como a degradação diferenciada dos HPAs que podem influenciar na assinatura original de fontes específicas desses compostos (WANG *et al.*, 1999). As razões diagnósticas não foram aplicadas em amostras de tecido, pois organismos marinhos podem incorporar preferencialmente um determinado HPA em detrimento de outro também utilizado em uma determinada razão diagnóstica de fonte.

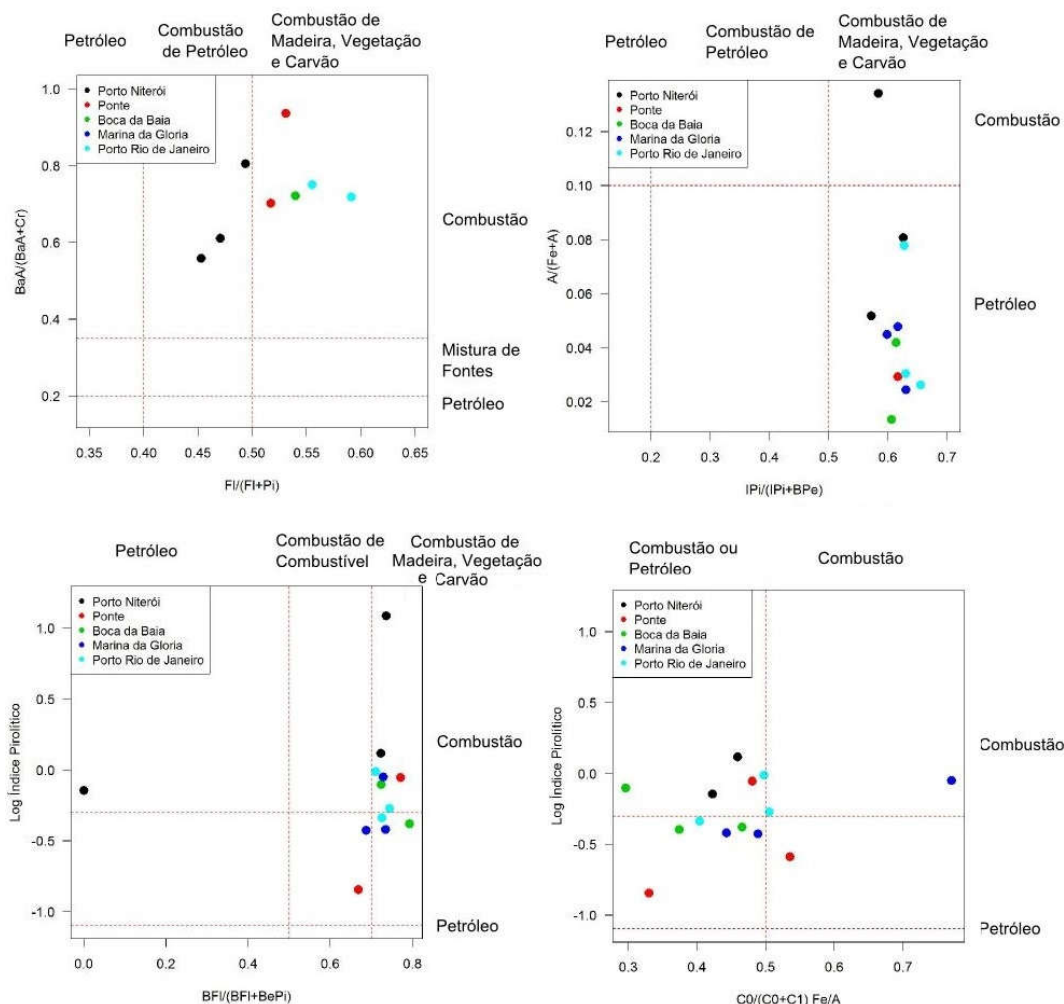


Figura 11 - *Cross-plots* das principais razões diagnósticas aplicadas em amostras de água coletadas durante o período úmido. Log índice pirolítico = $\sum 3-6 \text{ anéis} / \sum 5Alq$ - Razão entre o somatório dos HPAs de 3 a 6 anéis (acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno) e o somatório das cinco séries dos HPAs alquilados (nafatleno, fenantreno, fluoreno, criseno, dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados) (WANG *et al.*, 1999).

Fator de bioconcentração

O fator de bioconcentração calculado para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos variou de 0,1 a 0,64 (período úmido) e de 0,38 a 1,59 (período seco) para o $\Sigma 16$ HPAs, e de 0,03 a 0,63 (período úmido) e de 0,24 a 1,63 (período seco) para o $\Sigma 38$ HPAs.

Valores do coeficiente de partição *n*-octanol-água (K_{ow}), em log para HPAs, estão presentes numa faixa entre 3,3 e 7,0. Em peixes, valores de FBC estimados para HPAs com $\log_{K_{ow}}$ menores que 5,8 são maiores (NEFF, 2002). No presente estudo, os valores calculados de FBC foram superiores para os HPAs de baixo peso molecular. O coeficiente de partição *n*-octanol-água (K_{ow}) favorece a transferência de HPAs da fase aquosa para compartimentos lipofílicos em organismos, onde estes compostos podem ser acumulados (NEFF, 2002; BAIRD e CANN, 2012). Além disso, fatores bióticos e abióticos afetam a relação entre FBC e K_{ow} . Os fatores bióticos incluem a espécie, o teor de lipídios, distribuição no animal (depende da idade, sexo e fase do ciclo reprodutivo), estado de alimentação e taxa metabólica do animal (varia com a espécie, idade e estado nutricional do animal), enquanto os fatores físicos que afetam a relação entre o FBC e K_{ow} incluem a temperatura, a salinidade, e a forma física dos agentes químicos (MEADOR *et al.*, 1995; JIMENEZ *et al.*, 1987).

Determinação de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de água

As concentrações de alifáticos totais na água no período úmido variou de 1,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ na Ponte Rio-Niterói (PT) a 90,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ no Porto de Niterói (PN). O somatório do total de *n*-alcanos variou de 0,02 (PT) a 6,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ (PN). Os níveis de *n*-alcanos (0,017-0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$) e alifáticos totais (0,09-3,56 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram ainda menores em todas as estações durante o período seco, diferindo significativamente do período úmido (Kruskal-Wallis; Mann-Whitney; $p < 0,05$). Tanto as concentrações dos *n*-alcanos quanto as dos alifáticos totais na Boca da Barra (BB) e PN no período úmido variaram consideravelmente entre as replicatas. No período seco, não houve grande variação entre as replicatas, com concentrações próximas ao limite de detecção. As estações BB e PN foram as que apresentaram maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em ambos os períodos de amostragem. O perfil individual dos *n*-alcanos individuais em cada estação de coleta em ambos os períodos de amostragem, com as variações nas concentrações, pode ser visualizado na Figura 12.

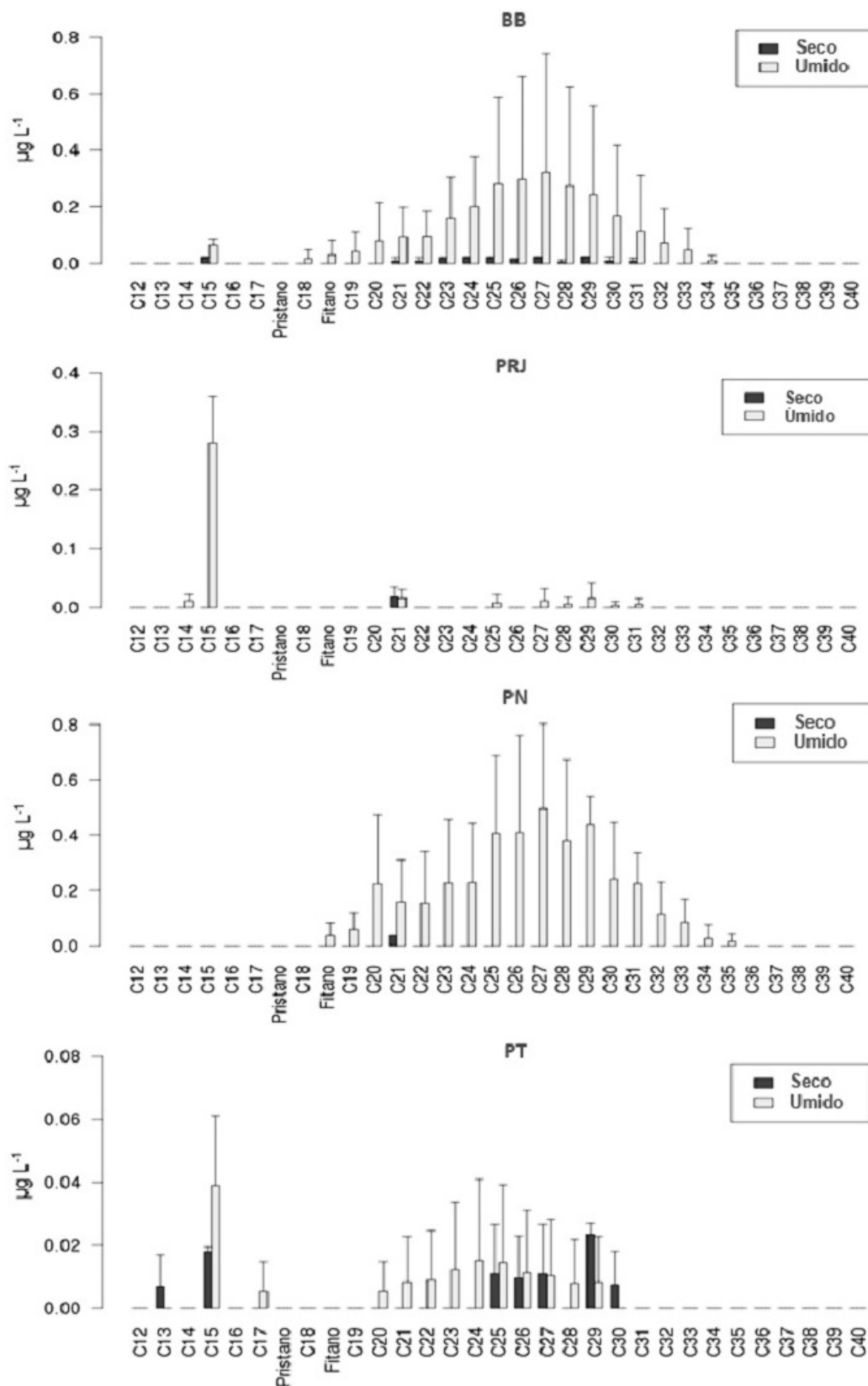


Figura 12 - Perfil dos n-alcanos em cada estação nos períodos de amostragem.

Razões diagnósticas

De acordo com o índice Preferencial de Carbono (IPC) (CLARK e BLUMER, 1967), que calcula o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às pares, as amostras de água, em sua maioria, apresentam características de fontes petrogênicas ($IPC=1$). Apenas uma das replicatas do Porto de Niterói (PN) e as amostras do Porto do RJ (PRJ) mostraram a predominância de compostos de origem biogênica ($4 > IPC < 7$), derivados de ceras de plantas terrestres. Em PRJ, também houve contribuição de compostos de origem marinha.

A relação entre a mistura complexa não resolvida e os hidrocarbonetos resolvidos (MCNR/R) representa um bom indicativo de fonte, os quais abaixo de 4 representa material petrogênico degradado e acima de 4, origem petrogênica (contaminação crônica por petróleo) (KILLOPS e AL-JUBOORI, 1990). Durante o período úmido, as estações do PN, BB e Marina da Glória (MG) apresentaram maior tendência de origem petrogênica, enquanto a estação PT sugere maior influência de material petrogênico degradado.

Conclusão

Os valores de HPAs encontrados em água estão abaixo do observado na literatura reportada para a Baía de Guanabara e para outros estuários poluídos do mundo, bem como abaixo dos valores permitidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005. Os níveis de hidrocarbonetos determinados nas amostras de tecidos de peixes foram concordantes com os determinados na água e se apresentaram num patamar de áreas de baixo impacto antropogênico, fato provavelmente relacionado à capacidade de detoxificação desses vertebrados.

Não houve correlação entre concentrações de HPAs determinadas na água e na biota. Isto pode ser explicado, possivelmente, pela mobilidade dos peixes, não podendo estabelecer relação direta. As razões diagnósticas para ambas as matrizes (água e biota) indicaram uma mistura de fonte (aportes petrogênico e pirolítico), corroborando com as áreas de coleta deste estudo que estão sujeitas a influência do tráfego de embarcações, aumentando a quantidade de óleo derramado. O que pode ter possivelmente colaborado com a

apresentação de mistura de fontes é o intenso aporte de matéria orgânica, proveniente de efluentes domésticos, além da grande influência de emissões veiculares.

Novas amostragens serão realizadas a fim de obter uma melhor caracterização da área e a compreensão dos padrões de distribuição dos HPAs em ambientes estuarinos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio concedido do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e ao Departamento de Química da PUC-Rio.

Referências

ABRAJANO JR., T. A.; YAN, B.; O'MALLEY, V. High molecular weight petrogenic and pyrogenic hydrocarbons in aquatic environments. in: HOLLAND, H.; TUREKIAN, K. (eds) **Treatise on Geochemistry**. 2a. ed. v.11. Oxford: Elsevier Science Ltda, 2014, p. 481-509.

BAIRD, C.; CANN, M. Other toxic organic compounds of environmental concern. in: BAIRD, C.; CANN, M. (orgs) **Environmental Chemistry**. 5a. ed., New York: W.H. Freeman and Company, 2012, p. 663-694.

BATISTA, D.; TELLINI, K.; NUDI, A. H.; MASSONE, T. P.; SCOFIELD, A. L.; WAGENER, A. L. R. Marine sponges as bioindicators of oil and combustion derived PAH in coastal waters. **Marine Environmental Research**, v. 92, p. 234-243, 2013.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; SORBE, J. C.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 12, p. 951-960, 1998.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v.16, n. 2, p.145-161, 1993.

BUCHMAN, M. F. **NOAA Screening Quick Reference Tables** NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 34p, 2008.

CHRISTENSEN, J. H.; TOMASI, G.; SCOFIELD, A. L.; MENICONI, M. F. G. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3290-3297, 2010.

CLARK, R. C.; BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, v.12, n.1, p. 79-87, 1967.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente Nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências."- Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU: 18/03/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>, acesso em Jun 2013.

DHANANJAYAN, V.; MURALIDHARAN, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in various species of fishes from Mumbai harbour, India, and their dietary intake concentration to human. **International Journal of Oceanography**, 2012, doi:10.1155/2012/645178.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J.; RAPHAEL, R. A.; GONZALEZ, A. G. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. **Nature**, v.93, p.739-742, 1962.

EPA Method 3510C - **Separatory funnel liquid-liquid extraction**. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Environmental Protection Agency, 8p.1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3510c-separatory-funnel-liquid-liquid-extraction>>, acesso em Mar 2012.

EPA Method 3540C - **Soxhlet extraction**. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. Environmental Protection Agency, 8p.1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3540c-soxhlet-extraction>>, acesso em Mar 2012.

EPA Method 8015B – **Nonhalogenated organics using GC/FID**. Laboratory manual. Environmental Protection Agency, 6p. 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/validated-test-method-8015d-nonhalogenated-organics-using-gas-chromatographyflame>>, acesso em Mar 2012.

EPA Method 8270D - **Gas chromatography/mass spectrometry for semi volatile organics capillary column technique**. Laboratory manual. Environmental Protection Agency, 62p. 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-8270d-sw-846-semivolatile-organic-compounds-gas>>, acesso em Mar 2012.

GUIGUE, C.; TEDETTI, M.; FERRETTO, N.; GARCIA, N.; MÉJANELLE, L.; GOUTX, M. Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the northwestern Mediterranean Sea: results from 1 year intensive sampling. **Science of the Total Environment**, v. 466, p. 650-662, 2014.

HELLOU, J.; MACKAY, D.; FOWLER, B. Bioconcentration of polycyclic aromatic compounds from sediments to muscle of finfish. **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 2555-2560, 1995.

HELLOU, J.; WARREN, W. G. Polycyclic aromatic compounds and saturated hydrocarbons in tissues of flatfish: Insight on environmental exposure. **Marine Environmental Research**, v. 43, p. 11-25, 1997.

IRWIN, R. J.; VAN MOUWERIK, M.; STEVENS, L.; SEESE M. D.; BASHAM, W.;
Environmental Contaminants Encyclopedia, National Park Service, Water
Resources Divisions: Colorado, 45p., 1997.

JIMENEZ, B.D.; CIRMO, C.R.; MCCARTHY, J.F. Uptake, elimination and metabolism
of benzo[a]pyrene in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). **Aquatic Toxicology**, v.
10, p. 41-57, 1987.

KAYAL, S.; CONNELL, D. W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in biota from the
Brisbane river estuary, Australia. *Coastal Shelf Science*, v. 40, p. 475-493, 1995.

KILLOPS, S. D.; AL-JUBOORI, M. A. H. A. Characterization of the unresolved complex
mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum. **Organic
Geochemistry**, v. 15, n. 2, p. 147-160, 1990.

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

MARQUES-JUNIOR, A. N.; DE MORAES, R. B. C.; MAURAT, M. C. Poluição Marinha
in: PEREIRA, R.; SOARES-GOMES, A. (eds.) **Biologia Marinha**. 2a. ed. Rio de
Janeiro: Interciência, 2009, p. 505-528.

MAYR, L.M. **Avaliação ambiental da Baía de Guanabara com o suporte do
geoprocessamento**. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

MEADOR, J. P.; STEIN, J.E.; REICHERT, W. L.; VARANASI, U. Bioaccumulation of
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. **Reviews of Environmental
Contamination and Toxicology**, v. 143, p. 79-165, 1995.

MENICONI, F. G. M.; SANTOS, A. F.; SALMITO, T. M. C.; ROMÃO, C. M.; MOREIRA,
I. M. N. S.; SCOFIELD, A. L.; AZEVEDO, L. A. C.; MACHADO, G. A. W. C. Fisheries
safety monitoring in the Guanabara Bay, Brazil following a marine fuel oil spill. **Anais
do 17th International Oil Spill Conference**, Tampa, Estados Unidos, p. 951-957,
2001.

MENICONI, F. G.; GABARDO, I. T.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M.; DA
SILVA, G. C.; MASSONE, C. G. Brazilian oil spills chemical characterization- case
studies. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 303-321, 2002.

MORAES, R. B. C. Estudos sobre Poluição Marinha: Importância e Perspectivas. In:
MORAES, R. B. C.; CRAPEZ, M. A. C.; PFEIFFER, W. C.; FARINA, M.; BAINY, A. C.
D.; TEIXEIRA, V. L. (orgs). **Efeitos de Poluentes em Organismos Marinhos**. 1a. ed.
São Paulo: Arte & Ciência Villipress, p. 9-12, 2001.

NEFF, J. M.; BURNS, W. A. Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbon
concentrations in the water column based on tissue residues in mussels and salmon:
an equilibrium partitioning approach. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.
15, p. 2220-2254, 1996.

NEFF, J.M. **Bioaccumulation in marine organisms** – Effect of contaminants from oil
well produced water. Oxford: Elsevier Science Ltda, 2002.

NUDI, A. H.; WAGENER, A. L. R.; FRANCIONI, E.; SCOFIELD, A. L.; SETTE, C. B.; VEIGA, A. Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. **Environment International**, v. 33, p. 315-327, 2007.

OROS, D. R.; ROSS, J. R.; SPIES, R. B.; MUMLEY, T. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary. **Environmental Research**, v. 105, n.1, p. 101-118, 2007.

PEDRETE, T. A. **Determinação de metabólitos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em bÍlis de peixes da Baía de Guanabara- RJ**. Monografia, Universidade Santa Úrsula, Rio de Janeiro, 100p., 2010.

SZPILMAN, M. **Peixes Marinhos do Brasil: Guia Prático de Identificação**. Rio de Janeiro: Mauad Editora Ltda., 2000.

UE – União Européia. **Commission Regulation (EC) nº 1881/2006 - setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs**. 26p. Disponível em: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2006R1881:20100701:EN:PDF>>, acesso em Jun 2014.

UFRJ; UERJ; PUC; UFF; PETROBRAS. **Caracterização preliminar do impacto do vazamento acidental de óleo ocorrido em 18/01/2000 na Baía de Guanabara**. Relatório final, 51p., 2000.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Human Health Evaluation Manual (HHEM) (Part A, Baseline Risk Assessment)**. Interim Final – v.1, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, EPA/540/1-89/002. NTIS PB90-15558, 1989.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. 2, p. 57-149, 2003.

VARANASI, U.; STEIN, J. E.; NISHIMOTO, M. Biotransformation and Disposition of PAH in Fish. in: VARANASI, U. (ed) **Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment**. Boca Raton: CRC Press: Boca Raton, 1989.

VARANASI, U.; BROWN, D. W.; HOM, T.; BURROWS, D. G.; SLOAN, C. A.; FIELD, L. J.; STEIN, J. E.; TILBURY, K. L.; MCCAIN, B. B.; CHAN, S. L. **Supplemental information concerning a survey of Alaskan subsistence fish, marine mammal, and invertebrate samples collected 1989-91 for exposure to oil spilled from the Exxon Valdez**. U.S. Dep. Commer., NOAA Tech. Memo. NMFS-NWFSC-13, v.2, 173 p., 1993.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**, v. 112, p. 203-219, 1992.

WAGENER, A. L. R.; MENICONI, M. F. G.; HAMACHER, C.; FARIAS, C. O.; SILVA, G. C.; GABARDO, I. T.; SCOFIELD, A. L. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 284-194, 2012.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 369-411, 1999.

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

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

ZHOU, J. L.; HONG, H.; ZHANG, Z.; MASKAOUI, K.; CHEN, W. Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. **Water Research**, v. 34, p. 2132-2150, 2000.