



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

**MARIANA SANTOS FIGUEIREDO DE FREITAS**

**HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO EM UM MANGUEZAL IMPACTADO PELO  
DERRAMAMENTO DE ÓLEO (2019/2020) NO LITORAL DO ESTADO DA BAHIA**

**SALVADOR  
2023**

**MARIANA SANTOS FIGUEIREDO DE FREITAS**

**HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO EM UM MANGUEZAL IMPACTADO PELO  
DERRAMAMENTO DE ÓLEO (2019/2020) NO LITORAL DO ESTADO DA BAHIA**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Profa. Dra. Tatiane  
Combi

SALVADOR

2023

Para que a Mariana do futuro navegue pelo mundo.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe científica, luz dos meus dias, anjo da minha vida, Tatiane Combi, os meus maiores agradecimentos! Ter Tati como orientadora durante toda a minha jornada científica na UFBA foi uma das melhores coisas da minha trajetória no curso. Tati acreditou muito em mim, me incentivou e me ajudou a crescer como projeto de cientista e na minha vida pessoal. Ela deu conselhos, apoio, abraços, carinho, amor, mas também foi rígida e exigiu muito de mim para que eu pudesse ir além do meu potencial e fazer coisas que não achei que conseguiria. Tati, você estará para sempre no meu coração e agradeço ao universo por poder ter você como minha primeira guia na carreira.

Ao meu irmão, a minha pessoa preferida no mundo, o meu amorzinho, obrigada por me fazer rir, por me fazer companhia, por demonstrar seu amor por mim (mesmo quando você é insuportável) e por não me deixar sozinha. Aos meus pais e aos meus avós, obrigada pela vida e obrigada pelo apoio a minha ideia “louca” de me tornar oceanógrafa. A Marizinha que amava ficar na praia até os siris surgirem das tocas de noite, agradece o apoio, o carinho e o amor. Mesmo parecendo uma ideia doida ter uma profissão totalmente diferente do comum, aqui estou eu deixando vocês orgulhosos e trilhando um caminho para aumentar ainda mais o motivo de orgulho! Tia Lu, Titi e Tia Rose, agradeço demais pelo amor, pelas caronas, por custear meu tratamento, por ouvir minhas reclamações, acalmar meus choros e crises e pelas conversas sinceras, sempre demonstrando acreditar em mim, mesmo quando eu queria desistir de tudo.

Aos professores do curso por todos os ensinamentos e exemplos, meu muito obrigado. Especialmente para Ana Cecília, Vanessa e Arthur, vocês sempre foram ótimos exemplos profissionais, demonstraram apoio e confiança, e fizeram o possível para que eu obtivesse sucesso dentro da Universidade e também fora dela. A preocupação sincera, não só como estudante, mas também como ser humano, que tiveram por mim, foi essencial para me manter no curso e me incentivar a seguir a carreira científica.

Andressa, minha dupla da faculdade, que riu até a barriga doer e também chorou (e não foi pouco) comigo, obrigada por nunca me deixar desistir! Nós nos prometemos que iríamos nos formar juntas e aqui estamos! Mal posso esperar pelas nossas fotos de formatura! Aos meus irmãos mais velhos, Basílio e Tamires, obrigada por aturar meus surtos, por me guiar dentro do laboratório, por acreditarem que eu

poderia fazer análises, escrever artigos e resumos, por ouvirem música comigo e cuidarem tão bem de mim. Arthur, Yasmin e Rafa, obrigada pela companhia no laboratório (sentindo o cheiro delicioso das amostras de biota), pelas risadas, pelas conversas sérias, pela preocupação, pelos rolês, pelas fofocas e músicas estranhas.

Ao PRH36/ANP obrigada por financiar minha bolsa de pesquisa para realizar este trabalho durante os últimos 2 anos. Agradeço demais pelas oportunidades de ir para congressos e eventos, de publicar artigos científicos e de entrar em contato com diversas pessoas da área de petróleo e de diferentes lugares do país. Além de proporcionar encontros e amizades incríveis dentro do programa (Dan e Niqs, amo vocês). Este projeto foi desenvolvido com recursos do Programa CAPES Entre-Mares (88881.469705/2019-0) e INCT AmbTropic (GT 4.0 Derrames de óleo) (CNPq 465634/2014-1).

## RESUMO

Entre agosto de 2019 e janeiro de 2020 o litoral brasileiro foi cenário de um dos maiores derrames de óleo já ocorridos na América do Sul, no qual cerca de 5.000 toneladas de petróleo atingiram mais de 1.000 localidades. A preocupação ambiental relacionada a esse tipo de evento de contaminação por petróleo é decorrente principalmente dos efeitos tóxicos e carcinogênicos associados aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são um dos constituintes do óleo cru. O presente estudo tem como objetivo avaliar as concentrações de HPAs nos sedimentos superficiais e na biota associada ao manguezal localizado na foz do rio Jequitinhonha (Belmonte - BA). Foram analisadas amostras de 3 períodos de coleta (outubro de 2020, fevereiro e setembro de 2021) para sedimento e 2 períodos de coleta (outubro de 2020 e fevereiro de 2021) para as amostras de biota (*Mugil spp.*, *Ucides cordatus*, *Mytella guayanenses*, *Crassostrea rhizophorea* e *Anomalocardia flexuosa*). Os sedimentos foram extraídos através de ultrassom e a biota através do método ASE (*Accelerated Solvent Extraction*). Os extratos foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massa. As concentrações dos  $\Sigma 16$ HPAs variaram de 125,61 a 337,78 ng g<sup>-1</sup> no sedimento e de 31,21 ng g<sup>-1</sup> a 517,51 ng g<sup>-1</sup> e na biota. As concentrações de HPAs nos sedimentos aumentaram ao longo do tempo, porém as concentrações de biota diminuíram entre os dois períodos de coleta. Quando comparados a valores de referência, as concentrações nos sedimentos foram menores que os valores limites estabelecidos. Dentre as amostras de biota, os bivalves apresentaram as maiores concentrações, seguidos do *Ucides cordatus* e *Mugil spp.* Um estudo de risco associado ao consumo de bivalves foi realizado, indicando risco médio a alto de possível desenvolvimento de câncer. Neste trabalho foi possível avaliar e monitorar os níveis de HPAs ao longo do tempo, e determinar suas fontes nas matrizes analisadas, além de verificar seus níveis de risco ecológico e humano; contribuindo para o monitoramento de manguezais atingidos pelo derramamento de óleo no Brasil.

**Palavras-chave:** hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; derramamento de óleo; risco ecológico.

## ABSTRACT

Between August 2019 and January 2020, the Brazilian coast was the scene of one of the largest oil spills recorded in South America, with approximately 5,000 tons of oil reaching over 1,000 locations. Environmental concern related to this type of oil contamination event is mainly due to the toxic and carcinogenic effects associated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are major constituents of crude oil. The present study aims to evaluate the concentrations of PAHs in surface sediments and biota associated with the mangrove located at the mouth of the Jequitinhonha River (Belmonte - BA). Samples from 3 collection periods (October 2020, February, and September 2021) were analyzed for sediment, and 2 collection periods (October 2020 and February 2021) for biota samples (*Mugil spp.*, *Ucides cordatus*, *Mytella guayanenses*, *Crassostrea rhizophorea*, and *Anomalocardia flexuosa*). Sediments were analyzed using ultrasound, and biota samples were analyzed using Accelerated Solvent Extraction (ASE) method, and the extracts were injected into a gas chromatograph coupled with a mass detector (GC/MS). The concentrations of  $\Sigma 16$ PAHs ranged from 125.61 to 337.78 ng g<sup>-1</sup> in sediment and from 31.21 ng g<sup>-1</sup> to 517.51 ng g<sup>-1</sup> in biota. The concentrations of PAHs in sediments increased over time, while the concentrations in biota decreased between the two collection periods. Among the biota samples, bivalves showed the highest concentrations, followed by crabs and mullets, and compared to reference values and other studies, the concentrations were similar or lower. A risk assessment associated with the consumption of bivalves was conducted and indicated a medium to high risk of potential cancer development. This study was able to evaluate and monitor the levels of PAHs over time, determine their sources in the analyzed matrices, as well as assess their ecological and human risk levels, contributing to the monitoring of mangroves affected by oil spills in Brazil.

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbons; oil spill; ecological risk.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.2 JUSTIFICATIVA.....	14
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>16</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	16
3.2 COLETAS E PREPARO DE AMOSTRA.....	17
3.3 ANÁLISE DE SEDIMENTOS.....	17
3.4 ANÁLISE DA BIOTA.....	18
3.5 CONTROLE DE QUALIDADE.....	19
3.5.1 Sedimentos.....	20
3.5.2 Biota.....	22
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>23</b>
4.1 SEDIMENTO.....	23
4.2 BIOTA.....	26
<b>5. DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
5.1 SEDIMENTOS.....	29
5.1.1 Comparação com derrames de óleo em outros locais.....	30
5.1.2 Comparação com locais cronicamente impactados.....	31
5.1.3 Comparação com valores de referência.....	32
5.2 BIOTA.....	34
5.2.1 Fontes de HPAs.....	34
5.2.2 Peixes.....	34
5.2.3 Caranguejos.....	35
5.2.4 Bivalves.....	35
5.2.5 Riscos associados.....	37
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>42</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>43</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – 16 HPAS prioritários.....	12
Figura 2 – Mapa da área de estudo.....	17
Figura 3 – Manguezal do rio Jequitinhonha.....	18
Figura 4 – Montagem da célula de extração.....	20
Figura 5 - Concentração média dos 16 HPAs prioritários nas amostras de sedimento.....	27
Figura 6 – Concentração média de $\sum$ 16 HPAs em sedimentos.....	28
Figura 7 - Gráfico representando o somatório de HPAs nas amostras de biota.....	30
Figura 8 - Fator de bioacumulação nas amostras de biota de outubro de 2020.....	42
Figura 9 - Fator de bioacumulação nas amostras de biota de fevereiro de 2021.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Recuperação de HPAs nas amostras de sedimento fortificado.....	21
Tabela 2 – Recuperação de HPAs nas amostras de biota fortificadas.....	24
Tabela 3 - Granulometria das amostras de sedimento e concentração de HPAs.....	26
Tabela 4 – Comparação entre valores de referência para razões diagnósticas de HPAs e valores obtidos para as amostras de sedimento.....	28
Tabela 5 – Valores de HPAs obtidos para as amostras de músculo e fígado tainha e amostras de caranguejo.....	29
Tabela 6 – Valores de HPAs obtidos para as amostras de sururu, berbigão e ostra.....	31
Tabela 7 - Comparação entre valores de referência para as razões diagnósticas e valores obtidos para as amostras de bivalves.....	32
Tabela 8 - Comparação entre valores de referência e os valores encontradas nas amostras de sedimento.....	37
Tabela 9 - Comparação entre os valores limites para HPAs em biota e valores obtidos nas amostras de bivalves.....	44

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das principais matrizes energéticas utilizadas ao redor do mundo desde a década de 1910, quando começou a ser usado em larga escala durante a primeira guerra mundial (1914-1918) (RONCHI et al., 2015). Ele pode ser utilizado, por exemplo, como combustível automotivo e para geração de energia em usinas termoelétricas. Além disso, o petróleo também é matéria prima para fabricação de produtos cotidianos como medicamentos, roupas, plásticos, entre outros (CLIFTON, 2014). Portanto, seu uso é indispensável para o funcionamento da sociedade atual.

Apesar de ser indispensável, o petróleo também pode representar uma fonte de contaminação para o meio ambiente (NAIDU et al., 2021), podendo causar impactos negativos na biota e na saúde humana (NRIAGU, 2019; VIÑAS et al., 2009). Isso ocorre, tanto em cenários de contaminação crônica, como em vazamentos de pequena escala durante operações de exploração e transporte, quanto em eventos de introdução aguda de petróleo no ambiente, como grandes derrames de óleo. Após um derrame de óleo em ambiente marinho, os impactos imediatos mais evidentes estão associados ao surgimento de organismos oleados e/ou mortos, principalmente aves marinhas, tartarugas, peixes e mamíferos. Nessas circunstâncias, os animais sofrem asfixia como consequência direta do recobrimento por óleo, uma vez que a consistência do óleo pode restringir sua capacidade de locomoção ou causar obstrução em seu sistema respiratório. Nos organismos a presença de óleo também pode gerar efeitos tóxicos como alterações nas brânquias e no DNA (BOULAIS et al., 2018; PÉREZ-CADAHÍA et al., 2004), e diminuição das taxas de reprodução e crescimento (VIGNIER et al., 2015). Além dos efeitos ecológicos e para a saúde humana, quando ocorrem grandes derrames de óleo, efeitos sociais e econômicos também podem ser observados (GARZA-GIL; SURÍS-REGUEIRO; VARELA-LAFUENTE, 2006; ROHAL et al., 2020). Como exemplo, após um acidente com óleo que ocorreu na costa da Espanha em 2002, onde 77.000 toneladas de óleo foram derramadas, algumas áreas de pesca foram interditadas (FADIGAS, 2010) e houve a necessidade de mudar os locais de pesca (ABAD; BELLIDO; PUNZÓN, 2010), gerando um prejuízo econômico estimado em 65 milhões de euros (GARZA-GIL; SURÍS-REGUEIRO; VARELA-LAFUENTE, 2006).

Apesar dos efeitos imediatos relacionados à presença de óleo, a principal preocupação ambiental está associada a efeitos a médio e longo prazo associados à composição química do petróleo. O petróleo é constituído por diferentes grupos de hidrocarbonetos, principalmente os *n*-alcanos, além de compostos inorgânicos, como o níquel e o vanádio (MORENO et al., 2011; SANTOS-ECHEANDÍA; PREGO; COBELO-GARCÍA, 2008). Dentre os hidrocarbonetos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma fração importante do petróleo, sendo amplamente utilizados no monitoramento de possíveis cenários de contaminação por óleo. Isso se dá devido ao seu potencial tóxico para os humanos e os outros organismos, incluindo potencial carcinogênico e de disrupção endócrina (LAFFON et al., 2013; MALLAH et al., 2022). Pensando nisso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classificou 16 HPAs como prioritários em análises ambientais, sendo estes: naftaleno (NAF), acenafteno (ACF), acenaftileno (ACL), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[*a*]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo[*b*]fluoranteno (BbF), benzo[*k*]fluoranteno (BkF), benzo[*a*]pireno (BaP), dibenzo[*a,h*]antraceno (DahA), benzo[*g,h,i*]perileno (BghiP) e indeno[1,2,3,cd]pireno (IND). As estruturas químicas destes compostos são apresentadas na Figura 1.

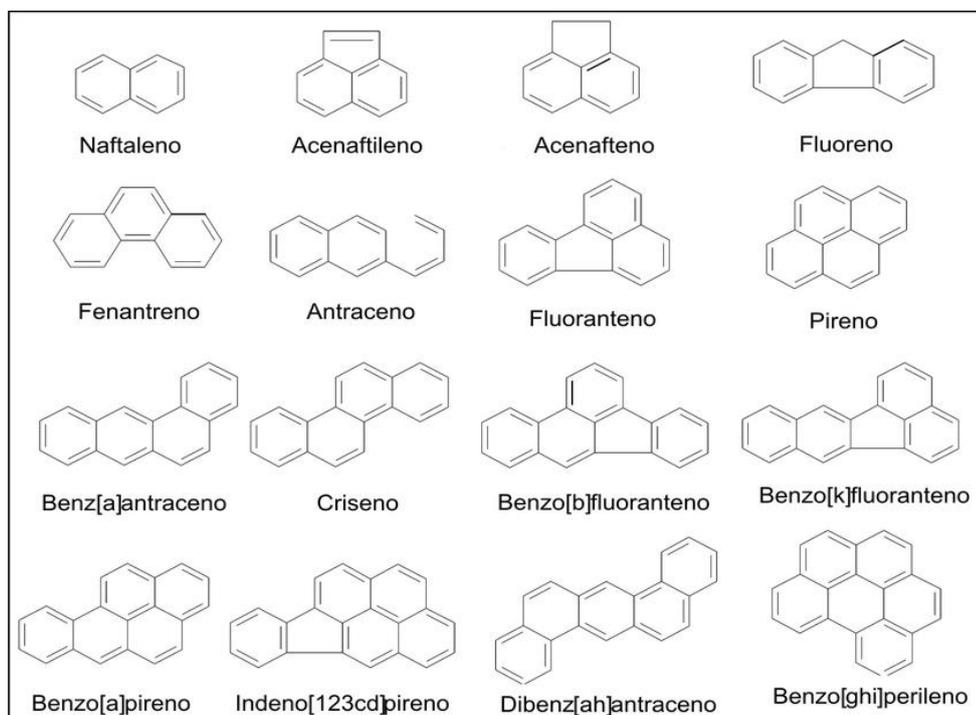


Figura 1: 16 HPAs prioritários e suas fórmulas químicas. (MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007)

Em geral, os maiores impactos durante acidentes envolvendo derrame de óleo são observados em zonas costeiras (RENEGAR et al., 2022). Essas regiões estão sujeitas a pressões negativas de diferentes formas, como aumento populacional, visto que cerca de 40% da população mundial habita em regiões que localizam-se em até 100 km de distância destas áreas (UNITED NATIONS, 2017). Além disso, cerca de 17% de fonte proteica para todo o mundo (podendo chegar a 50% em países subdesenvolvidos) provém de regiões costeiras, sendo, portanto, consideradas áreas importantes em termos de produção alimentar (FAO, 2022; UNITED NATIONS, 2017). Estima-se que aproximadamente 775 milhões de pessoas (10% da população mundial) necessitam de ecossistemas presentes nas zonas costeiras - como manguezais, recifes de corais e estuários - para sua renda e subsistência (AFONSO et al., 2022; SELIG et al., 2019). Estes ecossistemas abrigam boa parte da vida nos oceanos (DIOP; SCHEREN, 2016) e são essenciais para a sua manutenção, funcionando como habitats, zonas de reprodução e berçários naturais para inúmeras espécies aquáticas (MAFAZIYA NIJAMDEEN et al., 2023; OWUOR et al., 2019).

Os manguezais são ecossistemas que ocorrem na zona tropical/subtropical, compreendendo-se aproximadamente entre 25° N à 25° S de latitude (WANG; GU, 2021). Estes ecossistemas são caracterizados por uma baixa hidrodinâmica e predominância de sedimentos finos (silte e argila) (ROBIN; MARCHAND, 2022), os quais têm maior capacidade de retenção dos contaminantes quando comparados a sedimentos médios e grossos (POLETO et al., 2009). Na costa brasileira, eles ocupam uma extensão de aproximadamente 14.000 km<sup>2</sup>, colocando o Brasil como terceiro país em extensão de manguezais no mundo (Fao, 2007). Apenas no estado da Bahia, estima-se uma área de manguezais de aproximadamente 100.000 hectares distribuídos ao longo de uma linha de costa de 1.100 km (PAIXÃO et al., 2011). Os manguezais são importantes para a manutenção de diversos serviços ecossistêmicos como proteção da linha de costa, alimentação e manutenção da biodiversidade, ciclagem de matéria orgânica, berçário de diversas espécies, entre outros (ZAMBONI et al., 2022). Devido a isto, muitas comunidades tradicionais dependem dos manguezais, especialmente comunidades pesqueiras e marisqueiras, que retiram peixes, caranguejos, camarões e outros animais para seu sustento (MAFAZIYA NIJAMDEEN et al., 2023).

Recentemente, diversas comunidades tradicionais localizadas, principalmente, da região nordeste do Brasil foram atingidas pelo mais extenso acidente envolvendo

derramamento de óleo já registrado em oceanos tropicais (CÂMARA, et al., 2021; CRAVEIRO et al., 2021). Em agosto de 2019, manchas de óleo começaram a aparecer na costa da região nordeste do país, onde mais de 5.000 toneladas de óleo foram retiradas das praias, e mais de 1.000 localidades foram impactadas (IBAMA, 2020). A chegada de manchas de óleo na costa foi registrada por meses, após o aporte inicial, sendo uma fonte de contaminação recorrente, principalmente entre agosto e dezembro de 2019 (SOARES et al., 2021). Os efeitos apareceram rapidamente, como mudanças na estrutura ecológica da fauna macrobentônica com diminuição da presença de alguns organismos e aparecimento de organismos oportunistas (CRAVEIRO et al., 2021; GUSMAO et al., 2021); impactos econômicos para comunidades pesqueiras, que diminuíram as vendas de pescado, gerando insegurança econômica e alimentar (CÂMARA et al., 2021; DE OLIVEIRA ESTEVO et al., 2021); e problemas de saúde por exposição direta e/ou indireta ao óleo, como problemas de pele e diarreia (DE OLIVEIRA ESTEVO et al., 2021).

Quando derrames de petróleo ocorrem, é necessário que haja um monitoramento dos ambientes impactados, incluindo as partes bióticas e abióticas. Dentre as matrizes mais utilizadas para o monitoramento de impactos relacionados a derrames de petróleo estão os sedimentos, pois os HPAs são hidrofóbicos (BOJES; POPE, 2007) e possuem um alto coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow} > 4$ ) (PENG et al. 2017) o que faz com que esses compostos se acumulem preferencialmente nos sedimentos e não permanecer no meio aquoso.

Matrizes bióticas também têm sido amplamente usadas na avaliação de áreas contaminadas por HPAs IA). Organismos como ostras e mexilhões são comumente utilizados para monitoramento ambiental devido ao seu grande potencial filtrador da água e ao seu baixo metabolismo, que tornam esses organismos mais propensos a acumular contaminantes (LI et al., 2012). Além disso, para análise de riscos associados ao consumo de pescado, espécies comerciais e/ou que geralmente são consumidas pelas comunidades locais podem ser avaliadas (ONYEGEME-OKERENTA; WEST; CHUKU, 2022; VIÑAS et al., 2009). Dentre estas espécies, foram escolhidos caranguejos, pois estão em contato com o sedimento lamoso do manguezal devido ao seu hábito de criar tocas no sedimento (NUDI et al., 2007); e peixes que são amplamente consumidos na região. Além dos bivalves, os quais estão em contato direto com o sedimento e com o material particulado em suspensão, sendo

excelentes bioindicadores para avaliar riscos ambientais e à saúde humana (NARCHI, 1972; NISHIDA; LEONEL, 1995; NISHIDA; NORDI; DA NÓBREGA ALVES, 2006).

Este trabalho pretende verificar os níveis e as fontes de HPAs no sedimento e na biota (tainha - *Mugil spp.*, caranguejo - *Ucides cordatus*, sururu - *Mytella guayanenses*, ostra - *Crassostrea rhizophorae* e berbigão - *Anomalocardia flexuosa*) de um manguezal atingido pelo derrame de óleo de 2019-2020 (estuário do rio Jequitinhonha, extremo sul da Bahia) para compreender os impactos do derrame de óleo na região.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Os resultados desse trabalho ajudarão a comunidade científica a entender as consequências do desastre ambiental ocorrido entre 2019 e 2020 na costa brasileira e a nortear tomadas de decisão para mitigar os impactos causados por este. Ele gera frutos para o PRH 36/ANP, pois mostra que seu investimento em meus estudos na área de petróleo está sendo recompensado e sendo fundamental para a minha formação como cientista. Além disto, os resultados presentes também ajudarão na compreensão e dimensão dos impactos na Reserva Extrativista de Canavieiras e em tomadas de decisão relativas à saúde dos habitantes de Belmonte, sendo base para um possível monitoramento de contaminantes nesta comunidade, que foi impactada pelo derrame de petróleo que ocorreu no final de 2019.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar e caracterizar os sedimentos superficiais e organismos de diferentes nichos ecológicos presentes em um manguezal afetado pelo derramamento do óleo (Rio Jequitinhonha – BA) quanto à presença e concentração de hidrocarbonetos do petróleo.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Caracterizar os níveis e as fontes de hidrocarbonetos nos sedimentos analisados;
- b) Avaliar os níveis de HPAs em organismos de diferentes nichos ecológicos;
- c) Avaliar a qualidade dos organismos analisados para consumo humano;
- d) Acompanhar a variação dos níveis de hidrocarbonetos nas matrizes analisadas em momentos distintos (12 e 18 meses após o derrame para biota e 12, 18 e 24 meses para após o derrame para o sedimento);
- e) Avaliar se as concentrações analisadas representam riscos ecológicos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no sul do estado da Bahia, em uma região estuarina na foz do Rio Jequitinhonha. Possui clima tropical úmido, com regime de chuvas bem distribuído e altas temperaturas durante todo o ano, com média de 24 °C (CPRM, 2005). Por ser uma região de estuário, há variação na hidrodinâmica, com predominância fluvial e de ondas, gerando na região uma variação no tipo de sedimentos encontrados, que vão de areia média à lama (SILVA et al., 2021).

O local de coleta (Figura 2) escolhido foi a foz do rio Jequitinhonha, onde se encontra uma região estuarina cercada por florestas de mangue. Além disso, outros fatores foram levados em consideração para escolha das áreas: (1) presença e quantidade de óleo registrada no local; (2) proximidade de comunidades pesqueiras e/ou marisqueiras; (3) proximidade dos locais habituais de pesca, mariscagem e lazer.

Em uma das margens do rio está a comunidade de Belmonte formada por cerca de 23.000 habitantes (IBGE). Este, em parte, são pescadores e marisqueiras que dependem diretamente desses recursos para sua subsistência e sustento. Essa comunidade localiza-se dentro da Reserva Extrativista (RESEX) de Canavieiras que, de acordo com a Lei 9.9885/2000, é um tipo de reserva ambiental na qual há a possibilidade de retirada de recursos de forma controlada e dentro das necessidades de uma comunidade tradicional.

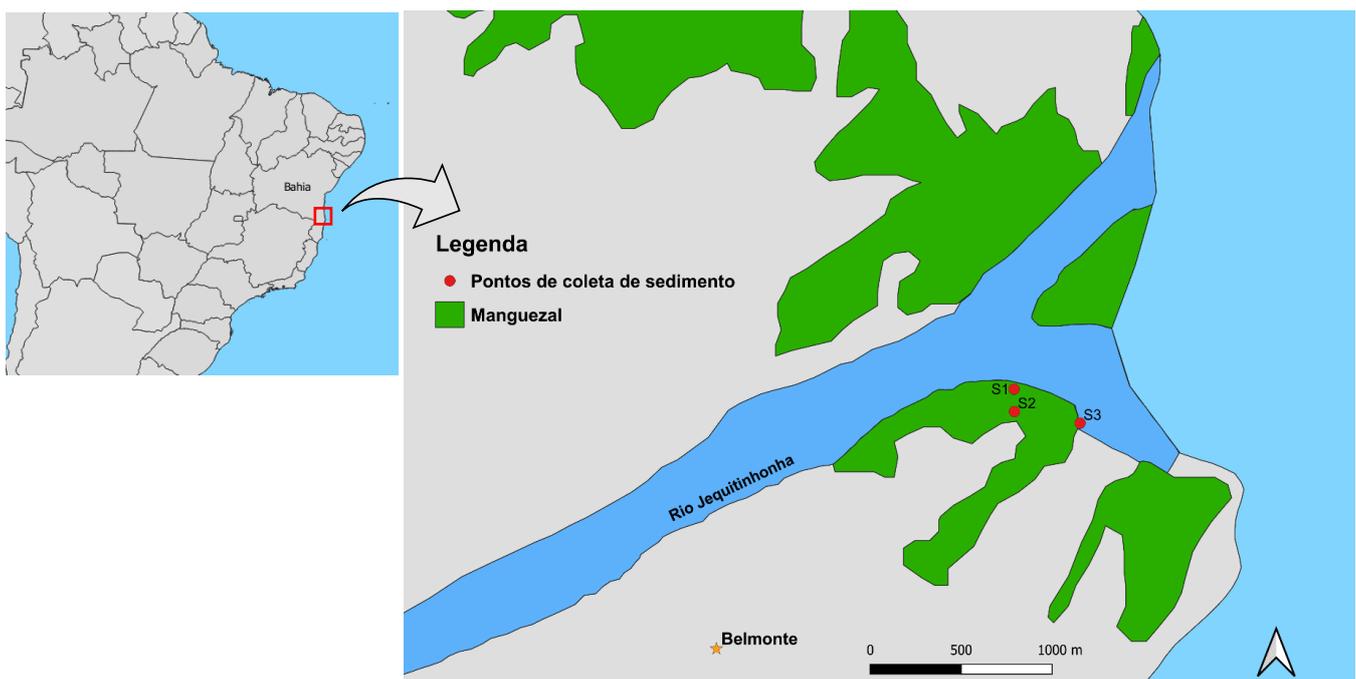


Figura 2: Mapa mostrando os pontos de coleta de sedimento superficial na foz do rio Jequitinhonha.

### 3.2 COLETAS E PREPARO DE AMOSTRA

As amostras de sedimento superficial foram coletadas em 3 períodos de coleta: outubro de 2020 (1º período), fevereiro de 2021 (2º período) e setembro de 2021 (3º período). As coletas foram feitas com a utilização de uma colher de inox e colocadas em embalagens de alumínio previamente calcinadas a 450 °C por 4 h, para evitar possível contaminação. Após chegada no laboratório, as amostras foram congeladas, liofilizadas, maceradas e mantidas em potes de vidro calcinados até as análises. As coletas dos organismos (Figura 3) foram realizadas em 2 períodos, outubro de 2020 (1º período) e fevereiro de 2021 (2º período), próximas aos locais de coleta de sedimentos. Caranguejos (*Ucides cordatus*), sururus (*Mytella guyanenses*), ostras (*Crassostrea rhizophorea*) e berbigão (*Anomalocardia flexuosa*) foram coletados manualmente. Os espécimes de tainhas (*Mugil spp.*) foram coletadas usando tarrafas. Após a chegada no laboratório, tainhas e caranguejos foram abertos para separação de amostras de músculo e fígado para as tainhas, e músculo e hepatopâncreas para os caranguejos, enquanto os bivalves tiveram suas conchas abertas e a retirada dos tecidos moles. Após a separação e congelamento, as amostras foram liofilizadas, maceradas e armazenadas em potes de vidro calcinados.



Figura 3: A) e C) manguezal do Rio Jequitinhonha; B) ostras coletadas em Belmonte; D) caranguejo-uçá (SENA, Paulo. Seama publica andata do caranguejo-uçá para 2021. Governo ES, 2020. Disponível em: [Governo ES - Seama publica andata do caranguejo-uçá para 2021 \(www.es.gov.br\)](http://www.es.gov.br) acesso: 17/04/2023 10:02).

Para evitar contaminação das amostras durante o processo analítico as vidrarias passam por um processo de limpeza em banho de Extran (2%), e após serem lavadas e secas, foram calcinadas a temperatura de 400 °C durante 4 horas para eliminação da matéria orgânica. Os adsorventes utilizados foram a sílica gel 60 (0,063-0,200 mm), óxido de alumina 90 e o sulfato de sódio anidro, todos adquiridos da empresa Merck. Os solventes orgânicos utilizados foram o metanol, o diclorometano e o hexano, todos próprios para cromatografia líquida e provenientes da Merck. Antes de sua utilização, as colunas e torneiras de vidro foram lavadas com uma mistura dos solventes orgânicos HEX:DCM (1:1; v:v) e o evaporador rotativo à vácuo foi também lavado com mistura de solventes orgânicos, a qual variava com de acordo com o método de extração adotado para as diferentes matrizes (HEX:DCM (1:1; v:v) ou DCM:MET (4:1, v:v)).

### 3.3 ANÁLISE DE SEDIMENTOS

As amostras de sedimento superficial foram extraídas de acordo com os protocolos descritos por ALMEIDA *et al.*, (2018) e Guimarães *et al.*, (2020), com modificações. Aproximadamente 3 g de cada amostra foram pesados e adicionando-se 100 µL do padrão *surrogate* (CRM 46955, Sigma Aldrich: acenafteno-d10, criseno-d12, 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, perileno-d12 e fenantreno-d10) a concentração inicial de 2000 µg mL<sup>-1</sup>. As extrações ocorreram através do uso de um ultrassom utilizando uma mistura de 25 mL dos solventes orgânicos hexano e diclorometano (HEX:DCM; 1:1, v:v). Foram realizados 3 ciclos de extração durante 15 minutos em cada etapa a 50 °C. Cobre ativado foi utilizado para a remoção de enxofre das amostras. Os extratos concentrados foram purificados em uma coluna cromatográfica utilizando 3 g de sílica ativada (140 °C por 3 horas) e sulfato de sódio anidro. A eluição foi realizada com 20 mL de HEX:DCM (1:1, v:v) e o extrato obtido foi evaporado em um evaporador rotativo a vácuo até atingir o volume final de 1 mL. As análises de HPAs foram feitas através de um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massa (GC/MS) Agilent Technologies 7890B GC System/5977B/MSD. A separação foi feita em uma coluna capilar (Agilent 19091S433 HP-5ms 30 m x 250 µm x 0.25 µm). A temperatura do injetor foi de 240 °C e a do quadrupolo de 150 °C. O gás de arraste utilizado foi hélio ultrapuro a um fluxo constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. A rampa de aquecimento iniciou com 95 °C, aumentando 4 °C min<sup>-1</sup> até atingir 180 °C, depois até

atingir 220 °C e por fim a temperatura foi aumentada 6 °C min<sup>-1</sup> até chegar 300 °C, sendo mantida durante 3 minutos.

A MO foi determinada por gravimetria após a tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seguido de filtração e secagem das amostras a 60 °C. A granulometria foi determinada utilizando o equipamento Microtrac Bluewave S54000 a laser. Para isto, 2 g de sedimento passaram por pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ácido clorídrico (HCl) para eliminação da matéria orgânica (MO) e compostos carbonáticos. Os resultados da granulometria foram analisados e explanados usando a escala de Wentworth (1992).

### 3.4 ANÁLISE DA BIOTA

As amostras de biota foram extraídas utilizando o método ASE (*Accelerated sample extraction*) adaptado de PINHEIRO; CARREIRA; MASSONE (2021). Para isso, foram utilizadas células de aço inoxidável preparadas com 1 filtro de celulose, sendo colocado 5 g de sílica 5 % desativada e outro filtro de celulose. Foi então adicionado aproximadamente 1 g de amostra, e 100 µL do padrão *surrogate* (CRM 46955, Sigma Aldrich: acenafteno-d10, criseno-d12, 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, perileno-d12 e fenantreno-d10) a uma concentração inicial de 2000 µg mL<sup>-1</sup>. Por fim, foi adicionado um filtro e terra diatomácea até completar a célula (Figura 4). Essas foram, então, colocadas no equipamento e passaram por 3 ciclos de extração com uma mistura dos solventes orgânicos DCM e metanol (MET) (4:1, v:v).

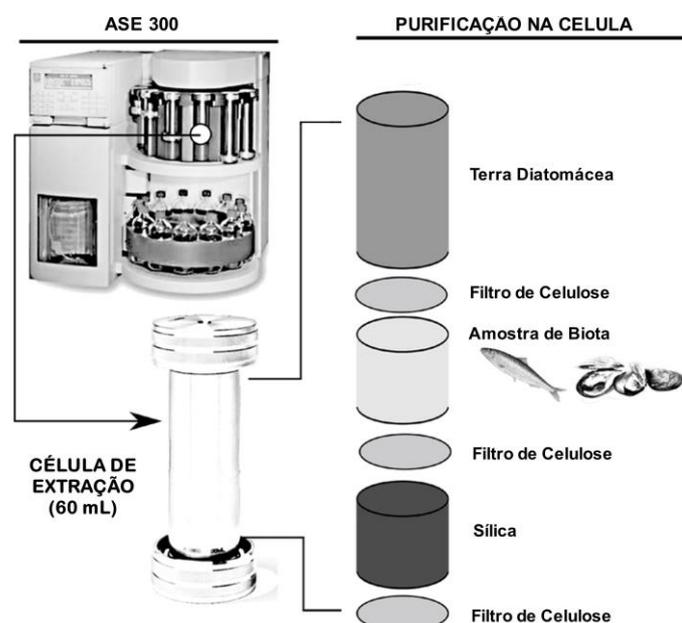


Figura 4: Figura esquemática apresentando a montagem da célula de extração para o ASE.

Os extratos foram concentrados em evaporador rotativo a vácuo e depois passaram por purificação em uma coluna de vidro com sulfato de sódio, 10 g de sílica 5 % desativada e 7g de alumina 2 % desativada para a retirada do excesso de lipídeos e possíveis interferentes. Como eluente, foi usado 75 mL de mistura de solventes orgânicos (DCM:HEX; 1:1, v:v). Os extratos finais foram novamente concentrados e transferidos para os vials de injeção, onde foi adicionado 100 µL do padrão interno p-terfenil, obtendo-se um volume final de 1 mL. Os extratos foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um sistema de espectroscopia de massas com duplo quadrupolo (GC/MS) equipado com uma coluna de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme de 5 % fenilmetilsiloxana. A temperatura do injetor foi de 240 °C e a do quadrupolo de 150 °C. O gás de arraste utilizado foi o hélio com fluxo constante 1,5 mL min<sup>-1</sup>. A rampa de aquecimento iniciou em 50 °C, aumentando 20 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C e mantendo essa temperatura por 5 minutos.

### 3.5 CONTROLE DE QUALIDADE

O controle de qualidade consiste em um conjunto de técnicas e procedimentos operacionais, que visam demonstrar que o método de análise utilizado garante a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos em termos de identificação e quantificação, também avaliando precisão, exatidão e sensibilidade deste método. Os parâmetros definidos para avaliação do controle de qualidade foram: branco de método, branco fortificado com padrões externos, amostra fortificada com padrões externos e material de referência; todos baseados em WADE; CANTILLO (1994).

O branco de método foi feito a partir da análise de uma matriz que não apresenta os compostos de interesse como forma de detectar a existências de possíveis fontes de contaminação durante o procedimento analítico (como vidrarias, reagentes, solventes, adsorventes, equipamentos). O branco fortificado do método é realizado para avaliar o comportamento dos compostos de interesse, em termos de recuperação, durante todo o processo analítico. A amostra fortificada é utilizada para avaliar a exatidão e a eficiência do método na matriz, onde algumas amostras são fortificadas com um padrão contendo uma mistura dos compostos de interesse a uma concentração conhecida. O critério adotado para recuperação foi de 80% dos analitos apresentarem-se dentro do limite de 50 a 120% (WADE; CANTILLO, 1994).

Materiais certificados de referência estabelecem padrões de quantificação para compostos em matrizes similares as quais serão analisadas. Eles foram utilizados para garantir a exatidão do método analítico e a confiabilidade dos resultados. A análise do material de referência certificado é uma etapa essencial da avaliação metodológica, visando garantir a exatidão do método analítico e uma maior confiabilidade dos resultados obtidos. O material de referência certificado é uma matriz similar à de estudo, no qual suas propriedades foram certificadas por um procedimento válido, sendo comparado a um certificado que fornece o valor de propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica (INMETRO, 2011; RIBANI et al., 2004). No presente estudo foi realizada a análise dos sedimentos de referência IAEA-417 – 2002, preparado pela “*Marine Environmental Laboratory of International Atomic Energy Agency*” (MEL/IAEA) e NIST 1941b preparado pelo “*National Institute of Standards and Technology*” (NIST). Foram considerados aceitáveis os resultados de análise que estiveram próximos aos valores certificados com erro máximo de  $\pm 30\%$ , em pelo menos 80% dos compostos.

### 3.5.1 Sedimentos

O controle de qualidade para as amostras de sedimento foi realizado através da análise de branco de extração (1 branco por bateria), 3 brancos fortificados e 7 amostras fortificadas. Para isto, amostras de sedimento foram fortificadas utilizando 100  $\mu\text{L}$  do padrão de HPAs CRM 47543, Sigma Aldrich com concentrações conhecidas (concentração inicial de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) contendo os seguintes compostos: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno. Os brancos fortificados foram realizados da mesma maneira, porém através sulfato de sódio anidro calcinado no lugar do sedimento. Os sedimentos e brancos fortificados foram extraídos utilizando o mesmo método usado para as demais amostras. Além disso, o mesmo sedimento utilizado para fortificação foi extraído sem adição da mistura de HPAs, a fim de se analisar as concentrações pré-existentes desses compostos no sedimento utilizado. Os valores obtidos para os sedimentos não fortificados foram subtraídos daqueles obtidos para os sedimentos

fortificados, a fim de verificar a real recuperação do padrão adicionado às amostras fortificadas. A recuperação média foi de  $66,19 \pm 32,32\%$  para amostras fortificadas (Tabela 1).

A eficácia do método foi avaliada utilizando material de referência padrão para sedimentos marinhos NIST 1941b do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia e IAEA-417 da Agência Internacional de Energia Atômica. Os resultados encontram-se dentro dos intervalos certificados para 100% e 86% dos analitos para os materiais IAEA-417 e NIST 1941b, respectivamente. A precisão das amostras foi avaliada a partir do desvio padrão relativo (DPR), que variou entre 5,18 e 23,05%, sendo considerado uma variação aceitável entre as réplicas.

A recuperação média do padrão *surrogate* adicionado em cada amostra extraída variou de  $50,5 \pm 6.1\%$  (acenafteno-D10) a  $93.2 \pm 14.4\%$  (criseno-D12). O limite de detecção do método foi determinado como 7 vezes o desvio padrão do branco ( $LD = 7 \times DP_{\text{branco}}$ ) e variaram entre 1,8 e 8,5 ng mL<sup>-1</sup>.

HPA	Sed For 1	Sed For 2	Sed For 3	Sed For 4	Sed For 5	Média	DPR
NAF	16,23	14,21	13,50	24,59	17,22	17,15	23,05
ACL	45,08	42,53	30,75	41,28	42,56	40,44	12,36
ACF	36,47	33,97	29,59	36,03	43,98	36,01	12,97
FLU	23,54	37,12	29,52	38,00	37,65	33,17	17,33
FEN	44,30	46,17	36,95	43,52	48,17	43,82	8,66
ANT	54,82	58,47	38,51	53,52	48,48	50,76	13,61
FLT	61,83	61,73	41,04	54,61	61,78	56,20	14,36
PIR	45,81	46,26		41,53	47,90	45,37	5,18
BaA	156,66	152,73		128,82	148,73	146,73	7,30
CRI		99,81	77,41	103,99	98,84	95,01	10,89
Bb+kF	171,59	175,17		183,06	165,18	86,87	7,43
BaP	98,57	94,32	75,32	106,31	94,79	93,86	10,89
IND	89,39	90,37	69,84	93,19	89,38	86,43	9,73
DahA	86,27	82,71	70,72	77,53	82,32	79,91	6,72
BghiP	80,80	83,13	63,85	92,02	85,65	81,09	11,59

Tabela 1: Recuperação para cada HPA analisado nas 5 amostras de sedimento fortificado, suas médias e seus respectivos desvios padrões relativos (DPR).

### 3.5.2 Biota

O controle de qualidade para as amostras de biota foi verificado utilizando uma amostra de branco fortificado e três amostras fortificadas de 3 diferentes organismos:

tainha (*Mugil spp.*), caranguejo (*Ucides cordatus*) e beijupirá (*Rachycentron canadum*). As amostras e brancos fortificados foram preparados a partir da adição de 100 µL do padrão de HPAs (CRM 47543, Sigma Aldrich (concentração inicial de 1000 µg mL<sup>-1</sup>)) e a seguir foram extraídas utilizando os mesmos procedimentos utilizados para as amostras ambientais. recuperações médias dos analitos de interesse foram de 85,45 ± 26,82%, 78,06 ± 14,28% e 86,16 ± 20,59% para as amostras de tainha, caranguejo e beijupirá, respectivamente, encontrando-se dentro dos padrões adotados para este trabalho (Tabela 2). Os brancos de extração, realizados em cada bateria de extração, não mostraram a presença de interferentes durante as análises.

A precisão das amostras foi avaliada a partir do desvio padrão relativo (DPR), que variou entre 3,02 e 8,77% para as 3 amostras de tainha, 0,91 e 55,34% para as amostras de caranguejo, e 3,71 e 23,21% para as amostras de beijupirá 05, sendo considerado uma variação aceitável entre as réplicas. O LDM foi determinado como 7 vezes o desvio padrão do branco ( $LD = 7 \times DP_{\text{branco}}$ ) e variou entre 1,09 e 2,43 ng mL<sup>-1</sup>.

HPA	Tainha Fort		Caranguejo Fort		Beijupirá Fort	
	Média	DPR	Média	DPR	Média	DPR
<b>NAF</b>	80,72	8,70	69,45	55,34	56,45	23,31
<b>ACL</b>	98,71	8,76	75,01	3,55	90,94	7,08
<b>ACF</b>	95,64	6,84	76,94	3,60	97,54	7,33
<b>FLU</b>	93,37	5,94	78,86	3,56	98,10	7,21
<b>FEN</b>	93,59	8,22	72,60	8,18	86,97	6,64
<b>ANT</b>	92,79	8,77	81,19	3,74	92,37	6,50
<b>FLT</b>	77,05	6,71	64,28	3,45	78,51	6,09
<b>PIR</b>	84,40	7,30	66,46	3,17	79,34	6,37
<b>BaA</b>	70,87	6,56	61,49	3,96	35,08	7,06
<b>CRI</b>	65,91	5,92	55,70	1,72	79,12	8,60
<b>BbF</b>	78,63	3,02	66,29	3,92	79,16	9,42
<b>BkF</b>	77,14	5,61	64,22	2,29	92,71	7,89
<b>BaP</b>	78,49	7,90	75,82	6,12	75,18	8,97
<b>IND</b>	115,00	4,54	83,70	0,91	103,01	8,90
<b>DahA</b>	89,81	4,58	77,30	9,77	131,11	11,30
<b>BghiP</b>	92,12	3,07	73,47	5,86	102,99	3,71

Tabela 2: Média da recuperação (em %) para cada HPA nas amostras de biota fortificadas e seus respectivos desvios padrões relativos.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 SEDIMENTO

O teor de sedimentos finos (silte e argila) variou de 24,2 a 66,3 %, com valor médio de  $47,7 \pm 15,7$  % e a matéria orgânica variou de 1,71 a 2,22 %, com uma média de  $1,9 \pm 0,2$  % (Tabela 3). A presença de sedimentos finos foi semelhante nos pontos 1 e 2, porém no ponto 3 o percentual foi inferior a 50 %. Os valores observados para a matéria orgânica se mostraram homogêneos em todos os pontos de coleta.

As concentrações dos  $\Sigma 16$ HPAs detectadas nos sedimentos variaram de 125,61 (ponto 2 em outubro de 2020) a 337,78  $\text{ng g}^{-1}$  (ponto 2 em setembro de 2021), considerando os três períodos amostrais (Tabela 3). Em geral, as concentrações médias dos 16 HPAs apresentaram aumento ao longo dos períodos de amostragem, com valor médio de  $127,23 \pm 1,93$   $\text{ng g}^{-1}$  para o período 1 (outubro de 2020),  $174,74 \pm 8,70$   $\text{ng g}^{-1}$  para o período 2 (fevereiro de 2021) e  $241,42 \pm 12,18$   $\text{ng g}^{-1}$  para o período 3 (setembro de 2021) (Figura 5).

Em relação aos compostos individuais, as concentrações encontradas em outubro de 2020 tiveram uma predominância do naftaleno e do fenantreno, enquanto a maioria dos HPAs de alto peso molecular encontraram-se abaixo do limite de detecção do método (<LDM). Entre o primeiro e o segundo período de coleta, apesar da diminuição do naftaleno, as concentrações aumentaram por conta da maior presença dos compostos de alto peso molecular: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno (Figura 5). Entre fevereiro e setembro de 2021, as concentrações também apresentaram um aumento, com contribuição geral do acenaftileno, que no ponto S2 foi de uma concentração de 9,9  $\text{ng g}^{-1}$  para 53,8  $\text{ng g}^{-1}$  e pontual do naftaleno que aumentou 20 vezes também no ponto S2. O acenafteno, o pireno e o criseno se mantiveram abaixo do limite de detecção do método (<LDM) nos 3 pontos de coleta nos dois períodos amostrados em 2021.

	S1 10/20	S2 10/20	S3 10/20	S1 02/21	S2 02/21	S3 02/21	S1 09/21	S2 09/21	S3 09/21
<b>Finos (%)</b>	NA	NA	NA	52,7	66,29	24,2	NA	NA	NA
<b>MO (%)</b>	NA	NA	NA	1,71	2,22	1,74	NA	NA	NA
<b>NAF</b>	83,82	83,91	86,84	<LDM	5,59	0,34	1,38	109,64	1,39
<b>ACL</b>	6,67	6,54	6,73	7,64	9,01	9,88	33,74	53,84	23,42
<b>ACF</b>	<LDM								
<b>FLU</b>	1,75	1,66	1,68	3,29	4,80	6,10	3,84	8,08	5,38
<b>FEN</b>	16,26	16,20	17,02	17,06	16,96	19,43	15,97	23,18	15,53
<b>ANT</b>	1,51	1,43	1,53	16,67	16,74	16,98	17,13	17,64	16,95
<b>FLT</b>	5,35	5,28	5,50	2,62	2,65	2,82	3,24	4,08	2,98
<b>PIR</b>	4,26	4,17	4,34	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
<b>BaA</b>	<LDM	<LDM	<LDM	10,38	10,51	10,43	10,97	11,17	10,81
<b>CRI</b>	1,49	1,48	1,57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
<b>BbF</b>	1,61	1,61	1,58	16,34	16,55	16,77	17,70	17,32	17,57
<b>BkF</b>	<LDM	<LDM	<LDM	21,11	21,18	21,17	21,53	21,50	21,75
<b>BaP</b>	<LDM	<LDM	<LDM	10,01	10,05	10,05	10,49	10,68	12,46
<b>IND</b>	<LDM	<LDM	<LDM	21,23	21,31	21,29	21,70	21,50	21,44
<b>DahA</b>	<LDM	<LDM	<LDM	28,56	28,54	28,63	28,62	28,57	28,64
<b>BghiP</b>	<LDM	<LDM	<LDM	10,07	10,32	10,12	11,00	10,58	10,85
<b>∑16HPAs</b>	126,12	125,61	129,94	164,98	174,21	174,01	197,31	337,78	189,17

Tabela 3: Granulometria das amostras de sedimento com porcentagem de sedimentos finos e porcentagem de matéria orgânica (MO). Concentração dos compostos individuais em  $\text{ng g}^{-1}$  nos 3 pontos de coleta de sedimentos para outubro de 2020 e fevereiro e setembro de 2021. NA: não analisado. <LDM: abaixo do limite de detecção do método.

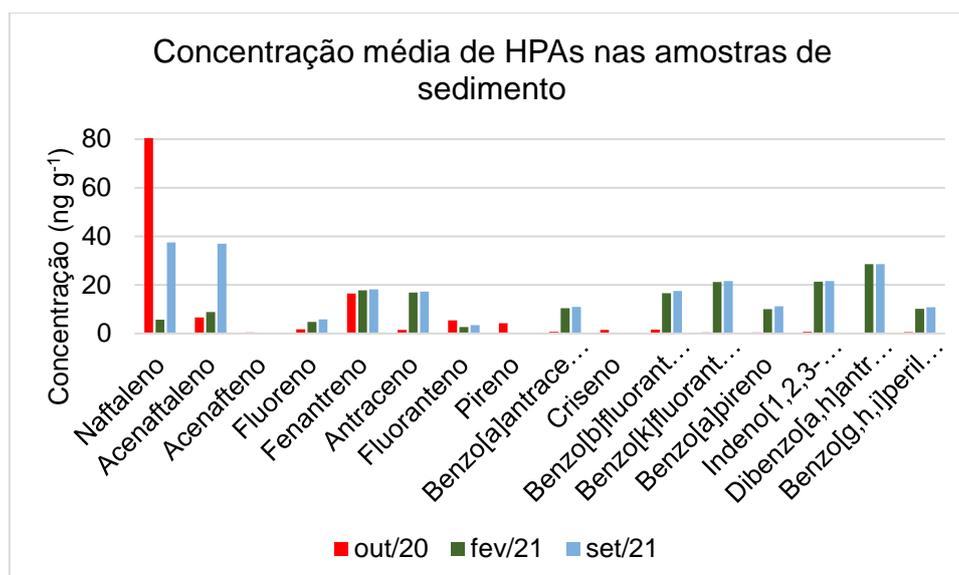


Figura 5: Concentração média dos 16 HPAs prioritários nos 3 pontos de coleta em outubro de 2020 e fevereiro e em setembro de 2021.

Em relação a composição de HPAs (Figura 6), os sedimentos coletados em outubro de 2020 apresentaram predominância de compostos de baixa massa molecular (2 a 3 anéis aromáticos), os quais representaram 86,94%. Nos outros dois períodos de coleta, os compostos de maior massa molecular (4 a 6 anéis aromáticos) foram predominantes nos sedimentos, representando 71,90% dos HPAs totais em fevereiro de 2021 e 54,46% em setembro, com predominância do benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno nos dois períodos amostrais. Já os HPAs de baixo massa molecular (2 a 3 anéis aromáticos) representaram 28,10% e 45,54% dos HPAs totais em fevereiro e setembro de 2021, respectivamente. Do primeiro período para o segundo, houve uma diminuição de aproximadamente 93% de naftaleno, porém houve um aumento na concentração de alguns compostos de maior massa molecular. O aumento no percentual de compostos de baixa massa molecular entre os dois períodos de 2021 ocorreu devido às maiores concentrações do naftaleno no ponto S2 e do acenaftileno nos 3 pontos de coleta, as quais aumentaram cerca de 5 e 4 vezes, respectivamente, entre os períodos amostrais.

As fontes de HPAs foram determinadas utilizando as seguintes razões diagnósticas entre compostos:  $Ant/178$ ,  $Ind/(Ind+BgP)$  e  $Ant/(Ant+Fen)$  (Tabela 4). A razão  $Ant/178$  indica fontes petrogênicas para valores  $<0,10$  e fontes pirogênicas para valores  $>0,10$ . O índice  $Ind/(Ind+BghiP)$  indica fontes petrogênicas até  $0,20$ ; fontes de combustão de óleo entre  $0,20$  e  $0,50$ ; e fontes de queima de madeira e carvão até

1,0. A relação Ant/(Ant+Fen) indica fonte petrogênica com valores abaixo de 0,10; e valores >0,10 como fontes pirogênicas.

Razão	Ant/178	Ind/(Ind+BghiP)	Ant/(Ant+Fen)	
<b>Valores de referência</b>	<0,1	Petrogênica	Petrogênica	
	<0,2	Pirogênica	Petrogênica	
	0,2 - 0,5	Pirogênica	Combustão de óleo	
	>0,5	Pirogênica	Combustão de madeira/carvão	
<b>Valores obtidos</b>	S1 10/20	0,01	0,55	0,08
	S2 10/20	0,01	0,52	0,08
	S3 10/20	0,01	0,51	0,08
	S1 02/21	0,10	0,68	0,49
	S2 02/21	0,10	0,67	0,50
	S3 02/21	0,10	0,68	0,47
	S1 09/21	0,10	0,66	0,52
	S2 09/21	0,10	0,67	0,43
	S3 09/21	0,10	0,66	0,52

Tabela 4: Valores de referência para as razões diagnósticas Ant/178, Ind/(Ind+BghiP) e Ant/(Ant+Fen) (YUNKER et al., 2002), e valores obtidos para as amostras de sedimento coletadas em Belmonte.

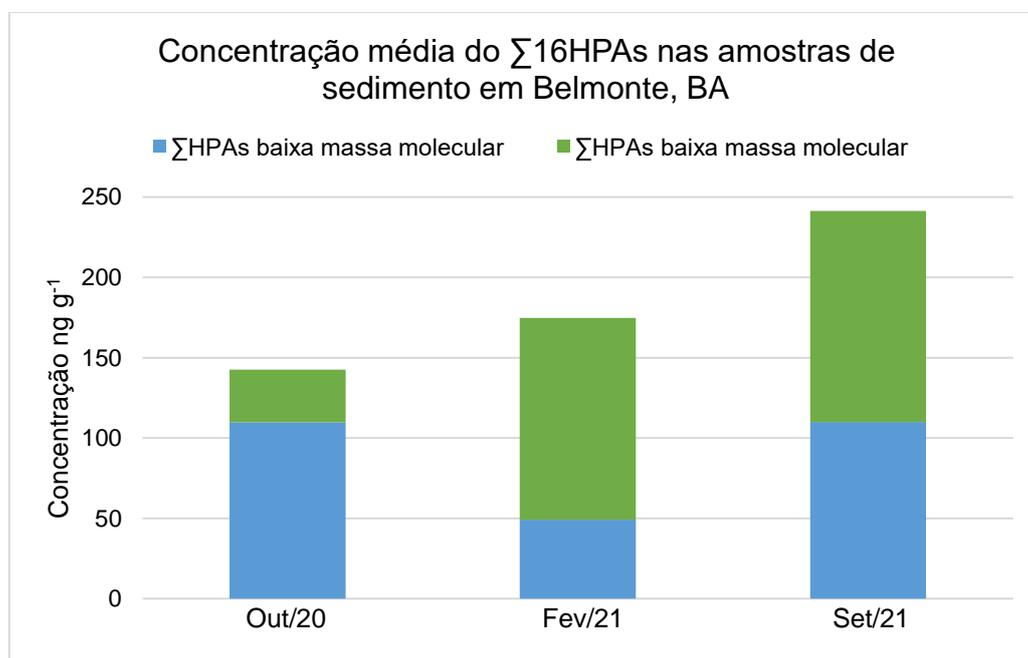


Figura 6: Somatório das concentrações dos valores médios HPA's de baixa massa molecular naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno e antraceno; em relação ao somatório dos de alta massa molecular: fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

## 4.2 BIOTA

As concentrações de  $\Sigma 16$ HPAs encontradas para biota variaram de 31,21 ng g<sup>-1</sup> a 517,51 ng g<sup>-1</sup>, com a menor concentração detectada na amostra de músculo de tainha (*Mugil spp.*) (Tabela 5) e a maior, na amostra de sururu (*Mytella guyanenses*) (Tabela 6), coletadas 18 e 12 meses após o início do aparecimento das manchas de óleo, respectivamente.

HPA	Tainha 09/20	Tainha 02/21 #1	Fig Tai 02/21 #1	Tainha 02/21 #2	Fig Tai 02/21 #2	Carang 10/20 #1	Carang 10/20 #2	Carang 02/21
NAF	5,65	5,96	9,40	8,32	10,33	109,17	52,86	15,60
ACL	1,85	2,93	19,08	<LDM	5,92	2,43	<LDM	<LDM
ACF	2,85	6,21	19,07	6,51	13,17	34,76	38,95	2,47
FLU	<LDM	<LDM	5,45	<LDM	5,56	12,67	2,74	2,29
FEN	10,36	6,89	43,52	11,93	49,86	39,77	40,22	7,63
ANT	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
FLT	<LDM	<LDM	19,66	2,94	15,94	23,82	4,09	2,24
PIR	3,78	4,21	77,25	8,59	64,70	77,38	9,77	4,07
BaA	<LDM	<LDM	3,81	<LDM	<LDM	3,90	6,11	<LDM
CRI	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4,26	2,99	2,05	27,08
BbF	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,57
BkF	<LDM	<LDM	4,30	<LDM	<LDM	2,48	1,85	<LDM
BaP	8,84	5,01	7,60	3,95	<LDM	4,16	<LDM	<LDM
IND	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,67	1,78
DahA	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,75	<LDM	<LDM
BghiP	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	27,37	<LDM	1,43
$\Sigma 16$ HPAs	33,33	31,21	209,15	42,24	169,73	346,65	161,30	67,16

Tabela 5: Concentração dos compostos individuais em ng g<sup>-1</sup> nas amostras de tainhas (músculo e fígado) e nas amostras de caranguejo coletadas em outubro de 2020 e fevereiro de 2021. <LDM: abaixo do limite de detecção do método.

De maneira geral, as concentrações dos compostos nos organismos foram maiores no primeiro período de coleta e diminuíram no segundo período. As amostras de músculo das tainhas tiveram os valores mais baixos dentre todas as amostras, seguidas dos caranguejos, e dos bivalves, que apresentaram as maiores concentrações. Houve variação na presença dos compostos de alta massa molecular e baixa molecular, não ocorrendo padrão entre os organismos e/ou os períodos de coleta, porém com uma tendência para a predominância dos de baixa massa molecular.

Em relação aos compostos individuais, o dibenzo[a,h]antraceno ( $0,62 \pm 1,56 \text{ ng g}^{-1}$ ) e o fenantreno ( $69,92 \pm 100,32 \text{ ng g}^{-1}$ ) registraram o menor e maior valor médio, respectivamente. Na maioria das amostras, houve predominância dos HPAs de baixa massa molecular, (Figura 7), porém foram observadas diferenças em relação ao período de coleta, sendo que na primeira campanha observou-se maior presença de HPAs de alta massa molecular do que na segunda.

Embora as menores concentrações de HPAs totais tenham sido detectadas nas amostras de músculo de tainhas ( $31,21 - 42,24 \text{ ng g}^{-1}$ ), as concentrações nos fígados destes organismos foram mais elevadas, variando de  $169,73$  a  $209,15 \text{ ng g}^{-1}$ . No primeiro período de coleta, a amostra de músculo de tainha analisada apresentou concentração de  $33,33 \text{ ng g}^{-1}$ , havendo pouca variação em relação aos valores ( $31,21$  e  $42,24 \text{ ng g}^{-1}$ ) das duas amostras coletadas no segundo período.

Nas amostras de caranguejos, foram encontradas concentrações de  $161,30$  e  $346,65 \text{ ng g}^{-1}$  nas duas amostras coletadas 18 meses após o derrame. No período de 24 meses, foi analisada apenas uma amostra, que apresentou concentração de  $67,16 \text{ ng g}^{-1}$ , representando uma diminuição de 74% na concentração de HPAs em relação à média obtida 6 meses antes.

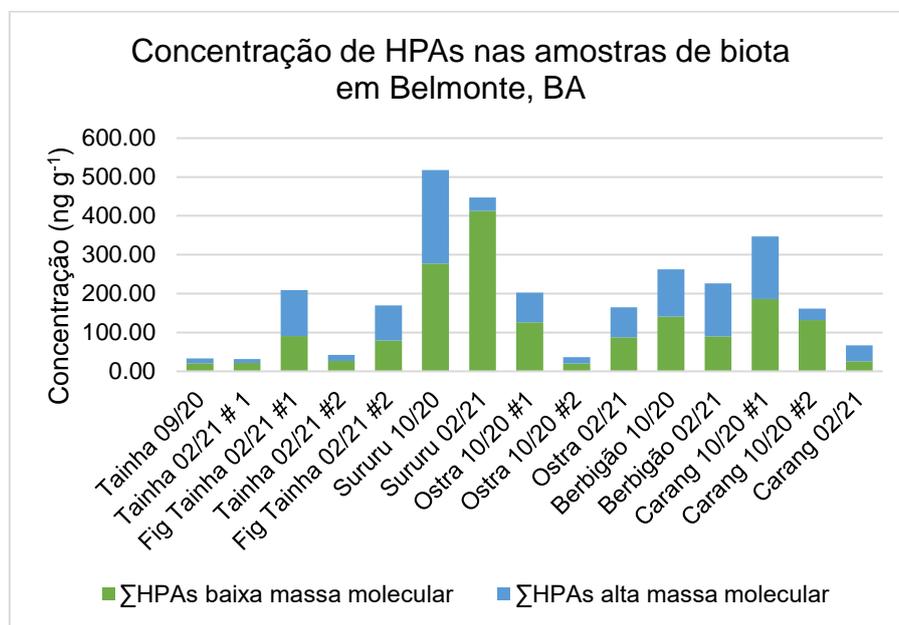


Figura 7: Gráfico representando o somatório de HPAs ( $\Sigma 16\text{HPAs}$ ) de baixa massa molecular e de alta massa molecular nos organismos analisados.

As maiores concentrações de HPAs foram encontradas nas amostras de bivalves (sururus > berbigões > ostras), com predominância de concentrações mais

altas no primeiro período (outubro de 2020) e menores no segundo período de coleta (fevereiro de 2021). As amostras de sururu apresentaram os maiores valores encontrados nos dois períodos de coleta, 517,51 ng g<sup>-1</sup> e 447,06 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente, com uma diminuição de apenas 13% na concentração de HPAs entre os dois períodos de coleta. Os valores totais de HPAs para os berbigões foram de 262,44 ng g<sup>-1</sup> em outubro de 2020, diminuindo em 23%, chegando a 201,93 ng g<sup>-1</sup> em fevereiro de 2021. As ostras apresentaram concentrações médias de 118,57 ± 83,95 ng g<sup>-1</sup> no primeiro período de coleta e concentração de 164,82 ng g<sup>-1</sup> no segundo período, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 39% entre os dois períodos.

HPA	Sururu 10/20	Sururu 02/21	Ostra 10/20 #1	Ostra 10/20 #2	Ostra 02/21	Berbigão 10/20	Berbigão 02/21
NAF	20,08	19,50	32,02	4,83	28,39	33,03	31,93
ACL	7,32	3,51	7,18	<LDM	3,05	81,47	7,16
ACF	10,72	6,51	18,66	<LDM	19,38	2,84	18,61
FLU	3,98	6,48	2,62	<LDM	<LDM	<LDM	2,61
FEN	230,44	375,58	59,74	14,81	30,23	23,38	59,57
ANT	8,84	7,20	8,00	0,00	6,62	<LDM	7,98
FLT	8,12	<LDM	4,72	3,68	5,34	6,14	4,70
PIR	19,44	<LDM	7,86	10,88	7,67	9,78	7,83
BaA	29,95	<LDM	30,49	<LDM	37,54	8,14	30,40
CRI	9,24	<LDM	5,53	<LDM	8,64	11,27	5,51
BbF	5,71	<LDM	2,45	2,42	2,37	2,34	2,44
BkF	12,30	4,58	6,83	<LDM	<LDM	17,76	6,81
BaP	143,60	<LDM	12,76	<LDM	5,11	52,69	12,73
IND	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,83	<LDM
DahA	4,97	23,70	3,66	<LDM	10,50	2,50	3,65
BghiP	2,80	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,25	<LDM
<b>Σ16HPAs</b>	<b>517,51</b>	<b>447,06</b>	<b>202,52</b>	<b>34,62</b>	<b>164,82</b>	<b>262,44</b>	<b>201,93</b>

Tabela 6: Concentração dos compostos individuais em ng g<sup>-1</sup> nas amostras de bivalves (sururu, ostra e berbigão) coletadas em outubro de 2020 e fevereiro de 2021. <LDM: abaixo do limite de detecção do método.

Para os bivalves, que incluem ostras (*Crassostrea rhizophorae*), sururu (*Mytella guyanense*) e berbigão (*Anomalocardia flexuosa*), foram utilizados os índices Flt/(Flt+Pir), Ind/(Ind+BgP) e Ant/(Ant+Fen) indicando as possíveis fontes de HPAs (Tabela 7). A primeira razão indica fontes petrogênicas para valores <0,20; fontes de queima de óleo entre 0,20 e 0,50; e fontes de queima de madeira e carvão acima de

0,50. O índice  $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$  indica fontes petrogênicas até 0,20; fontes de combustão de óleo entre 0,20 e 0,50; e fontes de queima de madeira e carvão até 1,0. A relação  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  indica fonte petrogênica com valores abaixo de 0,10; e valores  $>0,10$  como fontes pirogênicas.

<b>Razão</b>	<b>Flt/(Flt+Pir)</b>	<b>Ind/(Ind+BghiP)</b>	<b>Ant/(Ant+Fen)</b>
<b>Valores de referência</b>	<0,1	Petrogênica	Petrogênica
	<0,2	Petrogênica	Petrogênica
	0,2 - 0,5	Combustão de óleo	Combustão de óleo
	>0,5	Biogênicas	Combustão de madeira/carvão
<b>Valores obtidos</b>	Sururu 10/20	0,17	0,64
	Sururu 02/21	-	-
	Ostra 1 10/20	0,25	0,25
	Ostra 2 10/20	0,12	0,16
	Ostra 02/21	0,16	-
	Berb 10/20	-	0,32
	Berb 02/21	0,15	0,45

Tabela 7: Valores de referência para as razões diagnósticas  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pir})$ ,  $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$  e  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  (YUNKER et al., 2002), e valores obtidos para as amostras de bivalves (sururu, ostra e berbigão) coletadas em Belmonte.

## 5. DISCUSSÃO

### 5.1 SEDIMENTOS

Analisar e monitorar os HPAs em sedimentos após derrames de óleo é essencial devido a estes serem um dos principais reservatórios para este tipo de contaminante após os acidentes (LEE et al., 2013; QIAN; WADE; SERICANO, 2001). Além disto, diversos organismos vivem associados ao sedimento, podendo ser cronicamente expostos em caso de contaminação da matriz sedimentar (MAFAZIYA NIJAMDEEN et al., 2023; WANG; GU, 2021). Este quadro é especialmente agravado em áreas de manguezais, que são utilizadas por comunidades tradicionais para extração de organismos como caranguejos, ostras e camarões. Portanto, analisar os sedimentos desta região que foi afetada pelo derrame de óleo de 2019/2020, é de suma importância para iniciar um monitoramento dos níveis de contaminação e suas possíveis consequências.

A concentração de HPAs em sedimentos de ecossistemas costeiros depende de alguns fatores: circulação das águas, presença de sedimentos finos e presença de matéria orgânica (POLETO et al., 2009). A correlação de Pearson foi feita para avaliar a relação entre as variáveis analisadas neste trabalho. Não foram observadas correlações significativas para o teor de sedimentos finos e concentrações de HPAs ( $r^2 = -0,25$ ,  $p\text{-valor} < 0,05$ ) e para o percentual de matéria orgânica e concentrações de HPAs ( $r^2 = 0,57$ ,  $p\text{-valor} > 0,05$ ).

#### 5.1.1 Fontes de HPAs

A relação  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  indicou fontes petrogênicas para as amostras coletadas em outubro de 2020 e fontes pirogênicas para as amostras coletadas em fevereiro e setembro de 2021. A razão  $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BgP})$  apresentou valores acima de 0,5 para todos os pontos de coleta, indicando fonte pirogênica. A razão  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$  indicou fonte petrogênica para as amostras coletadas em outubro de 2020, e pirogênica para as amostras de 2021, com todos os valores acima de 0,4.

As fontes de HPAs nos sedimentos se mostraram mistas: petrogênicas e pirogênicas, o que também foi relatado em sedimentos analisados após o derrame de 2007 na Coreia do Sul (YIM, 2020). Assim como Belmonte, uma área analisada no trabalho feito por YIM, et al. (2020) também é considerada preservada, sendo uma

área tradicional de pesca artesanal e não sofria com grandes impactos antrópicos antes do acidente. Os dois locais apresentaram fontes petrogênicas em momentos mais próximos após a chegada do óleo e fontes pirogênicas nos sedimentos coletados 18 e 24 meses após o acidente.

### 5.1.2 Comparação com derrames de óleo

Locais afetados por derrames de óleo pretéritos apresentaram concentrações de HPAs nos sedimentos, em geral, mais altas que as encontradas em Belmonte. Em 2002, o navio petroleiro *Prestige*, afundou próximo à costa espanhola liberando 77.000 toneladas de óleo (PÉREZ-CADAHÍA et al., 2004), gerando impactos negativos para o ambiente, a economia e a saúde humana (GARZA-GIL; SURÍS-REGUEIRO; VARELA-LAFUENTE, 2006; PÉREZ-CADAHÍA et al., 2007; VIÑAS et al., 2009). Níveis de HPAs encontrados em sedimentos na região da Galícia na Espanha variaram de 240 a 702 ng g<sup>-1</sup> em amostras coletadas cerca de um ano após o acidente (MORALES-CASELLES et al., 2007). Sedimentos coletados quatro anos após nos mesmos pontos, apresentaram uma diminuição da concentração de HPAs, variando de não detectado a 108 ng g<sup>-1</sup> (MORALES-CASELLES et al., 2008).

Em 2007, próximo a costa oeste da Coreia do Sul, o navio petroleiro *Hebei Spirit* colidiu com um navio cargueiro no Mar Amarelo derramando 10.900 toneladas de óleo no ambiente (NA et al., 2012). Em uma das regiões atingida pelo derrame, que era considerada prístina do antes do acidente, com concentrações de  $\Sigma 16$  HPAs de 13,7 ng g<sup>-1</sup> (YIM; HONG; SHIM, 2007), registrou valores de HPAs até 200 vezes maiores dois anos após a chegada do óleo, com concentrações de até 2.710 ng g<sup>-1</sup> (LEE et al., 2013). YIM et al. (2020) verificaram que os sedimentos da costa oeste sul-coreana só se tornaram totalmente recuperados, ou seja, com níveis de HPAs considerados não tóxicos para a biota e os seres humanos, mais de 6 anos depois do acidente.

De modo geral, as concentrações de HPAs aumentaram ao longo do período amostrado, aumentando em 37% entre outubro de 2020 e fevereiro de 2021, e 38% entre o segundo e o terceiro período de coleta, com a diferença entre os dois últimos períodos influenciada pelo aumento da concentração do naftaleno. Este

comportamento é diferente do esperado e reportado após outros acidentes. Por exemplo, na Espanha as concentrações médias de HPAs reduziram em 75% em 1 ano de período de coleta (MORALES-CASELLES, 2008). Já na Coreia do Sul, as concentrações diminuíram de modo geral, porém foram reportadas variações em alguns pontos, com concentrações aumentando e depois voltando a diminuir (LEE, 2013). O trabalho realizado por LEE (2013) também apresentou diminuição dos compostos de baixo peso molecular ao longo dos períodos de coleta, assim como as amostras coletadas em Belmonte. Embora as concentrações dos HPAs de baixa massa molecular tenham diminuído ao longo do tempo no presente trabalho, foi reportado um aumento das concentrações dos compostos de baixa massa molecular ao longo dos períodos de coleta. Este aumento foi seguido por uma mudança nas fontes de HPAs, que passaram de petrogênicas para pirogênicas, sugerindo que o aumento geral das concentrações ao longo do tempo não esteve correlacionado ao derrame e sim a outras fontes de HPAs no local.

### **5.1.3 Comparação com locais cronicamente impactados**

Indústrias, grandes centros urbanos e portos podem ser fontes de contaminação crônica para o ambiente ao entorno e para as pessoas que trabalham e/ou habitam próximas (MÜLLER et al., 2020). Um exemplo disto é a Baía de Algeciras no sul da Espanha, onde foram encontradas concentrações de metais não-essenciais, como chumbo, cádmio e mercúrio, e HPAs associadas à presença de indústrias químicas, termelétricas e do Porto de Algeciras (MORALES-CASELLES et al., 2007). As concentrações de HPAs em sedimentos amostrados próximos a esses empreendimentos variaram de 21,4 ng g<sup>-1</sup> próximo ao Porto; 802 – 2961 ng g<sup>-1</sup> próximo as indústrias químicas; e 546 ng g<sup>-1</sup> próximo a termoelétrica. Este mesmo estudo mostrou que as concentrações nas amostras coletadas no mesmo período próximo a um local afetado pelo acidente Prestige em 2002 foram menores, variando de 240 a 702 ng g<sup>-1</sup>, sugerindo que aportes crônicos de hidrocarbonetos podem ser mais importantes em termos de concentrações e acúmulo de HPAs em sedimentos do que aportes agudos. Similarmente, com exceção do ponto próximo ao Porto de Algeciras, todas as concentrações encontradas na região estão acima das concentrações obtidas nos sedimentos coletados em Belmonte.

Outro local cronicamente impactado é a costa da Nigéria, onde existe uma intensa atividade de produção e escoamento de petróleo (NRIAGU, 2019; PUPOVAC; MOERMAN; SHELL, 2020). Alguns dos oleodutos e poços foram construídos sobre a zona costeira, inclusive sobre os manguezais (OBIDA et al., 2018; SAM; COULON; PRPICH, 2017), já que grande parte das reservas de óleo e gás está sob o delta do rio Níger (LINDÉN; PÅLSSON, 2013). Isso gerou impactos crônicos que afetam a biota e as comunidades ao entorno (OBIDA et al., 2018; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2011). Os níveis de HPAs reportados para esta região estão geralmente acima dos limites recomendados, como os reportados por LINDÉN; PÅLSSON, 2013, com concentrações de HPAs que chegavam a 7.950 ng g<sup>-1</sup> em sedimentos coletados em 2010. Estes níveis são condizentes com o que é possível presenciar em Ogoniland: águas com grandes manchas de óleo flutuando na superfície, manguezais sendo destruídos para a construção de oleodutos e organismos cobertos de óleo (FENTIMAN; ZABBEY, 2015). As concentrações máximas em Ogoniland são cerca de 24 vezes maiores do que as máximas encontradas nos sedimentos de Belmonte, indicando que a contaminação crônica por óleo pode oferecer riscos maiores ao ambiente.

#### **5.1.4 Comparação com valores de referência**

Quando comparadas aos valores apresentados na resolução do CONAMA 454/2012 (Tabela 8), as concentrações obtidas neste estudo encontram-se em níveis baixos a médios, representando um baixo risco de efeitos adversos para a biota (CONAMA, 2012). Em comparação aos níveis máximos recomendados pela Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Norte (OSPAR) (COMMISSION, 2012), as amostras coletadas em Belmonte estão dentro dos limites aceitáveis, oferecendo um baixo risco de toxicidade para a biota associada. Os níveis encontrados nos sedimentos de Belmonte também foram comparados a padrões de qualidade de sedimento, onde o PEL (*Probable effect level*) é o nível acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos a biota, e TEL (*Threshold effect level*) é o limite acima do qual uma resposta a toxicidade pode começar a ser observada nos organismos bentônicos (INGERSOLL et al., 1996; MACDONALD et al., 1996; SMITH et al., 1996). Todos os compostos apresentaram-se abaixo dos níveis dos dois padrões de qualidade utilizados, exceto o acenaftileno e o dibenzo[a,h]antraceno nos

dois períodos de coleta de 2021 quando comparados ao TEL, e o naftaleno e o acenaftileno para outubro de 2021 também quando comparados ao TEL. A comparação com os valores de referência mostra que as concentrações presentes nos sedimentos analisados não apresentaram risco ecológico para a biota associada ao manguezal.

HPA	Out/20	Fev/21	Set/21	Água salobra nível 1	Água salobra nível 2	OSPAR	PEL	TEL
NAF	84,86	1,98	37,47	160	2100	160	391	34,6
ACL	6,65	8,84	37,00	44	640		128	5,87
ACF	<LDM	<LDM	<LDM	16	500		88,9	6,71
FLU	1,70	4,73	5,77	19	540	600	144	21,2
FEN	1,50	17,82	18,23	240	1500	240	544	86,7
ANT	1,49	16,80	17,24	85,3	1100	85	245	46,9
FLT	5,38	2,70	3,43	600	5100		1494	113
PIR	4,26	<LDM	<LDM	665	2600		1398	153
BaA	<LDM	10,44	10,98			261	693	74,8
CRI	1,51	<LDM	<LDM	300	850	384	846	108
BbF	1,60	16,55	17,53					
BkF	<LDM	21,15	21,59					
BaP	<LDM	10,04	11,21	280	690	430	763	88,8
IND	<LDM	21,28	21,55			240		
DahA	<LDM	28,58	28,61	43	140		63,4	6,22
BghiP	<LDM	10,17	10,81			85		
<b>Σ16HPAs</b>	<b>127,23</b>	<b>171,04</b>	<b>241,42</b>	<b>4000</b>			<b>16770</b>	<b>1684</b>

Tabela 8: Comparação entre as médias de HPAs encontradas nos três períodos de coleta com os níveis de HPAs estabelecidos na resolução CONAMA 454/2012; Água Salobra Nível 2 indica maiores riscos associados à biota. Comparação entre os valores limites adotados pela Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Norte, adotada em reunião ministerial das Comissões de Oslo e Paris (OSPAR) de alguns HPAs para sedimentos (OSPAR COMMISSION, 2012) e os valores obtidos para as amostras analisadas neste trabalho. Comparação com os valores limites dos índices de qualidade de sedimento PEL e TEL.

De acordo com BAUMARD; BUDZINSKI; GARRIGUES, 1998, pode-se classificar os níveis de contaminação de HPAs de acordo com a concentração do ΣHPAs: baixo (0 a 100 ng g<sup>-1</sup>), moderado (100 a 1.000 ng g<sup>-1</sup>), alto (1.000 a 5.000 ng g<sup>-1</sup>) e muito altos (> 5.000 ng g<sup>-1</sup>). Os sedimentos analisados no presente trabalho, se encontram com níveis de contaminação moderados.

## 5.2 BIOTA

### 5.2.1 Fontes de HPAs

De acordo com as razões diagnósticas  $FIt/(FIt+Pir)$ ,  $Ind/(Ind+BghiP)$  e  $Ant/(Ant+Fen)$  analisadas, a maioria dos organismos apresentaram fontes petrogênicas de HPAs. A primeira razão apresentou predominância petrogênica, exceto para a amostra 1 de ostra coletada em outubro de 2020, a qual apresentou predominância fonte de combustão de óleo. As fontes de HPAs para bivalves se mostraram variadas de acordo com o índice  $Ind/(Ind+BghiP)$ , com fontes de combustão para as amostras de sururu e de berbigão e fontes petrogênicas para as ostras. Porém foi verificada predominância petrogênica em todas as amostras analisadas para o índice  $Ant/(Ant+Fen)$  (YUNKER et al., 2002).

### 5.2.2 Peixes

Os valores de HPAs encontrados para biota variaram devido a alguns fatores como: motilidade do organismo, seu metabolismo e seu nicho ecológico. As menores concentrações no músculo das tainhas em comparação com o fígado estão relacionadas principalmente à alta presença de gordura no último e por este ser o órgão que metaboliza os contaminantes (BOZCAARMUTLU et al., 2015). ALBERGARIA-BARBOSA et al. (2017) mostraram que a tainha é um bom organismo para biomonitorar HPAs em estuários, o que pode ser corroborado pela sua utilização em outros estudos ao redor do mundo (MENICONI et al., 2005; ZHANG et al., 2021). Em estudos prévios, tainhas coletadas em locais antropizados, como o porto de Zoulgudak na Turquia (BOZCAARMUTLU et al., 2015), apresentaram concentrações de HPAs em seus fígados muito maiores do que as encontradas neste trabalho, chegando a  $3.453 \text{ ng g}^{-1}$  somente para o benzo[a]antraceno. Isto pode ter ocorrido devido a região sofrer com crescentes impactos antrópicos, incluindo uma grande área mineradora de carvão e grandes aportes de efluentes de esgoto industrial e doméstico, sendo então considerada a área mais poluída em HPAs do sul do Mar Negro (BALKIS; AKSU; ERŞAN, 2012). Outra área cronicamente impactada é a região de Ogoniland na Nigéria, a qual sofre constantemente com pequenos vazamentos dos oleodutos, por falta de manutenção ou roubo de óleo (FENTIMAN; ZABBEY, 2015; LINDÉN; PÅLSSON, 2013). Apesar disso, as concentrações

encontradas para biota nessa região foram baixas com os níveis máximos para o somatório dos 16 HPAs prioritários de 10 ng g<sup>-1</sup> e 15 ng g<sup>-1</sup> para tainhas e outros peixes, respectivamente (LINDÉN; PÁLSSON, 2013), sendo cerca de 3 vezes menores do que as encontradas nas amostras de tainha em Belmonte.

### 5.2.3 Caranguejos

O caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) é uma espécie que ocorre somente em áreas de manguezais e é amplamente consumido nas regiões norte e nordeste do Brasil (SOUZA, 2016). Durante a maré baixa o caranguejo-uçá tem o hábito de criar e se abrigar em tocas no sedimento, onde podem ser diretamente expostos aos contaminantes depositados nesta matriz, portanto ele é considerado um bom organismo bioindicador de óleo para de ambientes de manguezal (NUDI et al., 2007). Quando comparadas a outro trabalho na costa brasileira também desenvolvido após um derrame de óleo (porém de óleo diesel) (SOARES-GOMES et al., 2010), os valores obtidos para o *Ucides cordatus* no presente trabalho têm uma magnitude até 10 vezes maior. Caranguejos também foram estudados após o acidente DeepWater Horizon em 2010, um dos maiores derrames de óleo já registrados (ROHAL et al., 2020), e os valores encontrados cerca de 18 meses após este foram menores (>150 ng g<sup>-1</sup>) que os encontrados em Belmonte. Já as concentrações obtidas cerca de 2 anos após o acidente são semelhantes ou menores que as obtidas neste trabalho (≥75 ng g<sup>-1</sup>) (FERNANDO et al., 2019). Um dos fatores para estes valores serem, em geral, menores, é devido, principalmente, ao tipo de sedimento, já que os locais de coleta do trabalho foram em praias com predominância de sedimentos arenosos (BOSSE et al., 2019), os quais possuem uma menor quantidade de matéria orgânica e menor superfície de contato, não sendo reservatórios ideais para os HPAs (QIAN; WADE; SERICANO, 2001). Por outro lado, o presente trabalho foi realizado em áreas de manguezais com predominância de sedimentos finos e material orgânico, além de serem pontos onde foi registrado o aporte de óleo, contribuindo para um maior acúmulo de HPAs e maior exposição dos organismos associados aos sedimentos.

#### 5.2.4 Bivalves

Os bivalves apresentaram concentrações mais altas devido aos seus comportamentos. Estes são organismos sésseis, filtradores e com baixo metabolismo (SEIBEL; DRAZEN, 2007). Eles são considerados ótimos bioindicadores e biomonitores ambientais (BAUSSANT et al., 2009; STREHSE; MASER, 2020), sendo comumente utilizados ao redor do mundo com tais finalidades (FERNANDO et al., 2019; HONG et al., 2016; KELLY et al., 2008). Seus diferentes nichos ecológicos influenciam nas concentrações obtidas: os sururus e os berbigões vivem enterrados nos sedimentos, com os primeiros preferindo sedimentos lamosos de manguezal (NISHIDA; LEONEL, 1995) e os últimos habitando principalmente sedimentos areno-lamosos (NARCHI, 1972); já a ostra do mangue vive agregada as raízes aéreas dos mangues (NISHIDA; NORDI; DA NÓBREGA ALVES, 2006)

Quando comparados aos níveis encontrados no presente estudo com aqueles estudados após o DeepWater Horizon em 2010, as ostras (*Crassostrea virginica*) do litoral sul dos Estados Unidos apresentaram menores concentrações em comparação com os níveis obtidos neste trabalho, porém um alto desvio padrão >20, que ocorreu devido à inconsistência das coletas que não foram realizadas em todos os períodos (FERNANDO et al., 2019). Na costa nigeriana, os valores encontrados em um local atingido por um derrame de petróleo foram de 3,67 a 105,00 ng g<sup>-1</sup> (NWAICHI; NTORGBO, 2016), com uma média semelhante à encontrada no atual trabalho. Já no Brasil, um estudo feito em Sergipe (SOUZA et al., 2021) mostrou que apesar de ser atingido pelo mesmo acidente de 2020/2021 e por outros dois acidentes prévios (IBAMA, 2016), tanto a matriz sedimentar como a matriz biótica *Crassostrea sp.* apresentaram baixa contaminação por HPAs, com valores máximos de 19,5 ng g<sup>-1</sup> e 18,1 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo menores do que os encontrados em Belmonte. Na Ilha Hainan, na China, que é uma importante área pesqueira, os níveis de HPAs encontrados foram os mais altos dos trabalhos selecionados para comparação em ostras (WANG et al., 2020), variando de 597,1 a 2332 ng g<sup>-1</sup>. Esses valores são muito maiores do que os níveis máximos recomendados (COMMISSION, 2012; COMMISSION, 2015), sendo inclusive maiores que os encontrados no presente trabalho e após outros derrames de óleo citados anteriormente.

As concentrações das amostras de berbigão podem ser comparadas nacional e internacionalmente. Dados obtidos de *Anadara tuberculosa* de manguezais da

Colômbia foram comparativamente menores que as de Belmonte variando entre 23,8 a 156,6 ng g<sup>-1</sup> (ANGULO-CUERO et al., 2021), com as menores concentrações encontradas próximas ao Porto de Tumaco. Entretanto, essa área tem uma predominância de sedimentos arenosos, diminuindo a biodisponibilidade de HPAs para os organismos. Na Malásia, os níveis de HPAs totais variaram de 30,80 ± 4,79 a 243,54 ± 21,34 ng g<sup>-1</sup> (MIRSADEGHI et al., 2013), sendo menores do que o valor médio (297,09 ± 67,80) obtido neste trabalho. De acordo com os autores, as duas regiões com os maiores níveis de HPAs sofreram/sofrem com duas grandes problemáticas: derrame de óleo e impactos antrópicos devido ao aumento de industrialização e urbanização na área. Já na Baía de Todos os Santos, as concentrações dos 16 HPAs prioritários foram de 38 a 290 ng g<sup>-1</sup> (EÇA et al., 2021), com os maiores valores obtidos próximo a Mataripe, onde há uma refinaria de petróleo muito próxima à costa (BAY et al., 2018). Mesmo assim, a maioria os valores obtidos na Baía de Todos os Santos foram menores do que os encontrados nas amostras de berbigão coletadas em Belmonte.

Um bivalve de grande importância para comunidades tradicionais e presente na alimentação principalmente do nordeste brasileiro é o sururu (*Mytella sp.*) (MAIOLI et al., 2010; NISHIDA; LEONEL, 1995). BALGOBIN; RAMROOP SINGH (2018) mediram as concentrações do  $\sum 16$  HPAs em sururus ao longo do Golfo de Paria na Ilha de Trinidad, as quais variaram de 107,51 ± 5,15 a 550,83 ± 16,81 ng g<sup>-1</sup>. As maiores concentrações obtidas neste trabalho foram semelhantes às encontradas em Belmonte, tendo sido relacionadas à grande presença humana no local; com aporte de efluentes industriais e de resíduos de exploração e refino de óleo, através de rios e correntes costeiras, respectivamente. Quando comparadas com concentrações encontradas na Baía de Todos os Santos, as amostras de *Mytella guyanenses* variaram de 47 a 459 ng g<sup>-1</sup> (EÇA et al., 2021), sendo, em geral, menores do que as presentes no atual trabalho, com a concentração média de HPAs sendo aproximadamente 3 vezes menor que a média nos organismos coletados em Belmonte.

### 5.2.5 Riscos associados

Devido às suas características e comportamentos, o fator de bioacumulação (BAF) foi feito para amostras de bivalves coletadas em outubro de 2020 (Figura 8) e fevereiro de 2021 (Figura 9) com base na fórmula proposta por SOCLO et al. (2008):

$$BAF = \frac{C_{sh}}{C_{sed}}$$

Onde  $C_{sh}$  é a concentração de HPAs nos tecidos dos bivalves (peso seco) e  $C_{sed}$  é a concentração de HPAs no sedimento.

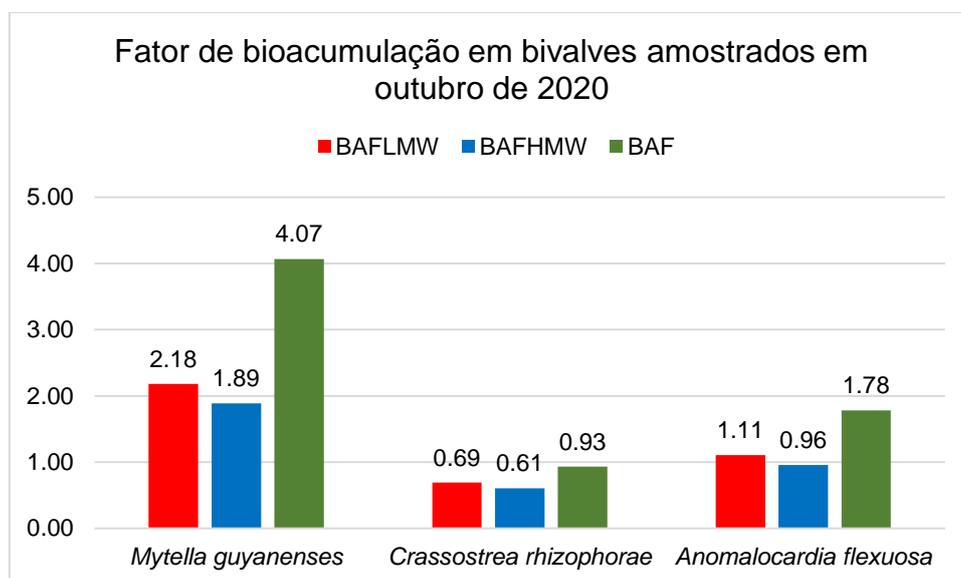


Figura 8: Fator de bioacumulação, mostrando a relação da bioacumulação de HPAs no sedimento para os bivalves em outubro de 2020. BAFLMW: fator de bioacumulação de HPAs de baixa massa molecular; BAFHMW: fator de bioacumulação de HPAs de alta massa molecular; BAF: fator de bioacumulação do  $\Sigma 16$  HPAs.

De acordo com os valores calculados, em outubro de 2020 todos os bivalves bioacumularam mais compostos de baixa massa molecular, devido a uma maior presença destes nas amostras de sedimento. Já em fevereiro de 2021 o sururu e a ostra bioacumularam mais HPAs de baixa massa molecular, enquanto o berbigão bioacumulou mais compostos de alta massa molecular. Os sururus tiveram os maiores valores para fator de bioacumulação, 4,07 e 2,56 para outubro de 2020 e fevereiro de 2021, respectivamente, o berbigão teve um fator de bioacumulação de 1,78 em outubro de 2020 e de 1,16 em fevereiro de 2021 e a ostra apresentou menor bioacumulação, com predominância de compostos de baixa massa molecular no primeiro período e com equilíbrio dos compostos leves e pesados no segundo período. Isto corrobora com os nichos ecológicos de cada organismo, os quais foram

citados acima, que resultam em diferentes graus de exposição aos contaminantes presentes nos sedimentos. Em comparação a dados obtidos ao redor do mundo, os resultados de bioacumulação foram semelhantes aos encontrados por EÇA et al., 2021 na Baía de Todos os Santos para os 3 organismos, porém maiores nos 4 dos 5 locais de coleta de berbigão na costa oeste da Malásia que variaram de 0,17 a 1,55 (MIRSADEGHI et al., 2013).

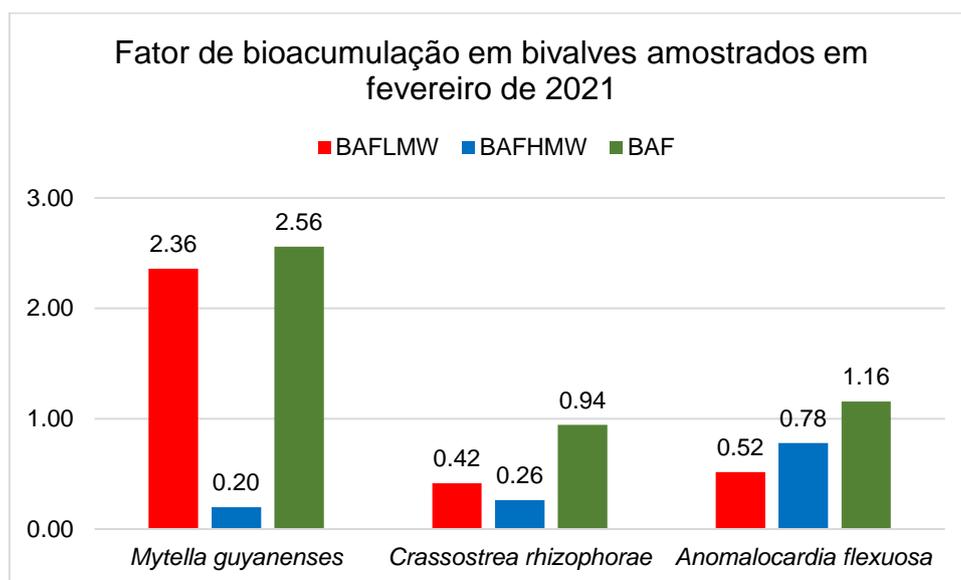


Figura 9: Fator de bioacumulação, mostrando a relação da bioacumulação de HPAs no sedimento para os bivalves em fevereiro de 2021. BAFLMW: fator de bioacumulação de HPAs de baixa massa molecular; BAFHWM: fator de bioacumulação de HPAs de alta massa molecular; BAF: fator de acumulação do  $\Sigma 16$  HPAs.

Para verificar o potencial carcinogênico para humanos (Tabela 9), a concentração de toxicidade equivalente (TEQ) foi calculada:

$$TEQ_{BaP} = \sum(C_i \times TEF_i)$$

Onde  $C_i$  é a concentração de um composto individual de HPA e  $TEF_i$  é o fator de toxicidade equivalente, o qual para o Benzo[a]pireno é 1 (NISBET; LAGOY, 1992).

O consumo diário de pescado (DDI) foi calculado de acordo com XIA et al., 2010:

$$DDI = TEQ_{BaP} \times IR$$

Onde IR é a quantidade de pescado ingerida por dia ( $g \text{ dia}^{-1}$ ). Para isto foi utilizado um dado do consumo médio de pescado por dia na Baía de Todos os Santos ( $400 \text{ g dia}^{-1}$ ) (CRA – CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS, 2005), pois não existem dados pretéritos para a região de Belmonte e/ou do sul da Bahia.

$$ILCR = \frac{DDI \times EF \times ED \times SF \times CF}{BW \times AT}$$

Onde EF é a Frequência de Exposição (considerando que o consumo de pescado, de acordo com moradores locais, pela população local ocorra em 3/4 do ano –  $EF = 274 \text{ dias ano}^{-1}$ , ED é a duração da exposição (77 anos para adultos, expectativa de vida na Bahia de acordo como o censo de 2022 (IBGE,2022)), SF (slope factor) é o fator de inclinação de câncer por via oral ( $7,3 \text{ mg g}^{-1}$ ) (XIA et al., 2010), CF é o fator de conversão ( $10^{-6} \text{ mg ng}^{-1}$ ) (XIA et al., 2010), BW é o peso corporal (aproximadamente 70 kg para adultos), e AT é o tempo médio de vida de agentes cancerígenos – 2.550 dias como proposto por XIA et al., 2010.

HPA	OSPAR	S 10/20	S 02/21	O #1 10/20	O #2 10/20	O 02/21	B 10/20	B 02/21
NAF	340	20,08	19,50	32,02	4,83	28,39	33,03	22,74
ACL		7,32	3,51	7,18	<LDM	3,05	81,47	28,84
ACF		10,72	6,51	18,66	<LDM	19,38	2,84	7,92
FLU		3,98	6,48	2,62	<LDM	<LDM	<LDM	2,69
FEN	1700	230,44	375,58	59,74	14,81	30,23	23,38	30,50
ANT	290	8,84	7,20	8,00	0,00	6,62	<LDM	<LDM
FLT	110	8,12	<LDM	4,72	3,68	5,34	6,14	7,46
PIR	100	19,44	<LDM	7,86	10,88	7,67	9,78	15,49
BaA	80	29,95	<LDM	30,49	<LDM	37,54	8,14	12,15
CRI		9,24	<LDM	5,53	<LDM	8,64	11,27	25,48
BbF		5,71	<LDM	2,45	2,42	2,37	2,34	<LDM
BkF	260	12,30	4,58	6,83	<LDM	<LDM	17,76	19,41
BaP	600	143,60	<LDM	12,76	<LDM	5,11	52,69	33,67
IND	110	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,83	8,21
DahA		4,97	23,70	3,66	<LDM	10,50	2,50	5,27
BghiP		2,80	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,25	6,56
TEQ BaP		143,60	-	12,76	-	5,11	52,69	123,86
DDI		59360,00	-	5500,00	-	2100,00	21296,00	13544,00
ILCR		$4,10 \cdot 10^{-2}$	-	$3,64 \cdot 10^{-3}$	-	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-2}$

Tabela 9: Comparação entre os valores limites adotados pela Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Norte, adotada em reunião ministerial das Comissões de Oslo e Paris (OSPAR) de alguns HPAs para bivalves (OSPAR COMMISSION, 2012) e os valores obtidos para as amostras analisadas neste trabalho (S: sururu; O: ostra; B: berbigão).

O benzo[a]pireno é o HPA mais carcinogênico entre os 16 prioritários (NISBET; LAGOY, 1992), e quando comparados aos índices OSPAR, as amostras de bivalves não apresentam risco significativo para o consumo humano. Contudo, 5 amostras de

bivalves têm níveis acima do limite máximo permitido pela Comissão Regulatória Europeia de  $5 \text{ ng g}^{-1}$  (EUROPEAN COMMISSION, 2015). Como o Brasil não possui índices que indiquem os níveis máximos de HPAs permitidos em pescados e mariscos, não há como comparar os dados obtidos em Belmonte com a legislação brasileira. Devido ao grande consumo destes alimentos (DE OLIVEIRA ESTEVO et al., 2021) e por grande parte da população brasileira morar próxima à zona costeira (UNITED NATIONS, 2017), a criação de um índice de níveis máximos permitidos é imprescindível para a monitorar a saúde do ambiente e das pessoas, principalmente as que dependem diretamente da venda e consumo destes organismos para seu sustento.

De acordo com Man et al. (2013), o índice de risco de desenvolvimento de câncer durante a vida (ILCR) das amostras de bivalves de Belmonte vai de médio ( $10^{-3} \geq \text{ILCR} > 10^{-4}$ ) a alto ( $10^{-1} \geq \text{ILCR} > 10^{-3}$ ), em todas as amostras nas quais foram possíveis a realização da análise de risco, portanto o consumo de bivalves após derramamento de óleo na região pode representar possíveis riscos carcinogênicos para quem os ingere (ZAPELINI DE MELO et al., 2022). Comparativamente, os valores de ILCR neste trabalho foram maiores ou iguais aos encontrados na BTS (EÇA et al., 2021), e maiores do que níveis de diferentes regiões da Turquia (KOCAK; KOCAK; STUART, 2023). As regiões comparadas têm a presença de diferentes atividades antrópicas (BALKIS; AKSU; ERŞAN, 2012; BAY et al., 2018), todavia não haviam sofrido recentes derrames de óleo. É importante dizer que por ser uma região preservada, e ter sofrido com uma contaminação aguda de petróleo, espera-se que as concentrações de HPAs nos bivalves do manguezal do rio Jequitinhonha diminuam com o tempo. Portanto, é necessário um monitoramento da região para acompanhar as concentrações de HPAs e verificar se elas continuarão apresentando um possível risco.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho teve o intuito de avaliar e tentar compreender os impactos do derramamento de óleo ocorrido em 2019/2020 no manguezal do rio Jequitinhonha através da análise de HPAs em amostras de sedimentos superficiais e biota.

Foi possível verificar o aumento das concentrações dos 16 HPAs prioritários na matriz sedimentar ao longo do período de monitoramento, que foi relacionado principalmente a maior presença dos compostos de alto peso molecular. Embora a biota tenha apresentado diminuição das concentrações de HPAs ao longo do tempo, o risco associado ao consumo dos bivalves indicou que as concentrações de HPAs analisadas apresentam um potencial carcinogênico que pode representar risco à população local devido ao consumo do pescado. Logo, é importante que além do monitoramento do sedimento e da biota, também haja acompanhamento da saúde da população de Belmonte, visando entender se há impactos pelo consumo de organismos.

Espera-se que este trabalho contribua para o início de um monitoramento da região de Belmonte, e que incentive o monitoramento de outras regiões e comunidades atingidas pelo derrame de óleo.

## 7. REFERÊNCIAS

ABAD, E.; BELLIDO, J. M.; PUNZÓN, A. Transfer of fishing effort between areas and fishery units in Spanish fisheries as side effects of the prestige oil spill management measures. **Ocean and Coastal Management**, v. 53, n. 3, p. 107–113, 2010.

AFONSO, F. et al. Community perceptions about mangrove ecosystem services and threats. **Regional Studies in Marine Science**, v. 49, p. 102114, 2022.

ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. et al. Mugil curema as a PAH bioavailability monitor for Atlantic west sub-tropical estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 609–614, 2017.

ANGULO-CUERO, J. et al. Impact of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangroves from the Colombian pacific coast: Evaluation in sediments and bivalves. **Marine Pollution Bulletin**, v. 172, n. September, 2021.

BALGOBIN, A.; RAMROOP SINGH, N. Impact of anthropogenic activities on mussel (*Mytella guyanensis*) in the Gulf of Paria, Trinidad. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, n. July, p. 496–504, 2018.

BALKIS, N.; AKSU, A.; ERŞAN, M. S. Petroleum hydrocarbon contamination of the Southern Black Sea Shelf, Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 592–599, 2012.

BAUSSANT, T. et al. Enzymatic and cellular responses in relation to body burden of PAHs in bivalve molluscs: A case study with chronic levels of North Sea and Barents Sea dispersed oil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 12, p. 1796–1807, 2009.

BAY, S. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, n. October, p. 399–407, 2018.

BOJES, H. K.; POPE, P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, n. 3, p. 288–295, 2007.

BORCHERT, S. M. et al. Coastal wetland adaptation to sea level rise: Quantifying potential for landward migration and coastal squeeze. **Journal of Applied Ecology**, v. 55, n. 6, p. 2876–2887, 2018.

BOSSE, B. S. T. et al. **Louisiana Coastal Zone Sediment Characterization; Comparison of Sediment Grain Sizes for Samples Collected in 2008 and 2015 – 2016 From the Western Chenier Plain to the Chandeleur Islands , Louisiana — Louisiana Barrier Island Comprehensive Monitoring (B. Reston, Virginia: [s.n.].**

BOULAIS, M. et al. Sublethal effects of oil-contaminated sediment to early life stages

of the Eastern oyster, *Crassostrea virginica*. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 743–751, 2018.

BOZCAARMUTLU, A. et al. Combined use of PAH levels and EROD activities in the determination of PAH pollution in flathead mullet (*Mugil cephalus*) caught from the West Black Sea coast of Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2515–2525, 2015.

CÂMARA, S. F. et al. Socioeconomic vulnerability of communities on the Brazilian coast to the largest oil spill (2019–2020) in tropical oceans. **Ocean and Coastal Management**, v. 202, n. December 2020, 2021.

CLIFTON, A. **Oil spills: Environmental consequences and recovery strategies**. 1st. ed. New York: Nova, 2014.

COMMISSION, O. **Levels and trends in marine contaminants and their biological effects – CEMP Assessment report 2012**. London: [s.n.].

COMMISSION, E. Commission Regulation (EU) 2015/1125 of 10 July 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in Katsuoobushi (dried bonito) and certain smoked Baltic herring. **Official Journal of the European Union**, n. 184, p. 7–10, 2015.

CPRM. **Diagnóstico do município de Belmonte - BA**. Belo Horizonte, Brasil: [s.n.].

CRAVEIRO, N. et al. Immediate effects of the 2019 oil spill on the macrobenthic fauna associated with macroalgae on the tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, n. February, 2021.

DE FREITAS, M. S. F. et al. **Mysterious oil spill in Brazil ( 2019-2020 ): what lessons can we learn from previous events ?** Rio Oil & Gas Expo and Conference 2022. **Anais...**Rio de Janeiro: 2022

DE OLIVEIRA ESTEVO, M. et al. Immediate social and economic impacts of a major oil spill on Brazilian coastal fishing communities. **Marine Pollution Bulletin**, v. 164, n. December 2020, 2021.

DELVALLS, Á. The oil spill produced by the tanker Prestige ( 13 / 11 / 2002 ): Impact assessment of the northwest coast of the Iberian Peninsula El vertido producido por el petrolero Prestige ( 13 / 11 / 2002 ): Evaluación del impacto sufrido en la costa noroeste de I. v. 29, p. 2002–2004, 2003.

DIOP, S.; SCHEREN, P. A. Sustainable oceans and coasts: Lessons learnt from Eastern and Western Africa. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 183, p. 327–339, 2016.

EÇA, G. F. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, n. PA, p. 112944, 2021.

FADIGAS, A. B. M. Vulnerability factors of shellfisherwomen in the face of oil spill events: An analysis of the Prestige case. **International Journal of Disaster Risk**

**Reduction**, v. 24, p. 560–567, 2017.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2022**. Rome: FAO, 2022.

FENTIMAN, A.; ZABBEY, N. Environmental degradation and cultural erosion in Ogoniland: A case study of the oil spills in Bodo. **Extractive Industries and Society**, v. 2, n. 4, p. 615–624, 2015.

FERNANDO, H. et al. Distribution of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seafood following Deepwater Horizon oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, n. December 2018, p. 200–207, 2019.

GARZA-GIL, M. D.; SURÍS-REGUEIRO, J. C.; VARELA-LAFUENTE, M. M. Assessment of economic damages from the Prestige oil spill. **Marine Policy**, v. 30, n. 5, p. 544–551, 2006.

HONG, W. J. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 11–20, 2016.

INGERSOLL, C. G. et al. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyalella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. **Journal of Great Lakes Research**, v. 22, n. 3, p. 602–623, 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS-IBAMA. **Localidades Oleadas No Litoral Brasileiro Identificadas a Partir De 30/ Agosto/2019**. [s.l: s.n.].

KELLY, C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from coastal waters of the Lebanon 10 months after the Jiyeh oil spill in 2006. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 6, p. 1215–1218, 2008.

KIM, T. G. et al. Natural resource damage assessment for the Hebei Spirit oil spill: An application of Habitat Equivalency Analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, n. 1–2, p. 183–191, 2017.

KOCAK, T. K.; KOCAK, G. O.; STUART, A. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic media of Turkey: A systematic review of cancer and ecological risk. **Marine pollution bulletin**, v. 188, n. March 2022, p. 114671, 2023.

LAFFON, B. et al. Endocrine and immunological parameters in individuals involved in Prestige spill cleanup tasks seven years after the exposure. **Environment International**, v. 59, p. 103–111, 2013.

LEE, C. H. et al. Monitoring toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in intertidal sediments for five years after the Hebei Spirit oil spill in Taean, Republic of Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, n. 1–2, p. 241–249, 2013.

LI, Y. et al. Temporal variability in phytoplankton removal by a commercial, suspended eastern oyster nursery and effects on local plankton dynamics. **Journal of Shellfish**

**Research**, v. 31, n. 4, p. 1077–1089, 2012.

LINDÉN, O.; PÅLSSON, J. Oil Contamination in Ogoniland, Niger Delta. v. 42, n. 6, p. 685–701, 2013.

LOURENÇO, R. A. et al. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, n. April, p. 111219, 2020.

MACDONALD, D. D. et al. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253–278, 1996.

MAFAZIYA NIJAMDEEN, T. W. G. F. et al. Understanding the ethnobiological importance of mangroves to coastal communities: A case study from Southern and North-western Sri Lanka. **Marine Policy**, v. 147, n. November 2022, 2023.

MAIOLI, O. L. G. et al. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 172–179, 2010.

MALLAH, M. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview. **Chemosphere**, v. 296, n. February, 2022.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188–201, 2007.

MENICONI, M. D. F. G. et al. Fisheries safety monitoring in the Guanabara bay, Brazil following a marine fuel oil spill. **2005 International Oil Spill Conference, IOSC 2005**, p. 3129–3135, 2005.

MIRSADEGHI, S. A. et al. Evaluation of the potential bioaccumulation ability of the blood cockle (*Anadara granosa* L.) for assessment of environmental matrices of mudflats. **Science of the Total Environment**, v. 454–455, p. 584–597, 2013.

MORALES-CASELLES, C. et al. Comparing sediment quality in Spanish littoral areas affected by acute (Prestige, 2002) and chronic ( Bay of Algeciras ) oil spills. v. 146, p. 233–240, 2007.

MORALES-CASELLES, C. et al. Sediment contamination, bioavailability and toxicity of sediments affected by an acute oil spill: Four years after the sinking of the tanker Prestige (2002). **Chemosphere**, v. 71, n. 7, p. 1207–1213, 2008.

MORENO, R. et al. Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2454–2460, 2011.

MÜLLER, A. et al. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136125, 2020.

NA, J. U. et al. The duration of acute health problems in people involved with the cleanup operation of the Hebei Spirit oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6,

p. 1246–1251, 2012.

NAIDU, R. et al. Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. **Environment International**, v. 156, n. April, p. 106616, 2021.

NARCHI, W. Comparative study of the functional morphology of *Anomalocardia brasiliensis* (Gmelin, 1791) and *Tivela mactroides* (Born, 1778) (Bivalvia, Veneridae). **Bulletin of Marine Science**, v. 22, n. 3, p. 643–670, 1972.

NATIONS, U. **Probabilistic population projections based in the world population prospects: The 2017 revision**. The Ocean Conference. **Anais...**New York: UN Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2017

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, n. 3, p. 290–300, 1992.

NISHIDA, A. K.; LEONEL, R. M. V. Occurrence, population dynamics and habitat characterization of *Mytella guyanensis* (Lamarck, 1819) (Mollusca, Bivalvia) in the Paraíba do Norte river estuary. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 43, n. 1, p. 49–57, 1995.

NISHIDA, A. K.; NORDI, N.; DA NÓBREGA ALVES, R. R. Mollusc gathering in Northeast Brazil: An ethnoecological approach. **Human Ecology**, v. 34, n. 1, p. 133–145, 2006.

NRIAGU, J. **Oil industry and the health of communities in the niger delta of Nigeria**. Second Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2019. v. 4

NUDI, A. H. et al. 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, n. 3, p. 315–327, 2007.

NWAICHI, E. O.; NTORGBO, S. A. Assessment of PAHs levels in some fish and seafood from different coastal waters in the Niger Delta. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 167–172, 2016.

OBIDA, C. B. et al. Quantifying the exposure of humans and the environment to oil pollution in the Niger Delta using advanced geostatistical techniques. **Environment International**, v. 111, n. July 2017, p. 32–42, 2018.

ONYEGEME-OKERENTA, B. M.; WEST, O. L.; CHUKU, L. C. Concentration, dietary exposure and human health risk assessment of total petroleum and polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood from coastal communities in Rivers State, Nigeria. **Scientific African**, v. 16, p. e01186, 2022.

OWUOR, M. A. et al. Valuing mangrove biodiversity and ecosystem services: A deliberative choice experiment in Mida Creek, Kenya. **Ecosystem Services**, v. 40, n. November, p. 101040, 2019.

PAIXÃO, J. F. et al. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 403–

415, 2011.

PÉREZ-CADAHÍA, B. et al. Evaluation of PAH bioaccumulation and DNA damage in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to spilled Prestige crude oil. **Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology**, v. 138, n. 4, p. 453–460, 2004.

PÉREZ-CADAHÍA, B. et al. Initial study on the effects of Prestige oil on human health. **Environment International**, v. 33, n. 2, p. 176–185, 2007.

PINHEIRO, C. V. G.; CARREIRA, R. S.; MASSONE, C. G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) Analyses in Marine Tissues Using Accelerated Solvent Extraction (ASE) in Tandem with In-Cell Purification and GC-MS. v. 32, n. 12, p. 2153–2159, 2021.

POLETO, C. et al. Urban sediment particle size and pollutants in Southern Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, n. 4, p. 317–327, 2009.

PUPOVAC, S.; MOERMAN, L.; SHELL, R. D. Bringing Shell and Friends of the Earth on stage: A one-act spectacle of oil spills in the Niger Delta. **Critical Perspectives on Accounting**, n. xxxx, p. 102264, 2020.

QIAN, Y.; WADE, T. L.; SERICANO, J. L. Sources and bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons in Galveston Bay, Texas. **Estuaries**, v. 24, n. 6, p. 817–827, 2001.

RENEGAR, D. A. et al. Tropical Oil Pollution Investigations in Coastal Systems [TROPICS]: A synopsis of impacts and recovery. **Marine Pollution Bulletin**, v. 181, n. July, p. 113880, 2022.

ROBIN, S. L.; MARCHAND, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove ecosystems: A review. **Environmental Pollution**, v. 311, n. July, p. 119959, 2022.

ROGERS, S. W. et al. Natural attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sites: Review. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 6, n. 3, p. 141–155, 2002.

ROHAL, M. et al. The effect of the Deepwater Horizon oil spill on two ecosystem services in the Northern Gulf of Mexico. **Environmental Modelling and Software**, v. 133, n. July, p. 104793, 2020.

RONCHI, B. L. DE S. et al. O petróleo e a Primeira Guerra Mundial: consequências operativas e planejamento estratégico. **Revista Perspectiva: reflexões sobre a temática internacional**, v. 8, 2015.

RYEON, S. et al. Hebei Spirit oil spill and its long-term effect on children's asthma. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 286–294, 2019.

SAM, K.; COULON, F.; PRPICH, G. Management of petroleum hydrocarbon contaminated sites in Nigeria: Current challenges and future direction. **Land Use Policy**, v. 64, p. 133–144, 2017.

SANTOS-ECHEANDÍA, J.; PREGO, R.; COBELO-GARCÍA, A. Influence of the heavy fuel spill from the Prestige tanker wreckage in the overlying seawater column levels of copper, nickel and vanadium (NE Atlantic ocean). **Journal of Marine Systems**, v. 72, n. 1–4, p. 350–357, 2008.

SEIBEL, B. A.; DRAZEN, J. C. The rate of metabolism in marine animals: Environmental constraints, ecological demands and energetic opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 362, n. 1487, p. 2061–2078, 2007.

SELIG, E. R. et al. Mapping global human dependence on marine ecosystems. **Conservation Letters**, v. 12, n. 2, p. 1–10, 2019.

SILVA, V. DE A. et al. Characterization and geochronology of the deltaic system from jequitinhonha river, Brazil. **Agriculture and Forestry**, v. 67, n. 3, p. 121–134, 2021.

SMITH, S. L. et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. **Journal of Great Lakes Research**, v. 22, n. 3, p. 624–638, 1996.

SOARES-GOMES, A. et al. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 8, p. 1359–1363, 2010.

SOARES, E. C. et al. Oil impact on the environment and aquatic organisms on the coasts of the states of Alagoas and Sergipe, Brazil - A preliminary evaluation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, n. July 2020, 2021.

SOCLO, H. H. et al. Biota accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in benin coastal waters. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 28, n. 2, p. 112–127, 2008.

SOUZA, C. A. DE. **O Caranguejo-Uçá, *Ucides Cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae), Como Espécie Bioindicadora Do Estado “Júlio De Mesquita Filho” Instituto De Biociências-Rio Claro.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2016.

SOUZA, M. R. R. et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in three environmental components from a tropical estuary in Northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, n. July, 2021.

STREHSE, J. S.; MASER, E. Marine bivalves as bioindicators for environmental pollutants with focus on dumped munitions in the sea: A review. **Marine Environmental Research**, v. 158, n. April, p. 105006, 2020.

UGOCHUKWU, U. C. et al. Exposure risks to polycyclic aromatic hydrocarbons by humans and livestock (cattle) due to hydrocarbon spill from petroleum products in Niger-delta wetland. **Environment International**, v. 115, n. March, p. 38–47, 2018.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Environmental Assessment of Ogoniland.** 1st. ed. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2011.

VIÑAS, L. et al. Accumulation trends of petroleum hydrocarbons in commercial shellfish from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 534–541, 2009.

WADE, T. L.; CANTILLO, A. Y. **Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues** Maryland, US National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA, , 1994.

WANG, H. et al. Occurrence and potential health risks assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different tissues of bivalves from Hainan Island, China. **Food and Chemical Toxicology**, v. 136, n. December 2019, p. 111108, 2020.

WANG, Y. S.; GU, J. D. Ecological responses, adaptation and mechanisms of mangrove wetland ecosystem to global climate change and anthropogenic activities. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 162, n. May, p. 105248, 2021.

XIA, Z. et al. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 22, p. 5331–5337, 2010.

YIM, U. H. et al. Rapid recovery of coastal environment and ecosystem to the Hebei Spirit oil spill's impact. **Environment International**, v. 136, n. September 2019, p. 105438, 2020.

YIM, U. H.; HONG, S. H.; SHIM, W. J. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. **Chemosphere**, v. 68, n. 1, p. 85–92, 2007.

YUNKER, M. 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, p. 489–515, 2002.

ZAMBONI, N. S. et al. The protective role of mangroves in safeguarding coastal populations through hazard risk reduction: A case study in northeast Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 229, n. August, 2022.

ZAPELINI DE MELO, A. P. et al. Disasters with oil spills in the oceans: Impacts on food safety and analytical control methods. **Food Research International**, v. 157, n. May, p. 111366, 2022.

ZHANG, H. et al. PAH residue and consumption risk assessment in four commonly consumed wild marine fishes from Zhoushan Archipelago, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 170, n. June, p. 112670, 2021.