



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

GABRIELLE MELO FERNANDES

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DE ÓLEO NA COSTA
CEARENSE: UMA PERSPECTIVA BASEADA NOS NÍVEIS E FONTES DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO E SEUS RISCOS ECOLÓGICOS E
ALIMENTARES**

FORTALEZA

2022

GABRIELLE MELO FERNANDES

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DE ÓLEO NA COSTA
CEARENSE: UMA PERSPECTIVA BASEADA NOS NÍVEIS E FONTES DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO E SEUS RISCOS ECOLÓGICOS E
ALIMENTARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA

2022

GABRIELLE MELO FERNANDES

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO DERRAMAMENTO DE ÓLEO NA COSTA
CEARENSE: UMA PERSPECTIVA BASEADA NOS NÍVEIS E FONTES DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO E SEUS RISCOS ECOLÓGICOS E
ALIMENTARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Fortaleza, ...de.....de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante
Orientador – Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Laércio Lopes Martins
Universidade Federal do Ceará (UFC) /Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)

Dra. Ligia M. B. M. Santana
Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)

Prof. Dr. Denis M.S. Abessa
Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Profª. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Aos meus pais, Irismar e Alber.

A minha filha, Maris.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, esse trabalho foi resultado de muitas mãos e eu só consegui finalizá-lo, pois tive apoio e incentivo de muitos amigos, família, professores, colaboradores e pessoas que passaram pelo meu caminho com o intuito de ajudar e tornar esse trabalho possível. Sou imensamente grata a cada um de vocês.

Agradeço a minha família que me apoiou inquestionavelmente e soube lidar com minhas ausências e vontade de finalizar esse trabalho. Aos meus pais que sempre me incentivaram e apoiaram a busca por esse sonho. Vocês são minha base e meu porto seguro. Obrigada! A minha filha Maris que viveu o dia a dia da construção desse trabalho e que com amor e respeito me ajudou a continuar. Às minhas irmãs Dani e Gisa que sempre que possível se faziam presentes na ajuda com a Maris ou nas palavras de apoio ou nas risadas. Vocês foram essenciais! E aos meus amigos, Teté e João que sempre se fizeram presentes e me ajudaram com a Maris por inúmeras vezes. Sou mais forte com e por vocês!

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Rivelino Cavalcante pelas oportunidades, direcionamentos e pelo espaço de trabalho sempre descontraído. Agradeço também pela confiança ao longo desses 12 anos de parceria e por acreditar na possibilidade de conciliar vida acadêmica e maternidade.

Agradeço ao PPGCMT pela organização e apoio durante esses anos dedicados a pós-graduação, em nome do coordenador Prof. Dr. Fábio Matos e do vice coordenador Prof. Dr. Luis Ernesto. Em especial, a secretária Isabela Abreu que sempre esteve disponível e acessível nas inúmeras situações burocráticas e *emails* trocados durante esses anos.

Agradeço ao Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, dirigido pela Prof. Dra. Maria Ozilea Bezerra Menezes, por ter sido o palco de tantos encontros maravilhosos, de tanto trabalho em prol da ciência e de tanto aprendizado. Foi meu lar desde a graduação até o doutorado e possibilitou muitas experiências e oportunidades que eu nem imaginava serem possíveis. E aos seus professores e funcionários que fazem esse instituto tão acolhedor e único, em especial ao Vagner e ao Francisco por sempre estarem dispostos a ajudar e aos inúmeros cafezinhos no meio da tarde. Foi muito mais leve com vocês! Muito obrigada!

Agradeço a equipe do LACOR – LABOMAR pelas inúmeras horas de bancada, conversas e cafezinhos. Eu fiz verdadeiros amigos dentro do laboratório e esse lugar sempre fará parte da minha história e será lembrado com muito afeto e cuidado. Especialmente ao Davi e a Lorena que na reta final me incentivaram e resgataram a possibilidade desse documento acontecer. Aos meus companheiros de bancada nessa reta final, Beatriz, Ithala, Rafael, Thaizy,

Luiza da Oceano, Luiza do mestrado, Manu, Mari, Joao Pedro, Marilia: o meu muito obrigada! Quero também agradecer a Viviane, a técnica do laboratório, pelo apoio e incentivo!

Agradeço a equipe do LEA – UFC, sob coordenação do Prof. André Oliveira pela realização das análises no FID, e em especial ao Rufino e a Kamilla que me ajudaram nas análises da fração alifática e tiraram todas as minhas dúvidas.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Teixeira pela coordenação do projeto CIRCUMPLACE que permitiu a coleta das amostras de sedimento na plataforma continental interna de Fortaleza.

Agradeço ao seu Alberto e ao tenente Araújo pelo auxílio nas coletas de sedimentos nos estuários do rio Cocó e Ceará. Além da disponibilidade e prontidão do Hugo e do seu avô Jorge na coleta dos moluscos na barra da Sabaguaba.

Agradeço a Arlene e ao Prof. Mario da UFU pelas análises no GC-MS da biota. Arlene você foi essencial na realização desse trabalho! Obrigada pela ajuda e palavras de incentivo!

Agradeço também a Profa Carla e ao Prof Jeferson pelas contribuições na banca de qualificação.

Agradeço a FUNCAP pelo fomento da bolsa de doutorado.

E, por fim, agradeço aos membros da banca examinadora que se disponibilizaram a participar e contribuir com esse trabalho.

RESUMO

A costa nordeste do Brasil tem recebido a chegada de petróleo desde agosto de 2019 até outubro de 2022, com aparecimentos e avistamentos intermitentes de óleo na costa durante esse período. O objetivo principal do presente trabalho é avaliar os impactos causados pelo derramamento de óleo na plataforma continental interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Ceará e Rio Cocó. Para isso, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foram determinados nos sedimentos superficiais antes e depois do evento que teve em início em 2019 (amostragens em 2018 e 2020) e na biota (amostragem em 2020: peixes, crustáceos e moluscos) na região costeira da cidade de Fortaleza, no nordeste do Brasil. As espécies foram escolhidas pelo seu valor comercial, pelo seu habitat (com o objetivo de avaliar espécies bentônicas e pelágicas) e pela preferência da comunidade local. São elas: a ostra (*Crassostrea rhizophorae*), a taioba (*Iphigenia brasiliensis*), a lagosta (*Panulirus meripurpuratus*), o peixe cioba (*Lutjanus analis*) e o peixe serra (*Scomberomorus brasiliensis*). Com relação aos sedimentos superficiais, a concentração total de *n*-alcanos em adição ao pristano e fitano ($\Sigma n\text{-alc}$) variou de 0,8 a 5,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $2,6 \pm 1,2$) em 2018 e de 0,4 a 3,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média = $2,0 \pm 0,9$) em 2020. Já as concentrações da mistura complexa não-resolvida variaram de 36,5 a 51,8 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os perfis dos cromatogramas da fração de alifáticos não indicam a presença de óleo na maioria das amostras da plataforma de 2020, tanto pelo padrão de distribuição dos *n*-alcanos quanto pela ausência de mistura complexa não-resolvida (MCNR) na maioria das estações. A concentração total dos 16 hidrocarbonetos policíclico aromáticos (HPAs) prioritários pela USEPA ($\Sigma 16\text{HPAs}$) variou de 8,0 a 458,1 ng g^{-1} no ano de 2018 e de 5,3 a 147,3 ng g^{-1} no ano de 2020 nos sedimentos superficiais. Os sedimentos superficiais da plataforma continental interna de Fortaleza e no estuário do Rio Cocó podem ser classificados como levemente poluídos e do estuário do Rio Ceará como moderadamente poluídos com relação ao $\Sigma 16\text{HPAs}$. Os HPAs de 4 anéis foram os compostos mais abundantes nos sedimentos da plataforma e dos estuários e as razões diagnósticas indicaram que as fontes predominantes de HPAs são pirolíticas tanto no ano de 2018 quanto no ano de 2020 e que não ocorreu uma mudança na origem dos HPAs para o sedimento em 2020, como era de se esperar após o derramamento de 2019. A avaliação do risco ecológico baseado no índice de qualidade do sedimento mostrou que o risco associado com a contaminação de HPAs foi baixo nos sedimentos da plataforma interna de Fortaleza e no rio Cocó. No estuário do Rio Ceará, o risco associado aos sedimentos foi moderado, o que pode ter sido afetado pelo sistema sanitário precário no entorno do estuário. Em geral, o risco potencial de exposição ambiental aos HPAs calculado com base nas potências carcinogênicas relativas ao benzo(a)pireno (BaP) para as amostras de sedimento superficial na costa de Fortaleza é baixo para a saúde humana. Com relação a biota, os dados obtidos indicam que os organismos amostrados, no geral, contêm baixos valores de concentração de HPAs nos músculos de peixes, crustáceos e taioba, refletindo uma baixa bioacumulação dos HPAs por esses organismos na região estudada, o que não representa um risco significativo para a saúde humana por meio do consumo. No entanto, o consumo de ostras apresenta risco para a saúde humana, devido principalmente a contribuição do benzo(a) antraceno (BaA) e do criseno (Cri) que são HPAs caracteristicamente relacionados com atividades pirolíticas e foram encontrados em concentrações altas nessa espécie no estuário do Rio Cocó. Os dados de bioacumulação de

HPAs para as espécies de peixe, moluscos e crustáceos deste estudo podem servir como referência para futuros trabalhos avaliando o impacto do derramamento de óleo, pois as consequências desse evento deverão persistir no meio ambiente por longos períodos, como foi observado em outros acidentes de derramamento de petróleo ao redor do mundo.

ABSTRACT

The northeast coast of Brazil has been receiving oil since August 2019 until now, with intermittent sightings of oil off the coast during this period. The main goal of the present work is to evaluate the impacts caused by the oil spill on the inner continental shelf of Fortaleza and on the estuaries of Rio Ceará and Rio Cocó. For this, aliphatic and aromatic hydrocarbons were quantified in surface sediments before and after the event that started in 2019 (sampling years in 2018 and 2020) and also in biota samples (fish, crustaceans and molluscs) from coastal region of Fortaleza city. The species were chosen for their commercial value, their habitat (benthic and pelagic species), and local community preference. They are: oyster (*Crassostrea rhizophorae*), taioba (*Iphigenia brasiliensis*), lobster (*Panulirus meripurpuratus*), red snapper (*Lutjanus analis*) and Spanish mackerel (*Scomberomorus brasiliensis*). Regarding surface sediments, the total concentration of *n*-alkanes ($\Sigma n\text{-alc}$), including pristane and phytane, ranged from 0.8 to 5.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mean=2.6 $\pm$ 1.2) in 2018 and from 0.4 to 3.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mean=2.0 $\pm$ 0.9) in 2020. The concentrations of the unresolved complex mixture (UCM) ranged from 36.5 to 51.8 $\mu\text{g g}^{-1}$. The profiles of 2020 aliphatic fraction chromatograms do not indicate the presence of oil in most samples not only due to the distribution pattern of *n*-alkanes but also due to the absence of UCM in most stations. Total concentration of 16 USEPA priority PAHs ($\Sigma 16\text{PAHs}$) in surface sediments ranged from 8.0 ng g^{-1} to 458.1 ng g^{-1} in 2018 and from 5.3 to 147.3 ng g^{-1} in 2020. Surface sediments of Fortaleza inner continental shelf and in the estuary of Cocó River can be classified as slightly polluted and from the estuary of the Ceará River as moderately polluted based on $\Sigma 16\text{PAHs}$. 4-ring PAHs were the most abundant compounds in the sediments from inner shelf and estuaries and diagnostic ratios indicated that the predominant sources of PAHs are pyrolytic both in 2018 and 2020 and there was no change in the origin of PAHs for the sediment in 2020, as expected after the 2019 oil spill. The ecological risk assessment based on the sediment quality index showed that the risk associated with PAH contamination was low in the sediments of Fortaleza inner shelf and Coco River estuary. In Ceará River estuary, the risk associated with sediments was moderate, which may have been affected by the precarious sanitary system around the estuary. In general, the potential risk of environmental exposure to PAHs calculated based on the carcinogenic potencies relative to BaP for surface sediment samples off the coast of Fortaleza is low for human health. Regarding biota, data obtained indicate that the organisms sampled, in general, contain low concentration values of PAH in muscles of fish, crustaceans and taioba, reflecting low bioaccumulation of PAHs by these organisms in the studied region, which does not represent a significant risk to human health.

through consumption. However, oyster consumption presents a risk to human health, mainly due to the contribution of BaA and Cri, which are PAHs characteristically related to pyrolytic activities and were found in high concentrations in this species in Cocó River estuary. The PAH bioaccumulation data for fish, mollusc and crustacean species of this study can serve as a reference for future works evaluating the impact of this oil spill, since the consequences of this event are expected to persist in the environment for long periods, as observed in other oil spill accidents around the world.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano).....	26
Figura 2. Cromatograma de extrato de amostra de sedimento contaminado com hidrocarbonetos, evidenciando a presença de MCNR.....	27
Figura 3. Principais Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos parentais.....	28
Figura 4. Principais Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos alquilados.....	29
Figura 5. Location of study area and quantity of crude oil spilled on northeast coast of Brazil. Northeast Brazilian region is composed of 9 states: Maranhão (MA), Piauí (PI), Ceará (CE), Rio Grande do Norte (RN), Paraíba (PB), Pernambuco (PE), Alagoas (AL), Sergipe (SE), and Bahia (BA).....	59
Figura 6. Flowchart of strategy used for systematic literature review.....	60
Figura 7. Classification of $\Sigma 16$ -PAHs concentrations found in surface sediment.	63
Figura 8. $\Sigma 16$ -PAHs levels in northeast Brazil in last 20 years. Sampling year considered for data input in graph.	69
Figura 9. Aliphatic hydrocarbon levels in last 20 years: a) UCM; b) TAH; c) resolved alkane; d) <i>n</i> -alkanes (considering sampling dates).....	75
Figura 10. Correlation coefficients between PAHs and AHs and sediment components (considering only positive correlations).	81
Figura 11. Surface sediment PAH diagnostic ratios: a) Flt/(Flt + Py) versus Ant/(Ant+Phe); b) Ant/(Ant+Phe) versus LMW/HMW; and c) BaA/(BaA + Cry) versus IP/(IP+BghiPe).	103
Figura 12. Diagnostic ratios of PAHs in biota (Martins <i>et al.</i> , 2020; Moreira <i>et al.</i> , 2019; Maioli <i>et al.</i> , 2010; Moreira <i>et al.</i> , 2020; Sola <i>et al.</i> , 2020): a) Flt/(Flt + Py) versus Ant/(Ant+Phe); and b) BaA/(BaA + Cry) versus IP/(IP+BghiPe).	106
Figura 13. Carbon preference index (CPI) ratio from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to CPI=1. Black vertical spotted lines refer to state division (CE=Ceará, RN=Rio Grande do Norte,	

PE=Pernambuco, AL=Alagoas, SE=Sergipe, and BA=Bahia).	108
Figura 14. Pristane/phytane ratios from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to Pri/Phy=1. Black vertical spotted lines refer to state division (CE=Ceará, PE=Pernambuco, SE=Sergipe, and BA=Bahia).	110
Figura 15. Low/high-molecular-weight hydrocarbon ratio from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to LMW/HMW=1. Black vertical spotted lines refer to state division (CE=Ceará, RN=Rio Grande do Norte, PE=Pernambuco, AL=Alagoas, SE=Sergipe, and BA=Bahia).	113
Figura 16. Localização dos pontos de amostragem na plataforma interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Ceará e rio Cocó.	130
Figura 17. Recipiente de vidro etiquetado usado para armazenamento da amostra e draga utilizada para a coleta de sedimento da plataforma.	131
Figura 18. Condições cromatográficas CG-DIC.	134
Figura 19. Rampa de temperatura utilizada no método cromatográfico da fração 2.....	136
Figura 20. Perfil de distribuição das cadeias carbônicas dos <i>n</i> -alcanos nos sedimentos superficiais nos diferentes setores da linha de costa de Fortaleza analisados.	139
Figura 21. Somatório dos 16 HPAs prioritários pela agência ambiental dos Estados Unidos nos sedimentos superficiais da região costeira de Fortaleza.....	145
Figura 22. Perfil de distribuição dos HPAs nos sedimentos superficial da plataforma costeira de Fortaleza e no estuário do rio Ceará.	146
Figura 23. Distribuição relativa dos HPAs em grupos de 2, 3, 4, 5 e 6 anéis.....	148
Figura 24. MCNR encontrada na amostra E13_20, localizada próximo a um ponto de drenagem na orla de Fortaleza.....	152
Figura 25. Razões diagnósticas de HPAs usadas para caracterizar as fontes de matéria orgânica	

sedimentar.....	154
Figura 26. Gráfico de dispersão para as razões de hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos superficiais de Fortaleza.....	156
Figura 27. Localização dos pontos de amostragem da biota na zona costeira de Fortaleza...	182
Figura 28. Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massa da Agilent.....	185
Figura 29. Cromatogramas de íons totais obtidos nas melhores condições para: padrão da mistura dos HPA, padrão interno, padrão surrogate, padrão de dibenzotiofeno, padrão de perileno e Benzo(e)pireno.	186
Figura 30. Cromatograma de íon total (TIC) obtido por análise de GC-MS:	188
Figura 31. Somatório dos 18 HPAs (ng g^{-1}) analisados nos diferentes organismos amostrados na zona costeira da cidade de Fortaleza em 2021 e 2022.....	197
Figura 32. Concentração (ng g^{-1} – peso úmido) de HPAs carcinogênicos (A) e não-carcinogênicos (B) nos crustáceos (lagosta) e moluscos (ostra e taioba) na zona costeira da cidade de Fortaleza em 2021 e 2022.	199
Figura 33. Concentração (ng g^{-1} – peso úmido) de HPAs carcinogênicos (A, C e E) e não-carcinogênicos (B, D e F) nos peixes serra e cioba na zona costeira da cidade de Fortaleza em 2021 e 2022.	200
Figura 34. Quociente de equivalência tóxica ao BaP (BaP TEQ) (ng g^{-1} - peso úmido) nos organismos estudados na zona costeira da cidade de Fortaleza.	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fontes naturais e antropogênicas da poluição por hidrocarbonetos.....	24
Tabela 2. PAHs concentrations in surface sediments (in ng g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.	64
Tabela 3. <i>n-alkanes</i> concentrations in surface sediments (in µg g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.	71
Tabela 4. Total aliphatic hydrocarbon (TAH) concentrations in surface sediments (in µg g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.	73
Tabela 5. Unresolved complex mixture (UCM) in surface sediments (in µg g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.....	74
Tabela 6. PAHs concentrations in sediment core (in ng g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.....	76
Tabela 7. Aliphatic hydrocarbon concentrations (in µg g ⁻¹) in sediment core from different aquatic ecosystems of northeast Brazil.....	78
Tabela 8. Frequency of sediment samples with PAHs levels exceeding TEL and PEL values (in ng g ⁻¹), regional levels, and SQGq.	79
Tabela 9. Spearman's non-linear correlation coefficients (R ²) illustrating dependence of PAHs on inorganic and organic fractions of sediment (Andrade <i>et al.</i> , 2019).	83
Tabela 10. PAHs concentrations in water/dissolved fraction (ng L ⁻¹) and in suspended particulate matter (ng g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.....	85
Tabela 11. Aliphatic hydrocarbon concentrations in water (in µg L ⁻¹) and in suspended particulate matter (in µg g ⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.	87
Tabela 12. DDAHs concentrations (µg L ⁻¹ Carmópolis oil equiv. and Chrysene equiv.) in different estuaries of northeast Brazil.....	88
Tabela 13. Ecotoxicological data reporting the bioaccumulation or/and effects of marine organisms exposed to hydrocarbons contaminants from aquatic environments of the	

Northeastern coast of Brazil	90
Tabela 14. Sterane and hopane concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.....	99
Tabela 15. Petroleum hydrocarbons diagnostic ratios and their values according to literature.	100
Tabela 16. Condições de operação do CG-DIC.....	133
Tabela 17. Parâmetros de identificação e quantificação para os 28 HAs analisados nesse estudo (PI-Padrão Interno; PS-Padrão Surrogate; Analito-Analito de Interesse).	134
Tabela 18. Condições cromatográficas do CG-EM.	135
Tabela 19: Parâmetros de identificação e quantificação para os 18 HPAs analisados nesse estudo (PI-Padrão Interno; PS-Padrão Surrogate; Analito-Analito de Interesse).	136
Tabela 20. Fator de potência equivalente (FPE) ao BaP usados nos cálculos para estimar o BaP equivalente (CCME, 2010).....	137
Tabela 21. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g^{-1} peso seco) nos sedimentos superficiais na zona costeira de Fortaleza em 2020 e 2018 (continua).	142
Tabela 22. Dados característicos da fração alifática dos sedimentos superficiais da linha de costa de Fortaleza, Ceará	150
Tabela 23. Valores para PEL (nível provável de efeito) e TEL (nível limiar de efeito) para os HPAs (ng g^{-1} , peso seco) em sedimentos marinhos e estuarinos, segundo o CCME (1999)..	158
Tabela 24. Risco ambiental dos sedimentos com relação aos HPAs pelos parâmetros de qualidade do sedimento e pela potência de equivalência tóxica ao BaP	159
Tabela 25. Condições cromatográficas utilizadas para a determinação dos HPA e seus compostos alquilados.....	187
Tabela 26. Compostos HPA e alquilados analisados através de SIM e suas respectivas m/z.	188
Tabela 27. Figuras analíticas de mérito e dados dos HPA estudados.	190

Tabela 28. Dose de referência e nível de preocupação para os HPAs não carcinogênicos. ...	192
Tabela 29. Fator de equivalência tóxica (TEF) ao BaP usados nos cálculos para estimar o BaP equivalente (ANVISA, 2019).....	192
Tabela 30. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g^{-1} peso úmido) no pescado (peixes, crustáceos e moluscos) na zona costeira de Fortaleza após o derramamento de óleo de 2019 (continua).	196

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	21
1 INTRODUÇÃO GERAL	21
1.1 Considerações sobre a estrutura geral do texto.....	21
1.2 Delimitação da problemática	Erro! Indicador não definido.
1.3 Referencial teórico	23
1.3.1 <i>Hidrocarbonetos de petróleo</i>	23
1.3.2 <i>Biota</i>	30
1.3.3 <i>Eventos de derramamento de petróleo</i>	35
1.4 Hipótese científica.....	38
1.5 Objetivos.....	38
1.6 Área de estudo.....	39
1.7 Referências	41
CAPÍTULO 2	53
2 LEVELS, SOURCE APPOINTMENT, AND ECOLOGICAL RISK OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN TROPICAL COASTAL ECOSYSTEMS (NORTHEAST BRAZIL): BASELINE FOR FUTURE MONITORING PROGRAMMES OF AN OIL SPILL AREA.....	53
2.1 Introduction	53
2.1.1 <i>Identifying sources of hydrocarbons</i>	56
2.1.2 <i>Northeast region of Brazil</i>	58
2.2 Materials and Methods	60
2.2.1 <i>Review strategy</i>	60
2.2.2 <i>Environmental risk</i>	61
2.3 Levels, estimates of impacts, and environmental risk of petroleum hydrocarbons	

in sediment	62
2.3.1 PAHs in surface sediment	62
2.3.2 Alkylated PAH compounds.....	69
2.3.3 AHs in surface sediment.....	70
2.3.4 PAHs and AHs in sediment cores.....	75
2.3.5 Environmental risk of PAHs in sediment.....	78
2.3.6 Influence of sediment parameters on distribution of hydrocarbons	80
2.3.7 Petroleum hydrocarbons in aquatic environments	83
2.3.8 Bioaccumulation and ecotoxicological studies	89
2.3.9 Petroleum biomarkers in surface sediment.....	97
2.4 Source appointment.....	99
2.4.1 PAHs.....	99
2.4.2 AH	107
2.5 Conclusion	115
2.5.1 Acknowledgments.....	117
2.6 References.....	117
CAPITULO 3.....	128
3 OCORRÊNCIA, FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS MARINHOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA	128
3.1 Introdução	128
3.2 Material e métodos	130
3.2.1 Coleta das amostras de sedimento.....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
3.2.2 Análise de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	
132	
3.2.3 Avaliação de risco ecológico dos sedimentos.....	137

3.3	Resultados e discussão.....	138
3.3.1	<i>Composição e nível de concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na região</i> <i>138</i>	
3.3.2	<i>Composição e nível de concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</i> <i>na região</i>	<i>140</i>
3.3.3	<i>Estimativa de fontes de hidrocarbonetos na zona costeira de Fortaleza.....</i>	<i>149</i>
3.3.4	<i>Avaliação do risco ecológico dos sedimentos.....</i>	<i>158</i>
3.4	Conclusão	160
3.5	Material Suplementar	162
3.6	Referências	164
CAPÍTULO 4.....		180
4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS RECURSOS PESQUEIROS AFETADOS PELO DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO NORDESTE: IMPACTOS DE MÉDIO PRAZO NO MEIO AMBIENTE E SEGURANÇA ALIMENTAR.....	180
4.1	Introdução	180
4.2	Material e métodos	181
4.2.1	<i>Amostragem</i>	<i>181</i>
4.2.2	<i>Processamento da amostra.....</i>	<i>182</i>
4.2.3	<i>Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na biota (QUECHERS). 183</i>	
4.2.4	<i>Análise instrumental: Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos de</i> <i>petróleo.....</i>	<i>185</i>
4.2.5	<i>Avaliação de risco a saúde humana e risco alimentar</i>	<i>191</i>
4.2.6	<i>Tratamento de dados.....</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
4.3	Resultados e discussão.....	193

4.3.1	<i>Níveis de concentração de HPAs na biota</i>	<i>193</i>
4.3.2	<i>Avaliação de risco à saúde humana e risco alimentar</i>	<i>198</i>
4.4	Conclusão	202
4.5	Material suplementar	203
4.6	Referências	208

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Considerações sobre a estrutura geral do texto

Esta tese está delimitada por quatro capítulos, sendo os três últimos organizados em formato de artigo. O primeiro capítulo condiz com a apresentação da pesquisa e a estruturação da hipótese. Além da delimitação dos objetivos gerais e específicos e da apresentação da área geográfica analisada.

O segundo capítulo apresenta uma revisão sobre as concentrações de *background* dos hidrocarbonetos de petróleo nos estados nordestinos afetados pelo derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019 e analisa a concentração de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, em diversas matrizes ambientais (sedimentos, água e biota). Este capítulo foi publicado originalmente na revista *Environmental Pollution* no ano de 2022 e conforme o documento original está na língua inglesa.

O terceiro capítulo analisa a concentração dos hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos superficiais da região costeira de Fortaleza, tanto da plataforma interna quanto dos estuários do Rio Cocó e do Rio Ceará. Além disso, as fontes dos hidrocarbonetos são estimadas e a avaliação de risco ecológico e a saúde humana é realizada. A pesquisa apresenta os resultados de comparação entre amostras coletadas 12 meses antes e 6 meses após o derramamento de 2019.

O quarto capítulo avalia os riscos para a saúde humana por meio do consumo de pescado como peixes, crustáceos e moluscos. Nesta parte, a pesquisa se baseia em regulamentação nacional e internacional para avaliar os riscos à segurança alimentar que as alterações nos recursos pesqueiros podem causar.

1.2 Delimitação do problema

Os hidrocarbonetos são compostos onipresentes no ambiente marinho com várias fontes biogênicas, sendo produzidos principalmente por organismos marinhos como algas planctônicas ou provenientes de fontes terrígenas, como, por exemplo, do escoamento da bacia de drenagem (VOLKMAN *et al.*, 1992). Além disso, as atividades humanas podem contribuir para o inventário ambiental de hidrocarbonetos por meio de fontes petrogênicas, pirogênicas e de esgoto doméstico (ANDRADE *et al.*, 2019; CAVALCANTE *et al.*, 2008; MEDEIROS;

BÍCEGO, 2004; VAEZZADEH *et al.*, 2015).

A exploração de reservas de petróleo e o uso delas como combustíveis fósseis e outros subprodutos são responsáveis pela remoção de grandes quantidades de matéria orgânica imobilizada (MO) nos depósitos sedimentares, gerando altas concentrações de hidrocarbonetos e de dióxido de carbono (CO₂) para os diferentes compartimentos ambientais do planeta, incluindo os ecossistemas marinhos (CIAIS *et al.*, 2014). Na verdade, a contribuição crônica de hidrocarbonetos para as áreas marinhas e costeiras tem carga superior à dos derrames acidentais de petróleo (GESAMP, 1993; TARR *et al.*, 2016).

As áreas costeiras estão entre os locais mais densamente povoados do mundo. Como tal, sofrem com a poluição crônica de fontes difusas urbanas e industriais e são o destino de cargas de contaminantes da drenagem das bacias hidrográficas (NAÇÕES UNIDAS, 2018a, b). Um grande número de contaminantes, como os poluentes orgânicos persistentes (POPs), são normalmente hidrofóbicos e tendem a se ligar fortemente a matéria orgânica. Consequentemente, os sedimentos costeiros atuam como uma área de deposição e reposição de compostos hidrofóbicos, como os hidrocarbonetos, que podem fornecer meios para avaliar a qualidade do habitat além de ser um indicador do status de poluição do ambiente (CCME, 2010; LONG *et al.*, 1995; NIPPER, 2000).

Quando os hidrocarbonetos atingem o ambiente costeiro, a maioria dos compostos podem ser rapidamente degradada, mas alguns podem ser preservados. Os *n*-alcanos estão presentes no ambiente costeiro, por exemplo associados a ambientes marinhos com os *n*-alcanos derivados do fitoplâncton (*n*-C₁₅ e *n*-C₁₇) ou associados a vegetação terrestre (p.e. manguezais) com os *n*-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁). Além disso, os *n*-alcanos também estão relacionados a insumos antropogênicos que podem ser sobrepostos pelos hidrocarbonetos naturais, um desafio à discriminação de diferentes fontes.

Outra forma de avaliar a contribuição de hidrocarbonetos para o meio ambiente é a utilização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são o alvo de vários estudos ambientais por apresentarem um risco carcinogênico e mutagênico comprovado para o ecossistema, além de fornecerem um maior entendimento sobre as múltiplas fontes existentes de hidrocarbonetos em ambientes complexos como o costeiro. A interpretação das razões diagnósticas dos HPAs é mais uma ferramenta que auxilia nesse processo.

Sabendo do uso desses compostos como marcadores de fontes, a área de estudo é a região da plataforma interna de Fortaleza, abrangendo desde a foz do rio Cocó até a foz do rio Ceará, além dos estuários dos respectivos rios. Recentemente, essa área foi atingida pelo derramamento de óleo de fonte desconhecida que atingiu mais de mil pontos no litoral

brasileiro, principalmente no Nordeste. Estudos anteriores na região, apontaram para uma carga de hidrocarbonetos de fontes difusas e crônicas (transporte atmosférico, escoamento superficial, pequenos vazamentos na área portuária) e predominantemente derivada de processos pirolíticos. No entanto, acredita-se que esse evento tenha mudado a qualidade ambiental da região.

Portanto, os objetivos deste estudo são identificar a composição e quantificar o nível de concentração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nos sedimentos superficiais antes e após o derramamento de óleo na região, através do uso de técnicas de cromatografia gasosa e comparar as áreas estudadas com base nas razões diagnósticas para avaliar o grau em que elas foram impactadas e se houve mudança na fonte predominante dos hidrocarbonetos na região. Além de realizar uma avaliação da possível contaminação causada na biota por meio de estudos de bioacumulação e avaliação de risco para a saúde humana.

1.3 Referencial teórico

1.3.1 Hidrocarbonetos de petróleo

Os hidrocarbonetos de petróleo entram no ambiente em uma variedade de formas e processos (Tabela 1). No ambiente marinho, a maioria dos hidrocarbonetos resulta da degradação de biomacromoléculas ou de origens terrestres, derivando de plantas. Esses hidrocarbonetos, presentes como cadeias laterais, podem ser facilmente liberados em reações bióticas e abióticas. Além disso, a produção de hidrocarbonetos por meio de reações catagênicas em sedimentos ricos em matéria orgânica contribuiu para a formação de grandes depósitos de petróleo (LIBES, 2009).

Em algumas situações, as consequências da presença de hidrocarbonetos no ambiente são imediatas, como, por exemplo, em derramamentos, enquanto em outros casos estas podem ser crônicas e menos óbvias como no caso da poluição não pontual, difusa. De modo geral, a fonte dominante de hidrocarbonetos de petróleo é a entrada crônica, mas derramamentos e outros eventos catastróficos muitas vezes recebem mais atenção (GESAMP, 1993; TARR *et al.*, 2016).

Tabela 1. Fontes naturais e antropogênicas da poluição por hidrocarbonetos.

		Escala do Impacto					
Natureza da fonte	Fonte	Aquático	Atmosfera	Local	Regional	Global	
Natural	Exsudações, erosão dos sedimentos ou rochas	Presente	Ausente	x	?	-	
	Biossíntese de organismos marinhos	Presente	Ausente	x	x	x	
Antropogénico	Transporte marinho de óleo (ex. acidentes, descargas operacionais de petroleiros)	Presente	Ausente	x	x	?	
	Produção de óleo em alto mar (perfuração, descarga, acidentes)	Presente	Presente	x	?	-	
	Frota de não-petroleiros	Presente	Ausente	x	?	-	
	Esgoto	Presente	Ausente	x	x	?	
	Terminais de petróleo, encanação, caminhões	Presente	Ausente	x	-	-	
	Rios, escoamento superficial	Presente	Ausente	x	x	?	
	Combustão incompleta de combustível	Ausente	Presente	x	x	?	

Fonte: Bianchi e Canuel (2011)

A seguir serão apresentados os principais constituintes dos hidrocarbonetos estudados: hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, isoprenóides, mistura complexa não-resolvida (MCNR)) e HPAs.

1.3.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

1.3.1.2 n -alcanos

Os n -alcanos são compostos orgânicos saturados em cadeia linear e constituídos basicamente por carbono e hidrogênio. Esses compostos são encontrados em praticamente todos os sedimentos que possuam matéria orgânica, pois são sintetizados por praticamente

todos os organismos, incluindo plantas terrestres, bactérias, micro e macroalgas (TISSOT; WELTE, 1978; VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002). Esses organismos possuem um amplo espectro de *n*-alcanos e contribuem para as fontes de hidrocarbonetos naturais nos sedimentos marinhos (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

As algas, incluindo o fitoplâncton, sintetizam *n*-alcanos de cadeias ímpares com comprimentos que variam de *n*-C₁₄ a *n*-C₃₂, sendo 90% destes compostos por *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉. Assim, os organismos marinhos são caracterizados por terem baixas concentrações de hidrocarbonetos (SCHULZ; ZABEL, 2006; BIANCHI; CANUEL, 2011).

Os *n*-alcanos sintetizados por bactérias apresentam cadeias variando de *n*-C₁₀ a *n*-C₃₀. Sabe-se também que a predominância de homólogos de número par (*n*-C₁₂ a *n*-C₂₄) é outro indício dessa origem (NISHIMURA; BAKER, 1986; GRIMALT; ALBAIGES, 1987).

As plantas vasculares terrestres são constituídas por *n*-alcanos de cadeia longa que variam de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₅, estando eles presentes nas ceras que revestem e protegem esses seres contra doenças, dessecação e danos físicos. Nelas a distribuição de *n*-alcanos é geralmente dominada por homólogos ímpares: *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ (EGLINTON; HAMILTON, 1967). Semelhante as plantas vasculares, os *n*-alcanos presentes nas paredes celulares dos fungos têm função protetora, apresentando também uma predominância de *n*-alcanos ímpares de cadeia longa. Os hidrocarbonetos de plantas terrestres podem ocultar o sinal de *n*-alcanos de petróleo em locais onde tenham uma grande entrada destes compostos (READMAN *et al.*, 2002).

As macrófitas possuem uma predominância de *n*-alcanos de cadeia média com homólogos ímpares, ou seja, uma composição de *n*-alcanos intermediária quando se considera as algas e plantas vasculares terrestres. Assim, esses organismos têm distribuições de *n*-alcanos *n*-C₂₁, *n*-C₂₃ e *n*-C₂₅ (CRANWELL, 1984; VISO *et al.*, 1993; FICKEN *et al.*, 2000).

O petróleo possui uma distribuição uniforme das cadeias carbônicas - não havendo essa dominância de pares ou ímpares (SIMONEIT, 1993). Quando existe essa diferenciação, por exemplo, predominância de cadeias maiores pode-se inferir que aquela amostra de petróleo está num estágio avançado de degradação, pois quando exposto no ambiente, o intemperismo provoca a perda de compostos mais leves por evaporação, biodegradação, dentre outros efeitos. Já quando se detecta uma maior concentração de cadeias menores seria uma evidência de um derrame recente. (UNEP, 1992).

Assim, como esses compostos orgânicos possuem uma associação com a sua origem, eles são utilizados para ajudar na avaliação da origem da matéria orgânica em matrizes ambientais – identificando e diferenciando os aportes se biogênicos ou antropogênicos.

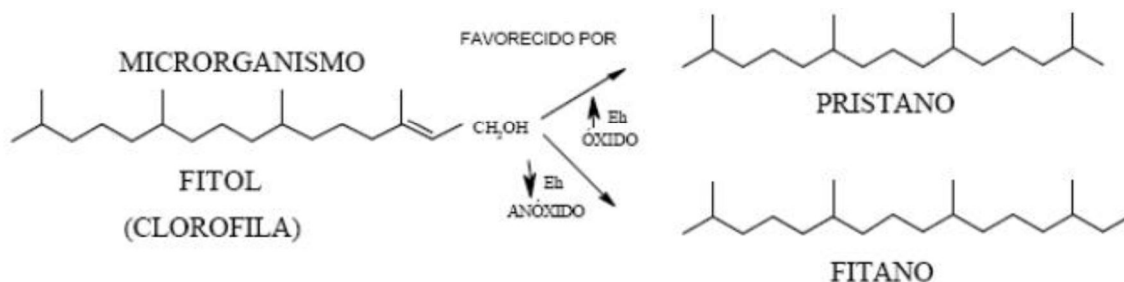
1.3.1.3 Alcanos isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos saturados de cadeia ramificada acíclica, com estrutura molecular comum e derivada do isopreno (C_5H_8), um alceno ramificado com cinco átomos de carbono, que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas comuns da natureza (PETERS; MOLDOWAN, 1993; BIANCHI; CANUEL, 2011).

O pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) são isoprenóides produzidos majoritariamente a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), um álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila a. Outras fontes para esses isoprenóides são: fontes metanogênicas ou halofílicas de lipídios para fitano e fontes derivadas do zooplâncton para o pristano (GOOSSENS *et al.*, 1984).

O que determina a formação de um composto ou outro a partir da clorofila-a é o ambiente. Enquanto em ambientes oxidantes há o predomínio de pristano, nos ambientes redutores há o favorecimento da formação de fitano (Figura 1) (CRIPPS, 1989). Organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias são responsáveis pelo predomínio de precursores de pristano em ambientes marinhos, onde ocorre a predominância do pristano sobre o fitano (VOLKMAN *et al.*, 1992). Dessa forma, é possível identificar fontes óxicas ou anóxicas, por meio da relação pristano/fitano, de acordo com a formação de cada composto.

Figura 1. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano).



Fonte: PETERS E MOLDOWAN, 1993

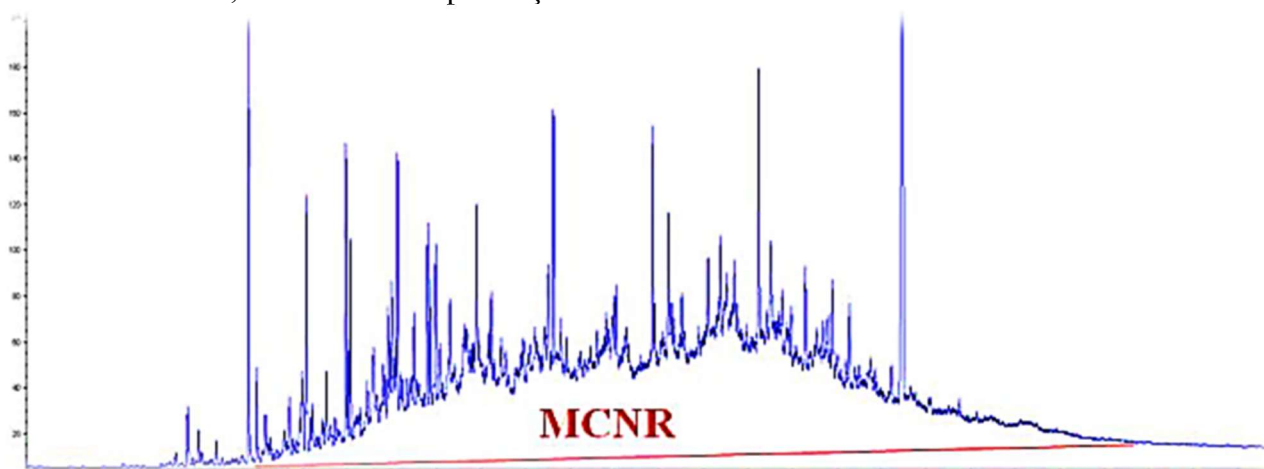
Os isoprenóides compõem a principal classe de compostos ramificados no petróleo bruto, onde não há um padrão de predominância de um composto sobre o outro (STEINHAUHER; BOEHM, 1992; JAFFÉ *et al.*, 2001; MEDEIROS; BÍCEGO, 2004a e b).

1.3.1.4 Mistura complexa não-resolvida (MCNR)

A mistura complexa não-resolvida (MCNR) recebe esse nome devido à falta de

resolução de picos de hidrocarbonetos de cadeia aberta ramificada e cíclica por meio de técnicas unidimensionais (CG) (FRYSINGER *et al.*, 2003, MARTINS, 2005). Em um cromatograma, a identificação da MCNR ocorre pela visualização de uma elevação anormal da linha de base (Figura 2). As técnicas bidimensionais (CG x CG) têm sido usadas em matrizes analíticas ambientais mais complexas, onde muitas vezes é possível identificar os compostos da MCNR (VON MUHLEN *et al.*, 2006; FRYSENGER *et al.*, 2003).

Figura 2. Cromatograma de extrato de amostra de sedimento contaminado com hidrocarbonetos, evidenciando a presença de MCNR.



Fonte: OLIVEIRA, 2016.

A MCNR pode ser encontrada em diversas fontes tais como derramamentos de óleo agudos ou crônicos, escoamento superficial urbano, deposição atmosférica e efluente industriais (FRYSINGER *et al.*, 2003). Por meio de algumas percepções a respeito da MCNR é possível estimar fontes de contaminação por óleo. A redução de picos resolvidos, acompanhada do aumento da MCNR, indica processos de intemperismo e biodegradação (SEYFFERT, 2008, TOLOSA *et al.*, 1996). Isso acontece devido a maior resistência da MCNR a processos de degradação (GOUGH; ROWLAND, 1990).

1.3.1.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

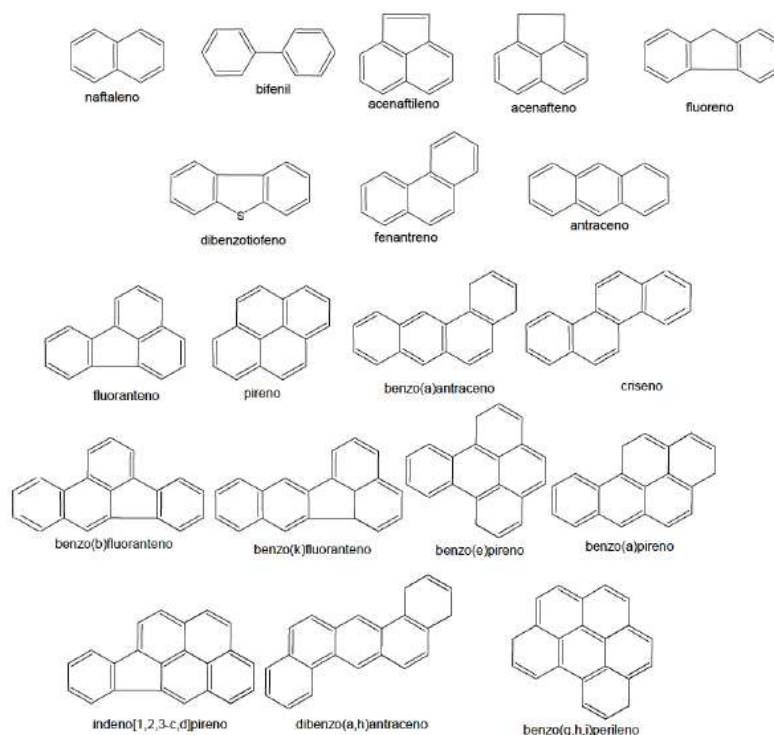
Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) apresentam dois ou mais anéis benzênicos fundidos com cinco ou seis átomos de carbono, chamados de HPAs parentais (Figura 3). Esses anéis podem apresentar ramificações de cadeias alifáticas ou heteroátomos como enxofre e oxigênio, sendo estes denominados HPAs alquilados (Figura 4).

Devido as características tóxicas, mutagênicas, cancerígenas e teratogênicas que alguns HPAs possuem, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) classificou 16

HPAs como prioritários, sendo eles: naftaleno, acenaftileno, acenaftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo[a]antraceno, pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

É importante considerar algumas propriedades físico-químicas para avaliar a distribuição desses compostos em matrizes ambientais como: água, atmosfera, solo e sedimento - além dos seus efeitos à saúde humana e ao meio ambiente (QUEIROZ, 2011). Dentre essas características têm-se a solubilidade em água, pressão do vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (Kow) e constante de partição de carbono (Koc) que fazem com que esses compostos tenham distintos destinos nas fases solúveis e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (MEIRE, 2006; CAVALCANTE, 2009).

Figura 3. Exemplos de de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) parentais.

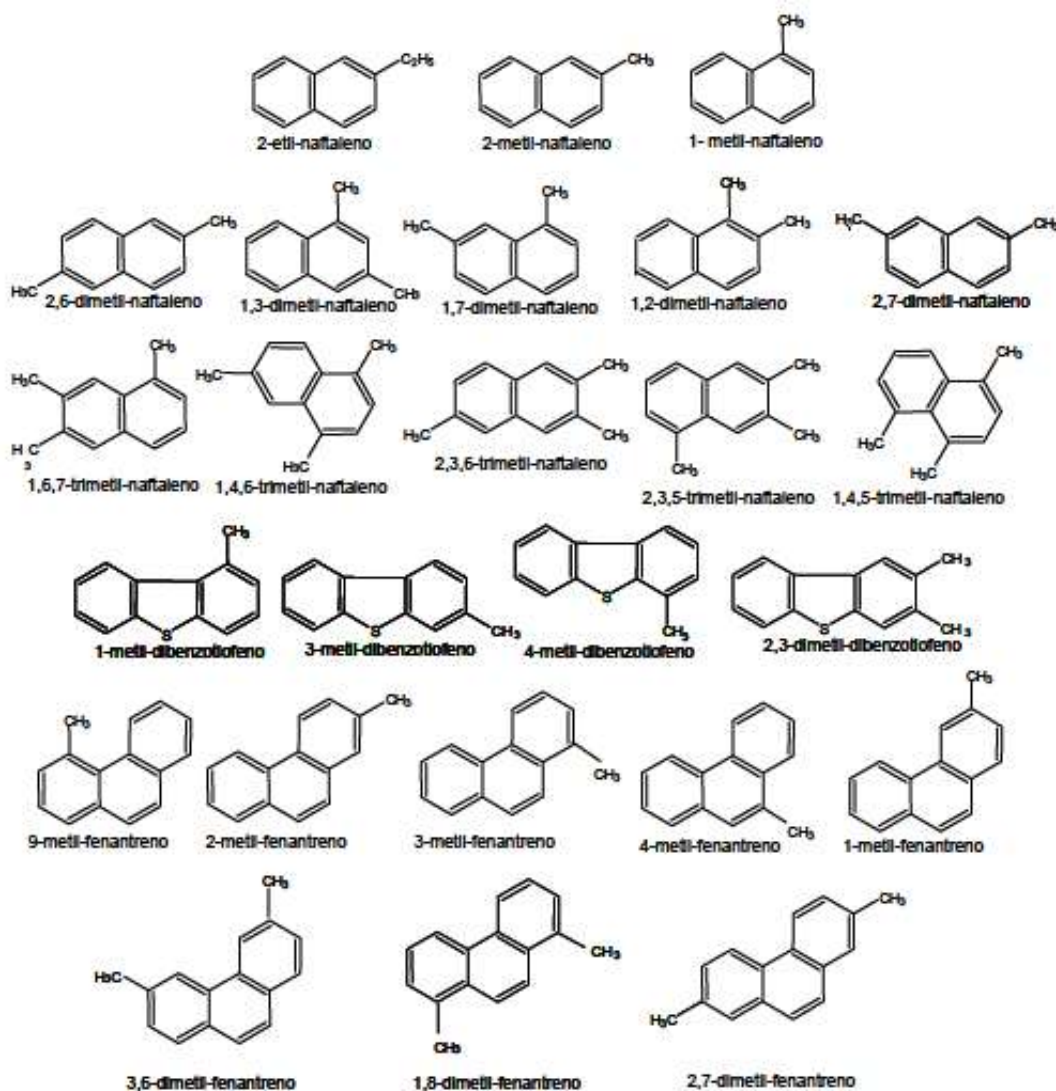


Fonte: Martins (2005).

Os HPAs podem ser divididos em dois grupos, de acordo com suas características físico-químicas: baixa e alta massa molecular. Os HPAs de baixa massa molecular (BMM) possuem de dois a três anéis aromáticos. Por sua vez são mais leves e voláteis do que os outros, apresentando maior pressão de vapor e constante de Henry. Detendo essas características, são

habitualmente detectados na atmosfera em sua fração gasosa. Estudos mostram toxicidade aguda significativa aos organismos aquáticos (NEFF, 1979). Os HPAs BMM são encontrados em maiores quantidades em petróleo e derivados, sendo os principais naftaleno, fenantreno e antraceno (UNEP, 1992; WANG, 1999).

Figura 4. Principais Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos alquilados.



Fonte: Martins, 2005.

Já os HPAs de alta massa molecular (AMM) são aqueles com 4 ou mais anéis aromáticos e comparados com os de BMM costumam se depositar próximos a sua fonte. Eles são mais pesados e menos voláteis. Além disso, são dominados por processos pirolíticos e apresentam alta interação com o material particulado, sendo mais resistentes a biodegradação (BOULOBASSI e SALIOT, 1993; WANG, 1999). Ao contrário dos mais leves, estes não são

toxicamente significativos, mas apresentam aspectos carcinogênico e mutagênico (MARTINS, 2005; WITT, 1995). O benzo(a)antraceno, benzo(b)pireno e dibenzo(a,h)antraceno estão entre os HPAs listados pela USEPA como “provavelmente cancerígenos”.

1.3.2 *Biota*

As espécies dessa pesquisa foram escolhidas pelo seu valor comercial, pelo seu habitat (com o objetivo de avaliar espécies bentônicas e pelágicas) e pela preferência da comunidade local. São elas: a ostra (*Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828), a taioba (*Iphigenia brasiliensis* Lamarck, 1818), a lagosta (*Panulirus meripurpuratus* Giraldes; Smyth, 2016), o peixe cioba (*Lutjanus analis* Cuvier, 1828) e o peixe serra (*Scomberomorus brasiliensis* Collette; Russo; Zavala-Camin, 1978). Abaixo cada uma é descrita com um pouco mais de detalhe.

1.3.2.1 *Crassostrea rhizophorae*

As ostras fazem parte da dieta humana e desempenham um papel ecológico importante em áreas costeiras (EÇA *et al.*, 2021). A *C. rhizophorae* (GUILDING, 1828), conhecida como ostra-do-mangue, é a espécie de animal mais representativa dos manguezais, vivendo atracada nas raízes, sujeita a marés e exposta a diferentes materiais encontrados na coluna d'água (NISHIDA *et al.*, 2006). A *C. rhizophorae* é comum de baixas latitudes, com distribuição do oeste indiano e do Caribe até Uruguai, também encontrada no Brasil, especificamente entre o Ceará e Santa Catarina (NASCIMENTO, 1991; PEREIRA *et al.*, 2001).

A *C. rhizophorae* pode chegar até 10 cm, contudo, em ambiente natural são atrofiadas, crescendo até um tamanho médio máximo de 5 cm (GALTSSOFF, 1964, KAMARA *et al.*, 1976). O ambiente ideal para essa espécie de ostra é aquele com salinidade entre 8 a 34‰ e temperatura entre 20 e 30°C (WAKAMATSU, 1974; GALTSSOFF, 1964; NASCIMENTO, 1991; PEREIRA *et al.*, 2001), o que faz com que sejam resistentes a grandes variações.

Esses organismos são capazes de filtrar, aproximadamente, 10L de água por hora, contudo, além de ingerirem fitoplâncton e material particulado em suspensão, também ingerem altas concentrações de elementos traços e/ou contaminantes orgânicos lipofílicos particulados e dissolvidos, incluindo HPAs (GOLDBERG, 1975; MARTINS *et al.*, 2020). Um fator agravante é a rápida absorção contrastando com a baixa metabolização, que pode levar meses até a depuração (VARANASI, 1989; FRANCIONI *et al.*, 2007).

A *C. rhizophorae* apresenta algumas características como: (a) uma grande distribuição, sem preferência por ambientes contaminados ou não-contaminados (MARTINS *et*

al., 2020); (b) são fáceis de coletar; (c) possuem uma grande variedade de tamanho (BEEBY, 2001; BASU *et al.*, 2007; MASSON *et al.* 2010); e a outras características apresentadas anteriormente, o que permite que seja amplamente usada como indicador ambiental da área onde são amostradas.

Exemplo de estudo com a ostra-do-mangue e HPAs é encontrado em Aguirre-Rubí *et al.* (2018), onde obtiveram valores referente ao somatório dos 16HPAs, com exceção do naftaleno (Naf), de 41 e 1299,5 ng g⁻¹ na Colômbia e 48 a 365 ng g⁻¹ (Σ 16HPAs menos naf) em Nicarágua. A maioria dos locais onde foram feitas as amostragens na Colômbia indicaram valores <100 ng g⁻¹, já na Nicarágua a maioria das concentrações encontradas foram um pouco acima de 100 ng g⁻¹, relatadas pela International Mussel Watch (SERICANO *et al.* 1995). No geral, os autores consideraram os valores baixos, quando comparado com os limites de outras espécies estudadas, como por exemplo a *C. virginia*, (47 a 828 ng g⁻¹).

Outro estudo feito em Trindad e Tobago, no Caribe, analisou a concentração do Σ 16 HPAs em *C. rhizophorae* no manguezal de Caroni Swamp (KANHAI *et al.*, 2015). Os autores apresentaram valores de 19,5 a 64,7 ng g⁻¹ no período chuvoso e de 109 a 362 ng g⁻¹ no período seco e indicaram que os valores encontrados representam um potencial de risco carcinogênico aos humanos que consomem essa espécie de ostra em Caroni Swamp.

1.3.2.2 *Iphigenia brasiliensis*

A *I. brasiliensis*, ou “taioba” como é conhecida no Ceará, é uma espécie de bivalve comestível encontrado desde a metade do sul da Flórida, nas Índias Ocidentais, Suriname e alguns mares do Caribe, até o Brasil, especificamente do Pará até Santa Catarina (NARCHI *et al.*, 1972; DA SILVA *et al.*, 2022; RIOS, 2009; SCARABINO *et al.* 2015). Seu tamanho corporal elevado (média de 6 cm de comprimento), é um dos fatores responsáveis pelo seu alto grau de exploração, com grande valor financeiro para as comunidades pesqueiras (LIMA *et al.*, 2017; FERREIRA; DUARTE; DA SILVA, 2019)

Essa espécie é comum de águas estuarinas rasas e calmas, onde se enterra há cerca de 15 a 20 cm de profundidade em substratos arenosos e arenosos-lamosos, mas também é encontrada em areias dentro de baías abrigadas com pouca perturbação (NARCHI *et al.*, 1972; DOMANESCHI; LOPES, 1988).

A taioba captura seu alimento por meio de filtração da água que passa pelas brânquias, com grandes quantidades de partículas que ficam retida no muco existente (MOREIRA *et al.*, 2011). Beirão *et al.* (2000) afirmam que os bivalves podem filtrar de 19 a 50

L de água por hora, contudo, nesse processo além do alimento requerido, ocorre a acumulação em seu organismo de agentes biológicos e abióticos.

Outro fator a ser adicionado é a variação morfológica e genética, quando sujeitado a uma ampla variação ambiental (NEVO 1978; BILTON *et al.* 2002), como já documentado por Van Valen (1962), em que o organismo apresentou desvio de simetria da forma e tamanho associado a estresse ambiental.

1.3.2.3 *Lutjanus analis*

A cioba, nome informal da espécie *L. analis*, é um peixe encontrado dos Estados Unidos até o Sudeste do Brasil, incluindo o Mar do Caribe e o Golfo do México. Habitam principalmente águas costeiras, em fundos de areia com vegetações, baías e manguezais, e quando adultos estão em toda a plataforma continental, bancos oceânicos, e recifes de corais, onde geralmente são capturados entre 7 e 200 m de profundidade (ALLEN, 1985; BURTON, 2002), com ótima captura no Nordeste brasileiro entre 20 e 80 m de profundidade (FRÉDOU; FERREIRA, 2005).

Os peixes da família Lutjanidae possuem corpo alongado e comprido, com comprimento médio de 50 cm, mas podendo atingir um tamanho máximo de 85 cm de comprimento médio (LESSA; NÓBREGA, 2000). Morfologicamente a *L. analis* é caracterizada pela coloração rósea esverdeada, a presença de linhas azuis abaixo do olho e mancha preta lateral abaixo dos primeiros raios da nadadeira dorsal (MENEZES; FIGUEIREDO, 1980). A maturidade da espécie ocorre por volta de cinco anos, e a idade máxima relatada é de 29 anos (BURTON, 2002). Sua dieta se baseia em peixes, camarões, caranguejos, cefalópodes e gastrópodes (FROESE e PAULY, 2006). Geralmente são solitários, com exceção da época de reprodução, quando formam grandes cardumes (WILLIAM, 1996).

Como as outras espécies aqui estudadas, a *L. analis* também possui um alto valor comercial (BORTONE E WILLIAMS, 1986; CLARO, 1991), e representam cerca de 12,5% do total de desembarque comerciais controlados no Ceará, Rio Grande do Norte e Pernambuco (RESENDE *et al.*, 2003). Apesar de ser uma espécie bastante abundante, ocorre que devido a intensa exploração na região Nordeste, a *L. analis* entrou para a lista de espécies superexploradas ou sob risco (Brasil 2004) e classificada globalmente pela União Internacional para a Conservação da Natureza (UICN) como vulnerável (UICN, 2022).

A cioba já vem sendo usada como um indicador ambiental (MCFIELD *et al.*, 2018). É o caso do estudo realizado por Carr (2020) em Cuba, onde analisaram 46HPAs parentais e

alquilados entre diversos peixes, incluindo três espécimes de *L. analis*, que apresentaram concentrações de 340 a 1,660 ng g⁻¹.

1.3.2.4 *Panulirus meripurpuratus*

As lagostas têm papel importante no comércio brasileiro, especificamente no desembarque para exportação, totalizando US\$84.082.390,00 em 2010 (DIAS-NETO 2008, OLIVEIRA *et al.*, 2015, MDIC 2018), sendo a lagosta vermelha, *P. meripurpuratus*, a principal espécie comercializada no Brasil, principalmente no Nordeste, desde 1955, com maior intensidade no Ceará e Pernambuco, que juntos somam 80% do total da captura para o mercado de exportação (PINTO PAIVA, 1958; FONTELES-FILHO *et al.*, 1988; FONTELES-FILHO, 1992; DIAS-NETO 2008, GIRALDES; SMYTH, 2016). A espécie é considerada a de maior valor comercial e está presente em 70% do peso das capturas de pesca (FONTELES-FILHO, 1997; CRUZ *et al.*, 2013), com produção estimada de 6.100 t (FAO 2018), o que corresponde a 27,6% do valor total das exportações de frutos do mar do Brasil (MDIC 2019).

A *P. meripurpuratus*, antes confundida com *Panulirus argus* Latrille, 1804 teve sua diferenciação oficializada em 2016 por Giraldes e Smyth, quando expostas mudanças morfológicas e genéticas devido a barreira geográfica do Rio Amazonas, onde ficou esclarecido que a *P. argus* é a espécie que ocorre na América do Norte e América central, enquanto a *P. meripurpuratus*, é nativa do Brasil, distribuída do Pará a Santa Catarina, incluindo as ilhas oceânicas do arquipélago de São Pedro e São Paulo, Fernando de Noronha e Atol das Rocas (MELO 1999; SILVA; FONTELES-FILHO 2011; TESCHIMA *et al.* 2012).

As espécies do gênero *Panulirus* estão distribuídos na coluna d'água da superfície a 50 m de profundidade, onde a maior biomassa da *P. meripurpuratus* está entre 41 a 50 m, em águas quentes que variam de 20 a 30°C e em latitudes até 30° (GIRALDES; SMYTH, 2016). A lagosta vermelha realiza migração trófica nos primeiros três a 4 meses do ano, em busca de local com alta concentração de alimento; e migração reprodutiva em áreas mais profundas durante o primeiro semestre, quando desovam (OLIVEIRA, 2017). A lagosta vermelha pode atingir 20,5 cm de comprimento total durante o primeiro estágio de maturação sexual (IVO; PEREIRA 1996; GEORGE, 2006; SILVA; FONTELES-FILHO 2011; BUTLER *et al.* 2013; GIRALDES *et al.* 2015A; b; como *P. argus* no Brasil), e vive por aproximadamente 18,5 anos, onde no primeiro ano de vida são planctônicas e se abrigam em águas costeiras, quando puerulus passam para recifes costeiros e bancos de fanerógamas e macroalgas, onde ficam até a fase juvenil (CRUZ *et al.*, 2013).

As lagostas são carnívoras e têm hábito alimentar noturno com preferência a

organismos com movimentos lentos, por se tornarem presas mais fáceis, é o caso dos: crustáceos, anelídeos, equinodermas e principalmente moluscos gastrópodes (KANCIRUK, 1980).

A Lista Vermelha da União Internacional para Conservação da Natureza (UICN) de espécies ameaçadas identificou o estoque permanente de *P. argus*, que anteriormente também compreendia a espécie *P. meripurpuratus*, como estando em estado de declínio constante devido à sobreexploração. No entanto, a espécie ainda não é considerada ameaçada de extinção ou ameaçada, devido à deficiência de dados em relação ao seu índice de abundância (BUTLER *et al.* 2013).

1.3.2.5 *Scomberomorus brasiliensis*

A *S. brasiliensis*, conhecida como peixe serra, é uma espécie marinha presente desde os Estados Unidos até o Sul do Brasil, com foco exploratório e comercial na região Nordeste (COLLETTE; RUSSO, 1979; ZAVALA-CAMIN, 1983; FONTELES-FILHO *et al.*, 1988). A espécie que tende a formar cardumes, habita frequentemente águas costeiras e a zona epipelágica, se locomovendo por zonas estuarinas (SILVA *et al.*, 2005).

Anteriormente identificada como *Scomberomorus maculatus*, a *S. brasiliensis* é uma espécie de peixe com grande valor comercial e grande importância na pesca artesanal no litoral nordestino, sendo uma das espécies mais consumidas em Fortaleza, junto com a cavala (*S. cavalla*) (EIRAS *et al.*, 2014, COSTA, LACERDA, 2009). O seu valor comercial está associado à sua abundância e ocorrência ao longo de todo o ano, especialmente de Abril a Agosto (ALMEIDA *et al.*, 2007). Apesar de geralmente ser consumido fresco, o serra pode ser salgado ou enlatado e os processos são refrigerados (COLLETTE, RUSSO, ZAVALA-CAMIN, 1983).

O serra é um peixe veloz e relativamente grande, que vive por aproximadamente nove anos (FONTELES-FILHO, 1988). No estudo realizado por Costa e Almeida (1974), foram medidas 32,514 espécies e encontraram uma faixa de 267 a 1250 mm de comprimento da ponta do focinho até a bifurcação da cauda. É uma espécie carnívora que se alimenta principalmente de sardinhas e peixes voadores (SUZUKI, 1983; ARAÚJO, CHELLAPPA, 2002), cefalópodes, camarões peneídeos (COLLETTE; RUSSO, ZAVALA-CAMIN, 1983) e secundariamente se alimentam de vegetais superiores (família Gramineae) e inferiores (algas) (MENEZES, 1970).

1.3.3 Eventos de derramamento de petróleo

Os eventos de derramamento de óleo no mar causam diversos impactos negativos aos ecossistemas aquáticos, pois prejudicam as atividades náuticas como: transporte, pesca e turismo – o que impacta diretamente na economia da região – além de causar efeitos negativos a vida marinha. Como forma emergencial de atenuar esse problema são utilizados diversos recursos que incluem, por exemplo, os dispersantes, as queimadas controladas e retirada do óleo superficial.

Em 20 de abril de 2010, a plataforma de petróleo *Deepwater Horizon*, da empresa British Petroleum, explodiu no Golfo do México, matando 11 pessoas. Na ocasião foram derramados 3,19 milhões de barris de petróleo na região. Alguns trabalhos foram realizados na área, dentre eles o estudo de Duan *et al.* (2018) o qual avaliou a abundância, a distribuição e a disponibilidade do óleo retido nos sedimentos Baía Jimmy cinco anos após o seu derramamento. O autor cita que em estudos passados, a concentração de hidrocarbonetos de petróleo em um cenário pretérito ao ocorrido, eram baixas (hidrocarbonetos totais 4000 – 90.000 ng g⁻¹). Após 7 meses do acidente esses valores chegaram a > 510.000.000 ng g⁻¹. Após 5 anos esse estudo detectou que concentração média dos 18 HPAs parentais era de 119.000.000 ng g⁻¹. Levando em consideração esses anos de intemperismo, o perileno foi o composto mais abundante no local, representando (23,7%) de todos esses hidrocarbonetos. Os HPAs de 3 e 4 anéis contribuíram com 44,8 e 42,8 % respectivamente.

A concentração de HPAs alquilados totais foi de 81.000.000 ng g⁻¹. Sabendo que esses compostos obtiveram uma recuperação de 99%, os pesquisadores inferiram que os alquilados são mais fotoativos do que os HPAs parentais. Essa conclusão foi baseada em estudos Zhao *et al.* (2016) em que os HPAs alquilados foram mais degradados que os seus parentais durante 14 dias de irradiação solar. Ademais, experimentos com dispersantes indicaram que 81,4% dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento permaneceram estáveis e dificilmente absorvíveis pela água do mar (Zhao *et al.*, 2016).

Outra pesquisa envolvendo acidentes com óleo foi a de Liu *et al.* (2013). Neste trabalho, foram coletadas amostras de água e sedimento em 20 estações na Baía de Dayao, bem como em áreas adjacentes na cidade de Dalian, China após 50 dias de uma explosão de oleoduto que liberou 1500 toneladas de petróleo bruto na região. As concentrações totais dos 24 HPAs avaliados variaram de 15 a 160 ng L⁻¹ na água do mar e 73 a 1900 ng g⁻¹ nos sedimentos superficiais. Os resultados para a água do mar revelaram que nos primeiros 5 km as concentrações eram muito altas e caíam drasticamente dentro de 30 km, ou seja, quanto mais

distante do derramamento, menor era a concentração de HPAs. Esse resultado fez com que os pesquisadores concluíssem que o ponto de derramamento era fonte dessas substâncias para a água do mar. Já para as amostras de sedimento, esse padrão não foi observado. Para essa matriz, as maiores concentrações encontradas foram na área industrial amostrada, estando esta localizada numa área anterior ao local do vazamento.

Nesse estudo também foram avaliadas amostras de óleo cru e o padrão de HPAs encontrados na água do mar foi semelhante ao analisado no óleo: predominância de HPAs com 2 anéis, enquanto o sedimento apresentou predominância de HPAs 4 – 6 anéis advindo de fontes pirolíticas principalmente queima de carvão e emissões veiculares.

Nakamura *et al.* (2018) avaliaram os sedimentos marinhos da Baía de Kesennuma na província de Miyagi após o derramamento de 1,1 Toneladas de óleo ocasionado por um terremoto e tsunami na região. Foram realizadas 8 coletas divididas entre os anos de 2012 a 2014 (até 3 anos após o acidente). Os resultados para os 16 HPAs prioritários da USEPA revelaram que não existiam variações temporais desses compostos e eles não apresentavam uma tendência decrescente nos anos posteriores ao acidente, os autores acreditam que os hidrocarbonetos detectados são provenientes da queima do óleo por meio de incêndios que afetaram a área no momento do derramamento. Ademais, justificou seus dados baseados em outros estudos como o de Peacock *et al.* (2007) que avaliaram mudanças de longo prazo nos HPAs causados pela poluição por óleo na Baía Buzzards em Massachusetts, e descobriram que os hidrocarbonetos com muitos anéis eram resistentes à decomposição.

Pongpiachan *et al.* (2018) também estudaram uma área afetada por derramamento de petróleo. Nesse evento, cerca de 50 toneladas de óleo vazaram em Rayong no período de outubro de 2013, ao qual afetou áreas costeiras da Tailândia. Para sua pesquisa foram coletadas em novembro de 2015, 69 estações ao redor da Ilha Koh Samed e avaliada a presença e os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Em suma, a média dos somatórios dos 12 HPAs com provável efeito carcinogênico (Fen, Ant, Fltr, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, Ind, DahA e BghiP.) foi de 32,5 ng g⁻¹, ou seja, 21 vezes e 188 vezes menor que o nível limite de efeitos (TEL) (677 ng g⁻¹) e o nível provável de efeitos (PEL) (6118 ng g⁻¹), respectivamente. Assim, as estações possuíam baixa probabilidade de efeito a biota. Uma provável explicação para esses níveis seriam o uso de dispersantes como ação emergencial, o que contribuiu para esse cenário.

Outro episódio similar aconteceu em outubro de 2003 na costa de Karachi, Paquistão, em que 31 Toneladas de óleo bruto vazaram do petroleiro Espírito Tasman. Nessa perspectiva, e 11 anos após o acidente, Kahkashan *et al.* (2019) avaliou a área afetada. As

concentrações de HPAs na região logo após o ocorrido foram de 880 a 48702 ng/g (média = 14474.25 ± 17845.95 ng g⁻¹) quantidades superiores ao valor máximo encontrado antes do acidente próximos ao porto de Karachi (2610,8 ng g⁻¹). Depois de 11 anos, o estudo realizado por Kahkashan *et al.* (2019) determinou concentrações totais de $\Sigma 16$ HPAs variando de 120,33 a 719,01 (média = 258.69 ± 141.89 ng g⁻¹). Os autores observaram que as concentrações diminuíram significativamente, e que isso se deu por meio desses anos com ações naturais de diluição, volatilização, degradação, dentre outras.

No Brasil, ocorreu o maior derramamento de óleo em termos de extensão tendo o início do seu registro em 2019. O material atingiu 11 estados, com um volume de óleo entre 5000 – 12000 m³ e foi extenso - compreendendo 2890 km de costa, na qual a maior parte atingiu o nordeste brasileiro (Soares *et al.*, 2022).

Dentre os estudos voltados para a extensão e ambientes afetados, foi constatado que o óleo alcançou distintos ecossistemas costeiros sendo eles: estuários (~ 4930km²), mangues (~ 490 km²), pradarias marinhas (~325 km²), praias (~185 km²), planícies de maré (64 km²), comunidades recifais entremarés (~46 km²) e comunidades recifais no sublitoral (~10 km²) (MAGRIS; GIARRIZZO, 2020). Ademais, estimava-se que pelo menos 55 unidades de conservação de uso sustentável e proteção integral no Atlântico Sul Tropical foram afetadas por frações do óleo (SOARES *et al.*, 2020a). Elas são essenciais para a manutenção da biodiversidade, considerando a disponibilidade de alimentos, proteção às espécies, reprodução e áreas de berçário (SOARES *et al.*, 2020a).

Lima *et al.* (2021) estudaram a influência do clima tropical e os efeitos intempéricos sobre a composição química de óleos derramados. No seu estudo, uma simulação de até 210 dias em laboratório, dois óleos brasileiros (A e B) foram submetidos às condições de irradiação e não irradiação. Os autores avaliaram distintos grupos de compostos presentes no óleo: *n*-alcanos, isoprenóides, biomarcados saturados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos polares ácidos. Durante o experimento, observou-se que isoprenóides e *n*-alcanos diminuíram após 40 dias devido à evaporação. Ao final do processo para o óleo A (120 dias), já não era mais possível identificar *n*-alcanos na amostra. Em relação ao óleo B, mais leve, houve uma perda de 83% de *n*-alcanos para amostras irradiadas e 72% para amostras não irradiadas. Quando se consideram os HPAs, houve uma diminuição para fenantreno, dibenzotiofeno e criseno, bem como seus compostos homólogos alquilados (C1, C2 e C3). Isso ocorreu tanto para unidades irradiadas e não irradiadas quanto para ambos os óleos A e B, principalmente após 20 dias de exposição. Como ambos os experimentos se comportaram de maneira semelhante, acredita-se que a evaporação sobressaiu em relação à foto-oxidação para esses

compostos.

Oliveira *et al.* (2020), analisaram amostras do derramamento de óleo que ocorreu na costa do nordeste brasileiro em 2019. O óleo coletado nas praias dos estados da Bahia e Sergipe, foi analisado e comparado com os que são produzidos no Brasil, Oriente Médio, Nigéria e Venezuela. Os autores encontraram semelhanças entre o óleo encontrado nas praias e o venezuelano – devido ambos serem oriundos de matéria orgânica marinha.

Soares *et al.* (2021) avaliaram cinco amostras de peixes coletadas em distintos pontos da costa do estado Sergipe e dois mussunins (bivalve) coletados no estado de Alagoas. O somatório dos 16 HPAs nos peixes analisados variou de 14,28 a 32,06 ng g⁻¹, sendo os HPAs que tiveram maior contribuição para as amostras foram o fluoranteno, o fluoreno e o acenafitileno. Quando considerados os mussunins, houve uma variação de 33,39 a 114,63 ng g⁻¹. Os autores compararam os valores obtidos com os estabelecidos pela NOAA devido ao derramamento do petroleiro *Exxon Valdez* no Alasca. Desta feita, as amostras de peixes e mussunins analisadas estavam minimamente contaminadas (10 - 99 µg kg⁻¹), e P10, podiam ser consideradas moderadamente contaminadas (100 - 1000 µg kg⁻¹).

Esses estudos contribuem para referências em pesquisas sobre derramamento de óleo que ficam retidos nos sedimentos marinhos, contribuindo para a compreensão dos impactos causados por esses acidentes. Ainda que se tenha que levar em consideração que cada episódio de vazamento de petróleo é único.

1.4 Hipótese científica

Essa pesquisa considera que a qualidade dos recursos ambientais, na área de estudo, está comprometida em decorrência do derramamento de óleo de 2019, de origem desconhecida.

1.5 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é a avaliação dos impactos causados pelo derramamento de óleo na plataforma continental interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Ceará e Rio Cocó. Para tal serão necessários os seguintes objetivos específicos:

- 1) Identificar a composição e quantificar o nível de concentração dos hidrocarbonetos de petróleo na região antes e após o derramamento de óleo de 2019, com base em estudos anteriores e nas campanhas realizadas, através do uso de cromatografia gasosa;

- 2) Comparar as áreas estudadas com base nas razões diagnósticas para avaliar o grau em que elas foram impactadas e se houve mudança na fonte predominante dos hidrocarbonetos;
- 3) Avaliar o risco ecológico e para a saúde humana dos sedimentos superficiais da zona costeira de Fortaleza;
- 4) Identificar os níveis de concentração e a composição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no pescado (peixes, crustáceos e moluscos) da zona costeira de Fortaleza;
- 5) Estimar o risco a saúde humana e a segurança alimentar pelo consumo desse pescado.

1.6 Área de estudo

A cidade de Fortaleza é a quinta cidade mais populosa do Brasil, com aproximadamente 2,7 milhões de habitantes (IBGE, 2020). Possui uma área de 312 km², com uma faixa litorânea de 35 km de extensão, com destaque para o Porto do Mucuri, bem como os estuários do rio Ceará e do rio Cocó.

O clima da região estudada apresenta uma forte irregularidade pluviométrica no decorrer do ano. As chuvas concentram-se em cerca de 90% no primeiro semestre do ano, tendo seu ápice no mês de abril (média de 329 mm) e com o período mais seco no mês de outubro (média de 13 mm).

A ação antrópica na região é relevante, devido ao tamanho e importância da cidade no cenário nacional. Toneladas de petróleo bruto são desembarcadas no Porto do Mucuri diariamente. O petróleo é usado para abastecer a Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste (LUBNOR) da Petrobras, localizada próxima ao porto, e que produz asfalto e lubrificantes naftênicos. A LUBNOR é responsável por cerca de 10% da produção de asfalto do país e é a principal fornecedora da região Nordeste e fornece para os estados do Amazonas, Amapá, Pará e Tocantins (PETROBRAS, 2020).

Acidentes de pequena magnitude envolvendo embarcações nas proximidades do Porto de Mucuri foram registrados nos últimos anos gerando prejuízos ambientais e econômicos. Em 2008, um acidente entre um rebocador e o navio mercante *Chembulk Shanghai* provocou o derramamento de aproximadamente três toneladas de óleo ao mar (JORNAL OPOVO, 2008). Em julho de 2012, um novo acidente, desta vez causado pelo navio mercante *SEAWIND*, ancorado no Porto de Mucuri, que naufragou e lançou cerca de 67 litros de óleo que estava armazenado em seus porões. A mancha de óleo nos dois casos se dispersou ao longo do litoral

oeste do estado, comprometendo a atividade pesqueira e a balneabilidade dos ecossistemas costeiros da região (JORNAL O POVO, 2012).

Recentemente, em setembro de 2019, o litoral do Nordeste brasileiro foi atingido pelo maior desastre ambiental provocado por vazamento de petróleo na história do país. As manchas de óleo espalharam-se pela zona costeira do estado, tornando praias impróprias para banho, levando animais a óbito (tartarugas, aves e golfinhos) e causando um impacto ambiental que ainda não foi dimensionado (FOLHA DE SÃO PAULO, 2019). No início do ano de 2022, houve o reaparecimento de material oleoso na costa cearense (SEMACE, 2022a) e segundo boletim técnico, mais de 8.200L haviam sido recolhidos e enviados para a incineração em fevereiro de 2022 (SEMACE, 2022b)

A zona estuarina do rio Ceará, localizada na porção Oeste da região metropolitana da cidade de Fortaleza está situada no limite dos municípios de Fortaleza e Caucaia. O aporte hídrico é feito pelo rio Ceará e seu principal tributário, o rio Maranguapinho. (CAVALCANTE, 2007). A bacia hidrográfica do rio Ceará é a segunda em oferta de água da região metropolitana e inclui o tributário do rio Maranguapinho que é circundada por muitos bairros da região metropolitana de Fortaleza. Essa região é caracterizada pela grande densidade populacional e de baixa renda. Diante disso, nessa região ocorre um grande input de descargas orgânicas originárias, muitas vezes de ligações clandestinas domésticas (CAVALCANTE, 2007). Atividades antrópicas como assentamentos humanos, representados por três conjuntos habitacionais situados no município de Caucaia, bem como a presença de um complexo industrial representam as principais forçantes de lançamento de resíduos na bacia (CAVALCANTE, 2007).

Um dos grandes problemas dessa bacia hidrográfica é a elevada concentração urbana dessa porção da cidade caracterizada pela ausência de sistema público de esgotamento sanitário (IPLAN, 1991). Isso compromete os índices populacionais de ocupação da área, uma vez que são gerados resíduos sólidos e líquidos, sendo carreados para os corpos hídricos adjacentes.

Outro problema ambiental na área se dá pelo lançamento de efluentes de indústrias clandestinas que estão distribuídas aleatoriamente ao longo da cidade de Fortaleza, que em muitos casos, não chegam nem a passar pelo tratamento primário, sendo lançados na rede pública de drenagem ou mesmo em cursos de água mais próximos. Estima-se que exista uma predominância de uma carga potencialmente poluidora de natureza orgânica (CAVALCANTE, 2007).

O rio Cocó é o maior rio da região metropolitana de Fortaleza com aproximadamente 45 km de extensão, desde sua nascente na Serra da Aratanha até a foz na zona estuarina no bairro

da Sabiaguaba em Fortaleza. Assim como o rio Ceará, têm sofrido ao longo dos anos com o desenvolvimento da cidade de Fortaleza, que tem contribuído para os índices de poluição decorrentes do lançamento de esgotos domésticos e industriais (VASCONCELOS & FREIRE, 1987, CAVALCANTE, 2007). A presença de um lixão no bairro Jangurussu situado às margens do rio Cocó, que durante duas décadas funcionava como o principal destino de resíduos sólidos da cidade de Fortaleza, foi fundamental para o carreamento de chorume da rampa para as margens, situação que se agravava durante a quadra chuvosa (CAVALCANTE, 2007).

Na região de manguezal do rio Cocó está situado um dos maiores empreendimento empresariais do Nordeste (Shopping Iguatemi), bem como suas vias de acesso. Aterramentos decorrentes dessas intervenções na área causa impactos ambientais na região. O complexo industrial situado na cidade de Maracanaú, bem como a expansão imobiliária nos arredores do rio Cocó acarretaram grande desmatamento (VASCONCELOS & FREIRE, 1987). A falta de políticas assistencialistas para comunidades ribeirinhas associados a problemas de infraestrutura como a falta de esgotamento sanitário, também possuem influência nos impactos causados neste ecossistema, comprometendo o sustento de famílias ribeirinhas que dependem da pesca e dos recursos oferecidos pelo manguezal (CAVALCANTE, 2007).

O rio Cocó tem um grande valor ecológico para a cidade de Fortaleza por atuar na regulação do clima, bem como serve de fonte de recursos pesqueiros e no controle de enchentes, apresentando grande potencial de lazer e educação ambiental da população.

1.7 Referências

- AGUIRRE-RUBÍ, J. R.; LUNA-ACOSTA, A.; ETXEBARRÍA, N.; SOTO, M.; ESPINOZA, F.; AHRENS, M. J.; MARIGÓMEZ, I. Chemical contamination assessment in mangrove-lined Caribbean coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae* as biomonitor species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13396–13415, 1 maio 2022.
- ALLEN, G.R. **FAO species catalogue: Vol. 6. Snappers of the world: An annotated and illustrated catalogue of Lutjanid species known to date**. v. 6, 1985.
- ALMEIDA, Z. da S. de; SILVA, C.M.L. da; CAVALCANTE, A. do N.; PAZ, A.C.; SANTOS, N.B.; GONÇALVES, F.S. Growth and first sexual maturation size of *Scomberomorus brasiliensis* (OSTEICHTHYES; SCOMBRIDAE-Collette Russo & Zavalla-Camin, 1978) on the Maranhão coast west-Brazil. **Boletim do Laboratório de Hidrologia**, v. 22, n. 1, p. 39-44, 2009.
- ARAÚJO, A. S. de; CHELLAPPA, S. Estratégia reprodutiva do peixe voador, *Hirundichthys affinis* Günther (Osteichthyes, Exocoetidae). **Revista Brasileira de zoologia**, v. 19, p. 691-702, 2002.
- ATTRILL, M. J.; STAFFORD, R.; ROWDEN, A. A. Latitudinal diversity patterns in estuarine tidal flats: indications of a global cline. **Ecography**, v. 24, n. 3, p. 318-324, 2001.

- BASU, N.; SCHEUHAMMER, A. M.; BURSIA, S. J.; ELLIOTT, J.; ROUVINEN-WATT, K.; CHAN, H. M. Mink as a sentinel species in environmental health. **Environmental Research**, v. 103, n. 1, p. 130–144, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77-90, 1998
- BEEBY, A. What do sentinels stand for? **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 285–298, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.
- BEIRÃO, L. H., TEIXEIRA, E., MEINERT, E. M., & SANTO, M. L. P. E. Processamento e industrialização de moluscos. In: SEMINÁRIO E WORKSHOP: TECNOLOGIA PARA APROVEITAMENTO INTEGRADO DO PESCADO, Campinas. Anais. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, p. 38-84, 2000.
- BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. 1st. ed. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 2011, 396 p
- BILTON, D. T.; PAULA, J.; BISHOP, J. D. D. Dispersal, genetic differentiation and speciation in estuarine organisms. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 6, p. 937-952, 2002.
- BORTONE, S. A.; WILLIAMS, J. L. Species Profiles: Life Histories and Environmental Requirements of Coastal Fishes and Invertebrates (South Florida): Gray, Lane, Mutton and Yellowtail Snappers. UNIVERSITY OF WEST FLORIDA PENSACOLA DEPT OF BIOLOGY, 1986.
- BOULOUBASSI E SALIOT, “Investigation of Anthropogenic and Natural Organic Inputs in Estuarine Sediments Using Hydrocarbon Markers (NAH, LAB, PAH),” *Oceanologica Acta*, Vol. 16, No. 2, 1993, pp. 145-161.
- BOURBONNIERE, R. A.; TELFORD, S. L.; ZIOLKOWSKI, L. A.; LEE, J.; EVANS, M. S.; MEYERS, P. A.. Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes. **Acs Symposium Series**, [S.L.], p. 133-150, 1 jul. 1997. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1997-0671.ch009>.
- BURTON, M. L. Age, growth and mortality of mutton snapper, *Lutjanus analis*, from the east coast of Florida, with a brief discussion of management implications. **Fisheries research**, v. 59, n. 1-2, p. 31-41, 2002.
- BUTLER, M.; COCKROFT, A.; MCDIARMID, A.; WAHLE, R. Panulirus Argus, Caribbean Spiny Lobster. **The IUCN Red List of Threatened Species 2011: e. T169976A6697254**, 2013.
- CARR, Brigid E. **Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Snapper (Family Lutjanidae) from Cuba and the Wider Gulf of Mexico**. University of South Florida, 2020.
- CAVALCANTE, Rivelino M. *et al.* Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 6, p.1371-1377, 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000600019>.
- CAVALCANTE, Rivelino M. *et al.* The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 91, n. 2, p.328-335, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>.

CCME, C. C. of M. of the E. Canadian Soil Quality Guidelines: Carcinogenic and Other PAHs (Environmental and Human Health Effects). Scientific Criteria Document (revised). [s.l.: s.n.]216 p.

CLARO R. Changes in Wsh assemblage structure by the eVects of intense Wsheries activities. **Tropical Ecology**. v. 32 p. 36–46, 1991.

COLLETTE, B B.; RUSSO, J.L. An introduction to the Spanish mackerels, genus *Scomberomorus*. In: **Proceedings of Colloquium on the Spanish and King Mackerel Resources of the Gulf of Mexico**, p. 3-16, 1979.

COLLETTE, BRUCE B.; RUSSO, JOSEPH L.; ZAVALA-CAMIN, LUIS ALBERTO. *Scomberomorus brasiliensis*, a new species of Spanish mackerel from the western Atlantic. **Fishery Bulletin**, v. 76, n. 1, p. 273-280, 1978.

COSTA, B. G.; LACERDA, L. D. **Concentração de mercúrio total em Cavala, *Scomberomorus cavalla*, e Serra, *Scomberomorus brasiliensis*, comercializadas nas bancas de pescado do Mucuripe, Fortaleza, Ceará.** 2009.

COSTA, R. S. da; ALMEIDA, H.T. de. Notas sobre a pesca da cavala e da serra no Ceará: Dados de 1971 a 1973. **Arquivo de Ciências do Mar**. v. 14, n. 2 -, p. 115-122, 1974.

CRANWELL, P.A.. Alkyl esters, mid chain ketones and fatty acids in late glacial and postglacial lacustrine sediments. **Organic Geochemistry**, [S.L.], v. 6, p. 115-124, jan. 1984. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90032-9](http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(84)90032-9).

CRIPPS, G.C.. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. **Antarctic Science**, [S.L.], v. 1, n. 4, p. 307-312, dez. 1989. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0954102089000465>.

CRUZ, R.; SILVA, K. C. A.; CINTRA, I. H. A. Assessment of wild spiny lobster stocks on the Brazilian continental shelf. **Crustaceana**, v. 86, n. 3, p. 336-356. 2013.

DA SILVA, P. P.; DA PAZ, J. R. L.; DO ROSÁRIO, D. D. J.; & PESO-AGUIAR, M. C. Crescimento populacional, biometria e variação conquiliológica de *Iphigenia brasiliensis* (Bivalvia: Donacidae) na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. **Heringeriana**, 16, e917986-e917986. 2022.

DIAS NETO, J. Plano de gestão para o uso sustentável de Lagostas no Brasil: *Panulirus argus* (Latreille, 1804) e *Panulirus laevis* (Latreille, 1817). **Retrieved April**, v. 20, n. 2018, p. 121, 2008.

D'OLIVEIRA, R. G. **A pesca e o pescador de lagosta em setor do litoral oriental do Nordeste do Brasil.** 2017.

DOMANESCHI, O.; LOPES, S. Informativo da SBMa – **Sociedade Brasileira de Malacologia** 87, 88 e 93. 1989. <https://doi.org/10.1242/jeb.203.17.2603>

DUAN, Jun; LIU, Wen; ZHAO, Xiao; HAN, Yuling; O'REILLY, S.e.; ZHAO, Dongye. Study of residual oil in Bay Jimmy sediment 5 years after the Deepwater Horizon oil spill: persistence of sediment retained oil hydrocarbons and effect of dispersants on desorption. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 618, p. 1244-1253, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.234>.

EÇA, G. F.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; DE SOUZA, M. M.; COSTA, P. G.; LEITE, A. S.; FILLMANN, G.; HATJE, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, 1 dez. 2021.

- EGLINTON, Geoffrey; HAMILTON, Richard J.. Leaf Epicuticular Waxes. **Science**, [S.L.], v. 156, n. 3780, p. 1322-1335, 9 jun. 1967. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>.
- EIRAS, J. C.; LIMA, J. T. X.; CRUZ, C. F.; SARAIVA, A. A note on the infection of *Scomberomorus brasiliensis* (Osteichthyes, Scombridae) by *Kudoa* sp. (Myxozoa: Multivalvulida). **Brazilian Journal of Biology**. v. 74, n. 3, p. 164-166, 2014.
- FERREIRA, M. S. N.; DUARTE, M. R.; DA SILVA, E. P. Recursos pesqueiros de mariscagem: uma revisão da literatura sobre *Iphigenia brasiliensis*. **Ensaio e Ciência C Biológicas Agrárias e da Saúde**, v. 23, n.1, p. 24-34, 2019.
- FICKEN, K.j *et al.* An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, [s.l.], v. 31, n. 7-8, p.745-749, jul. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380\(00\)00081-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380(00)00081-4).
- FIGUEIREDO, J.L de; MENEZES, N. A. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil: Teleostei**. Universidade de São Paulo, 1980.
- FONTELES-FILHO, A. A. Population dynamics of spiny lobsters (Crustacea: Palinuridae) in Northeast Brazil. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 44, n. 2/3, p. 191-196, 1992.
- FONTELES-FILHO, A. A. Spatial distribution of the lobster species *Panulirus argus* and *P. laevicauda* in northern and northeastern Brazil in relation to the distribution of fishing effort. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 49, n. 3, p. 172-176, 1997.
- FONTELES-FILHO, A. A.; XIMENES, M. O. C.; MONTEIRO, P. H. M. Sinopse de informações sobre as lagostas *Panulirus argus* e *Panulirus laevicauda*, no Nordeste do Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 27, p. 1-19, 1988.
- FRANCIONI, E.; WAGENER, A. de L. R.; SCOFIELD, A. de L.; DEPLEDGE, M. H.; CAVALIER, B.; SETTE, C. B.; CARVALHOSA, L.; LOZINSKY, C.; MARIATH, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space–time observations, source investigation and genotoxicity. **Science of The Total Environment**, v. 372, n. 2–3, p. 515–531, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.
- FRÉDOU, T.; FERREIRA, B. P. Bathymetric trends of northeastern Brazilian snappers (Pisces, Lutjanidae): implications for the reef fishery dynamic. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 787-800, 2005
- FROESE, R.; PAULY, D. FishBase. World Wide Web electronic publication. Available from: www.fishbase.org, version (05/2006).
- FRYSINGER, Glenn S.; GAINES, Richard B.; XU, Li; REDDY, Christopher M.. Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 37, n. 8, p. 1653-1662, 12 mar. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es020742n>.
- GALTSOFF, P.S. **The American oyster, Crassostrea virginica gmelin**. US Government Printing Office, 1964.
- GEORGE, R. W. Tethys sea fragmentation and speciation of *Panulirus* spiny lobsters. **Crustaceana**, v. 78, n. 11, p. 1281-1309, 2006.
- GESAMP (1993) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. GESAMP

Reports and Studies, No. 50, London.

GESAMP (1993) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. GESAMP Reports and Studies, No. 50, London.

GIRALDES, B. W.; SILVA, A.Z.; CORRÊA, F.M.; SMYTH, D.M. Artisanal fishing of spiny lobsters with gillnets—A significant anthropic impact on tropical reef ecosystem. **Global Ecology and Conservation**, v. 4, p. 572-580, 2015.

GIRALDES, B. W.; SMYTH, D. M. Recognizing *Panulirus meripurpuratus* sp. nov.(Decapoda: Palinuridae) in Brazil—Systematic and biogeographic overview of *Panulirus* species in the Atlantic Ocean. **Zootaxa**, v. 4107, n. 3, p. 353–366-353–366, 2016.

GIRALDES, Br. W.; COELHO FILHO, P. A.; SMYTH, D. M. Decapod assemblages in subtidal and intertidal zones—Importance of scuba diving as a survey technique in tropical reefs, Brazil. **Global Ecology and Conservation**, v. 3, p. 163-175, 2015a.

Goldeberg, E.D. The mussel watch- a first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin* v. 6, n. 7, p. 111–114, 1975. <https://doi.org/10.1007/BF00398031>.

GOOSSENS, H; A DUE,; LEEUW, J.W de; GRAAF, B van de; SCHENCK, P.A. The Pristane Formation Index, a new molecular maturity parameter. A simple method to assess maturity by pyrolysis/evaporation-gas chromatography of unextracted samples. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 52, n. 5, p. 1189-1193, maio 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90272-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(88)90272-4).

GOUGH, M. A.; ROWLAND, S. J.. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature**, [S.L.], v. 344, n. 6267, p. 648-650, abr. 1990. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/344648a0>.

GRIMALT, Joan; ALBAIGÉS, Joan. Sources and occurrence of C₁₂–C₂₂n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 51, n. 6, p. 1379-1384, jun. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90322-x](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(87)90322-x).

IBAMA,2020. Localidades Afetadas. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/2020-02-19_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf Acesso: 24 de fev de 2020

IBGE, 2020 – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/ce/fortaleza.html>. Acesso: 30 de jan de 2020

IPLAN – Instituto de Planejamento do Município de Fortaleza. Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Fortaleza.- Síntese Diagnóstica. Fortaleza, 1991.

IVO, C. T. C.; PEREIRA, J. A. Sinopse das principais observações sobre as lagostas *Panulirus argus* (Latreille) e *Panulirus laevicauda* (Latreille), capturadas em águas costeiras do Brasil, entre os estados do Amapá e do Espírito Santo. **Boletim Técnico Científico do CEPENE**, v. 4, n. 1, p. 7-94, 1996.

JAFFÉ, Rudolf; MEAD, Ralph; HERNANDEZ, Maria e; PERALBA, Maria C; A DIGUIDA, Olga. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, [S.L.], v. 32, n. 4, p. 507-526, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380\(00\)00192-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380(00)00192-3).

JAMES, M. O.; ALTMAN, A. H.; LI, C. L. J.; BOYLE, S. M. Dose-and time-dependent formation of benzo [a] pyrene metabolite DNA adducts in the spiny lobster, *Panulirus argus*.

Marine environmental research, v. 34, n. 1-4, p. 299-302, 1992.

JAMES, M. O.; SHERMAN, B.; FISHER, S. A.; AND BEND, J. R. Benzo(a)pyrene metabolism in reconstituted monooxygenase systems containing cytochrome P-450 from lobster (*Homarus americanus*) hepatopancreas fractions and NADPH cytochrome P-450 reductase from pig liver. **Bull. MI. Desert Isl. Biol. Lab.** v. 22, p. 37-39, 1982

JORNAL O POVO, 2008. Acidente provoca derramamento de óleo no Mucuripe. 3 de mar de 2008 Disponível em: <https://diariodonordeste.verdesmares.com.br/editorias/metro/acidente-provoca-derramamento-de-oleo-no-mucuripe-1.617486>

KAHKASHAN, Sanober; WANG, Xinhong; YA, Miaolei; CHEN, Jianfang; WU, Yuling; CAI, Yizhi; SALEEM, Monawwar; INAM, Asif; AFTAB, Javed. Evaluation of marine sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons along the Karachi coast, Pakistan, 11 years after the Tasman Spirit oil spill. **Chemosphere**, [S.L.], v. 233, p. 652-659, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.217>.

KAMARA, A. B.; MCNEIL, K.; QUAYLE, D. B. Tropical mangrove oyster culture: problems and prospects. In: **FAO, Rome (Italy). Fishery Resources and Environment Div. FAO Technical Conference on Aquaculture. Kyoto (Japan).** 26 May 1976.

KANCIRUK, P. Ecology of juvenile and adult Palinuridae (spiny lobsters). In: COBB, J. S.; PHILLIPS, B. F. (Ed.). **The biology and management of lobsters, volume 2: Ecology and management.** New York: Academic Press, p. 59-96, 1980.

KANHAI, L. D. K.; GOBIN, J. F.; BECKLES, D. M.; LAUCKNER, B.; MOHAMMED, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Crassostrea rhizophorae* and *Cathorops spixii* from the Caroni Swamp, Trinidad, West Indies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 1366–1379, 1 jan. 2015.

LESSA, R.; NÓBREGA, M.F. de. Guia de identificação de peixes marinhos da região Nordeste. **Programa REVIZEE, Score-NE. Recife, PE, Brazil**, v. 128, 2000.

LIMA, Bárbara D.; MARTINS, Laercio L.; SOUZA, Eliane S. de; PUDENZI, Marcos A.; CRUZ, Georgiana F. da. Monitoring chemical compositional changes of simulated spilled Brazilian oils under tropical climate conditions by multiple analytical techniques. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 164, p. 111985, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111985>.

LIMA, S. F. B.; LUCENA, R. A.; SANTOS, G. M.; SOUZA, J. W.; CHRISTOFFERSEN, M. L.; GUIMARÃES, C. R.; OLIVEIRA, G. S. Inventory of mollusks from the estuary of the Paraíba River in northeastern Brazil. **Biota Neotropica**, v. 17. 2017.

LITTLE, P. J.; JAMES, M. O.; PRITCHARD, J. B.; BEND, J. R. Temperature-dependent disposition of [14C] benzo (a) pyrene in the spiny lobster, *Panulirus argus*. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 77, n. 2, p. 325-333, 1985.

LIU, Xianjie; JIA, Hongliang; WANG, Luo; QI, Hong; MA, Wanli; HONG, Wenjun; GUO, Jianguo; YANG, Meng; SUN, Yeqing; LI, Yi-Fan. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in concurrently monitored surface seawater and sediment along Dalian coast after oil spill. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 90, p. 151-156, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.12.024>.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.

MAGRIS, Rafael Almeida; GIARRIZZO, Tommaso. Mysterious oil spill in the Atlantic

Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 153, p. 110961, abr. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>.

MARTINS, A. B. D. O.; ASSIS, A. H. S.; CARDOSO-FILHO, M. S.; HATJE, V.; MOREIRA, I. T. A.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine pollution Bulletin**, 151, 110781-110787, 2020.

MARTINS, César de Castro; MONTONE, Rosalinda Carmela; GAMBA, Rosa Carvalho; PELLIZARI, Vivian Helena. Sterols and fecal indicator microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica. **Brazilian Journal Of Oceanography**, [S.L.], v. 53, n. 1-2, p. 1-12, jun. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1679-87592005000100001>.

MASSON, S.; COUILLARD, Y.; CAMPBELL, P. G. C.; OLSEN, C.; PINEL-ALLOUL, B.; PERCEVAL, O. Responses of two sentinel species (*Hexagenia limbata*-mayfly; *Pyganodon grandis*-bivalve) along spatial cadmium gradients in lakes and rivers in northwestern Quebec. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 143–158, 2010. Disponível em: <www.rsc.org/jem>.

MCFIELD, M.; KRAMER, P.; ALVAREZ-FILIP, L.; DRYSDALE, I.; RUEDA FLORES, M.; GIRÓ PETERSEN, A.; SOTO, M.; Mesoamerican Reef Report Card 2018, an Evaluation of Ecosystem Health. Fort Lauderdale, USA, pp. 15. 2018.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. Grupos de Produtos: Exportação. Retrieved June 11, 2018.
<http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>.

MEDEIROS, Patricia Matheus; BÉCEGO, Márcia Caruso. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP—Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 49, n. 9-10, p. 761-769, nov. 2004. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.06.001>.

MEIRE, R. O. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro. Rio de Janeiro, 2006. 53 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, Rio de Janeiro. 2006.

MELO, G.A.S. Manual de Identificação dos Crustacea Decápodo do Litoral Brasileiro: Anomura, Thalassinidea, Palinuridea e Astacidea. FAPESP. Ed. **Plêiade**, Museu de Zoologia. Universidade Estadual de São Paulo. 1999.

MENEZES, M. F. DE. Alimentação da serra, *Scomberomorus maculatus* (Mitchill), em águas costeiras do Estado do Ceará. **Arquivo de Ciências do Mar**. v. 10, n. 2, p. 171-176, 1970

MOREIRA, A.S. *et al.* Qualidade sanitária da água e de bivalves *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) na praia do Jabaquara, Paraty, RJ. **Revista Biociências**, v.17, n.1, p.66-71, 2011.

MOREIRA, C.M. Espécies de arsênio em moluscos bivalves determinadas por LC-ICP-MS E LC-CVG-ICP-MS após extração assistida por microondas. 2013. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

NAKAMURA, Mayuko; IKEDA, Yoshichika; MATSUMOTO, Akira; MAKI, Hideaki; ARAKAWA, Hisayuki. Distribution of hydrocarbons in seabed sediments derived from tsunami-spilled oil in Kesennuma Bay, Japan. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 128, p.

115-125, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.018>.

NARCHI, W. (1972). On the biology of *Iphigenia brasiliensis* Lamarck, 1818 (Bivalvia, Donacidae). **Journal of Molluscan Studies**, 40(2), 79-91.

NASCIMENTO, I. A. *Crassostrea rhizophorae* (Guilding) and *C. Brasiliana* (Lamarck) in South and Central America. Em: **Estuarine and Marine Bivalve Mollusk Culture**. [s.l.] CRC Press, 2018. p. 125–134.

NEFF, J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, Essex.

NEVO E. Genetic variation in natural populations: patterns and theory. **Theoretical population biology**, v. 13, n. 1, p. 121-177, 1978.

NIPPER, M. Current approaches and future directions for contaminant-related impact assessments in coastal environments: Brazilian perspective. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, v. 3, n. 4, p. 433–447, 2000.

NISHIDA, A. K.; NORDI, N.; OMULO ROMEU DAN ´ OBREGA ALVES, R. ^ . Mollusc Gathering in Northeast Brazil: An Ethnoecological Approach. **Human Ecology**, v. 34, n. 1, 2006. . Acesso em: 20 out. 2022.

NISHIMURA, Mitsugu; BAKER, Earl W.. Possible origin of with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 50, n. 2, p. 299-305, fev. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90178-x](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(86)90178-x).

OLIVEIRA, Olívia M.C. de; QUEIROZ, Antônio F. de S.; CERQUEIRA, José R.; SOARES, Sarah A.R.; GARCIA, Karina S.; PAVANI FILHO, Aristides; ROSA, Maria de L. da S.; SUZART, Caroline M.; PINHEIRO, Liliane de L.; MOREIRA, Ícaro T.A.. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 160, p. 111597, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111597>.

OLIVEIRA, V. S.; Andrade, H. A.; Hazin, F. H. V.; & Vieira, A. C. Pesca da lagosta com covos na costa central de Pernambuco: taxas de captura da lagosta e fauna acompanhante. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 2, p. 373-385, 2018.

PEACOCK, Emily E.; HAMPSON, George R.; NELSON, Robert K.; XU, Li; FRYSSINGER, Glenn S.; GAINES, Richard B.; FARRINGTON, John W.; TRIPP, Bruce W.; REDDY, Christopher M.. The 1974 spill of the Bouchard 65 oil barge: petroleum hydrocarbons persist in Winsor cove salt marsh sediments. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 54, n. 2, p. 214-225, fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.10.007>.

PEREIRA, O. M.; MACHADO, I. C.; HENRIQUES, M. B.; YAMANAK, N. Crescimento da ostra *Crassostrea brasiliensis* semeada sobre tabuleiro em diferentes densidades na região estuarino-lagunar de Cananéia-SP (25° S, 48° W). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 27, n. 2, p. 163–174, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.

PETROBRAS, 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-lubrificantes-e-derivados-do-nordeste-lubnor.htm>. Acesso em: 12 de fev de 2020.

PINTO PAIVA, M. On the spiny lobster fishing in Ceará. **Boletim de Antropologia**, Fortaleza, v. 2, n. 1, p. 63-70, 1958.

- PONGPIACHAN, S.; HATTAYANONE, M.; TIPMANEE, D.; SUTTINUN, O.; KHUMSUP, C.; KITTIKOON, I.; HIRUNYATRAKUL, P. Chemical characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 2013 Rayong oil spill-affected coastal areas of Thailand. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 233, p. 992-1002, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.096>.
- QUEIROZ, M. S. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo do estuário do rio Potengi, região da grande Natal (RN): implicações ambientais. Natal –RN, 114p. 2011. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em ciência engenharia de petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2011.
- READMAN, J.W; FILLMANN, G; TOLOSA, I; BARTOCCI, J; VILLENEUVE, J.-P; CATINNI, C; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 48-62, jan. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x\(01\)00189-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(01)00189-8).
- RESENDE, S. M.; FERREIRA, B. P.; FREDOU, T. A pesca de lutjanídeos no Nordeste do Brasil: histórico das pescarias, características das espécies e relevância para o manejo. **Bol. Técn. Cient. CEPENE**, v. 11, n. 1, p. 257–270, 2003.
- RIOS, E. C. Compendium of brazilian sea shells, Rio Grande, Brasil. **Evangraf, Rio Grande**, 676p, 2009
- S., G. C.. B. P. Tissot & D. H. Welte 1978. Petroleum Formation and Occurrence: a new approach to oil and gas exploration.xviii + 538 pp., 243 figs, 70 tables. berlin, heidelberg, new york. **Geological Magazine**, [S.L.], v. 116, n. 3, p. 243-244, maio 1979. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0016756800043685>.
- SCARABINO, F.; ZELAYA, D.G.; ORENSANZ, J.M.; ORTEGA, L.; DEFEO, O.; SCHWINDT, E.; CARRANZA, A.; ZAFFARONI, J.C.; MARTÍNEZ, G.; SCARABINO, V.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F. Cold, warm, temperate and brackish: Bivalve biodiversity in a complex oceanographic scenario (Uruguay, southwestern Atlantic). **American Malacological Bulletin**, v. 33, n. 2, p. 284-301, 2015
- SCHULZ, Horst D.; ZABEL, Matthias. Marine Geochemistry, [s.l.], p.1-574, 2006. Springer-Verlag. <http://dx.doi.org/10.1007/3-540-32144-6>.
- SEYFFERT, B. H. Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos e esteróides no Complexo Estuarino no Paranaguá (Paraná, Br). 189 folhas. Tese de Doutorado, FURG, Rio Grande, Agosto/2008.
- SEMACE, 2022a. **Informe Geral: Atualização sobre o reaparecimento de manchas de óleo nos municípios litorâneos do Ceará em 2022**. Disponível em: https://www.sema.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/36/2022/02/Oficio_informe_oleo_2022_180220221.pdf
- SEMACE, 2022b. **Manchas de óleo: 8.200 mil litros de material recolhido, segundo SEMACE**. Disponível em: <https://www.semace.ce.gov.br/2022/02/17/manchas-de-oleo-8-200-mil-litros-de-material-recolhido-segundo-semace/>
- SIKKA, H. C.; RUTKOWSHI, J. P.; KANDASWAMI, C.; KUMAR, S.; EARLEY, K.; GUPTA, R. C. Formation and persistence of DNA adducts in the liver of brown bullheads exposed to benzo [a] pyrene. **Cancer letters**, v. 49, n. 1, p. 81-87, 1990.
- SILVA, A. C.; FONTELES-FILHO, A. A. Avaliação do defeso aplicado à pesca da lagosta no nordeste do Brasil. **Editora Expressão Gráfica, Fortaleza**, 2011.
- SILVA, G. C.; DE CASTRO, A. C. L.; GUBIANI, É. A. Estrutura populacional e indicadores

reprodutivos de *Scomberomorus brasiliensis* Collette, Russo e Zavala-Camin, 1978 (Perciformes: Scombridae) no litoral ocidental maranhense. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 27, n. 4, p. 383-389, 2005.

SILVA, M. D.; MACÊDO, S. J.; SILVA, H. K. Avaliação das concentrações de metais-traço em moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliensis* (Gmelin, 1791) e *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) no estuário do rio Ipojuca–Ipojuca–PE, Brasil. **Trop. Oceanography Online**, v. 41, n. 1-2, p. 154-172, 2013.

SIMONEIT, Bernd R.T. Aqueous high-temperature and high-pressure organic geochemistry of hydrothermal vent systems. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 57, n. 14, p. 3231-3243, jul. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90536-6](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(93)90536-6).

SOARES, Emerson Carlos; BISPO, Mozart Daltro; VASCONCELOS, Vivian Costa; SOLETTI, João Inácio; CARVALHO, Sandra Helena Vieira; OLIVEIRA, Maria Janaína de; SANTOS, Mayara Costa dos; FREIRE, Emerson dos Santos; NOGUEIRA, Aryanna Sany Pinto; CUNHA, Francisco Antônio da Silva. 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**, [S.L.], v. 171, p. 112723, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112723>.

SOARES, Marcelo de Oliveira; TEIXEIRA, Carlos Eduardo Peres; BEZERRA, Luís Ernesto Arruda; PAIVA, Sandra Vieira; TAVARES, Tallita Cruz Lopes; GARCIA, Tatiane Martins; ARAËJO, Jorge Thé de; CAMPOS, Carolina Coelho; FERREIRA, Sarah Maria Cavalcante; MATTHEWS-CASCON, Helena. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, [S.L.], v. 115, p. 103879, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103879>.

SOARES, Marcelo Oliveira; TEIXEIRA, Carlos Eduardo Peres; BEZERRA, Luis Ernesto Arruda; RABELO, Emanuelle Fontenele; CASTRO, Italo Braga; CAVALCANTE, Rivelino Martins. The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 29, n. 13, p. 19869-19877, 21 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-18710-4>.

SORIANO, J. A.; VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; GONZÁLEZ, J. J.; ORTIZ, L.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. 2006. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/scitotenv>. Acesso em: 21 out. 2022.

STEINHAUER, Margarete S.; BOEHM, Paul D.. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 223-253, jan. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-1136\(92\)90140-h](http://dx.doi.org/10.1016/0141-1136(92)90140-h).

SUZUKI, C.R. Guia de peixes do litoral brasileiro. **Book's Edições Ltda.**, 349 p., Rio de Janeiro, 1983.

TARR, Matthew *et al.* Weathering of Oil Spilled in the Marine Environment. **Oceanography**, [s.l.], v. 29, n. 3, p.126-135, 1 set. 2016. The Oceanography Society. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2016.77>.

TARR, Matthew; ZITO, Pheobe; OVERTON, Edward; OLSON, Gregory; ADKIKARI, Puspa; REDDY, Christopher. Weathering of Oil Spilled in the Marine Environment. **Oceanography**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 126-135, 1 set. 2016. The Oceanography

Society. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2016.77>.

TESCHIMA, M. M.; JÚNIOR, E. F.; FREIRE, A. S. New records of marine mantis shrimp, crabs and lobsters (Crustacea) from Santa Catarina State, southern Brazil (27 15' S 48 25' W). **Marine Biodiversity Records**, v. 5, 2012.

TOLOSA, Immaculada; BAYONA, Josep M.; ALBAIGÉS, Joan. Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Sulfur/Oxygen Derivatives in Northwestern Mediterranean Sediments: • spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 2495-2503, 1 jul. 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es950647x>.

UNEP (UNITED ENVIRONMENT PROGRAMME). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies. N° 20, 1992.

VAN VALEN, L. A study of fluctuating asymmetry. **Evolution**, p. 125-142, 1962.

VARANASI, U.; REICHERT, W. L.; LE EBERHART, B. T.; & STEIN, J. E. Formation and persistence of benzo [a] pyrene-diolepoxide-DNA adducts in liver of English sole (*Parophrys vetulus*). **Chemico-Biological Interactions**, v. 69, n. 2-3, p. 203-216, 1989.

VASCONCELOS, F. P.; FREIRE, G. S. S. Estudo preliminar dos aspectos hidrodinâmicos e sedimentológicos do estuário do Cocó, Estado do Ceará. Arquivos de Ciências do Mar. Fortaleza: UFC, 1987.

VISO, A.-C.; PESANDO, D.; BERNARD, P.; MARTY, J.-C.. Lipid components of the mediterranean seagrass *Posidonia Oceanica*. **Phytochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 2, p. 381-387, set. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-9422\(93\)80012-h](http://dx.doi.org/10.1016/0031-9422(93)80012-h).

VOLKMAN, John K.; HOLDSWORTH, Daniel G.; NEILL, Glen P.; BAVOR, H.J.. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 112, n. 2-3, p. 203-219, mar. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90188-x](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(92)90188-x).

VON MÜHLEN, Carin; ZINI, Claudia Alcaraz; CARAMÃO, Elina Bastos; MARRIOTT, Philip J.. Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1105, n. 1-2, p. 39-50, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.036>

WAKAMATSU, T.A. Ostra de Cananéia e Seu Cultivo, S. Paulo, **Superintendência do Litoral Paulista**, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 1974.

WANG, Huijie J.; DALL, Marie-Thérèse Le; WACHÉ, Yves; LAROCHE, Céline; BELIN, Jean-Marc; GAILLARDIN, Claude; NICAUD, Jean-Marc. Evaluation of Acyl Coenzyme A Oxidase (Aox) Isozyme Function in the n -Alkane-Assimilating Yeast *Yarrowia lipolytica*. **Journal Of Bacteriology**, [S.L.], v. 181, n. 17, p. 5140-5148, set. 1999. American Society for Microbiology. <http://dx.doi.org/10.1128/jb.181.17.5140-5148.1999>.

WILLIAM, M. J. Biology, fisheries and culture of tropical groupers and snappers. 1996.

WITT, G.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 31, n. 4-12, p. 237-248, abr. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326x\(95\)00174-l](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326x(95)00174-l).

ZAVALA-CAMIN, L. A. Característica das espécies brasileiras da família scombridae (Osteichthyes Perciforme). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 10, n. Único, p. 73-94, 1983.

ZHAO, Xiao; LIU, Wen; FU, Jie; CAI, Zhengqing; O'REILLY, S.e.; ZHAO, Dongye.

Dispersion, sorption and photodegradation of petroleum hydrocarbons in dispersant-seawater-sediment systems. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 109, n. 1, p. 526-538, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016>.

CAPÍTULO 2

2 LEVELS, SOURCE APPOINTMENT, AND ECOLOGICAL RISK OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN TROPICAL COASTAL ECOSYSTEMS (NORTHEAST BRAZIL): BASELINE FOR FUTURE MONITORING PROGRAMMES OF AN OIL SPILL AREA

Gabrielle M. Fernandes¹, Davi A. Martins¹, Rafael P. Santos¹, Ithala S. Santiago¹, Lorena S. Nascimento¹, André H.B. Oliveira², Flávia Y. Yamamoto³, Rivelino M. Cavalcante^{*1}.

¹Laboratory for Assessment of Organic Contaminants (LACOr), Institute of Marine Sciences, Federal University of Ceará (LABOMAR-UFC), Av. Abolição, 3207-Meireles, CEP: 60165-081 Fortaleza, CE, Brazil

²Environmental Studies Laboratory (LEA), Federal University of Ceará – Analytical Chemistry and Physical Chemistry Dpto, Campus do Pici s/n – Bloco 938/939.

³Institute of Biosciences, São Paulo State University (UNESP), São Vicente, Brazil

* Corresponding author. Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR), Universidade Federal do Ceará (UFC), Brazil. E-mail address: rivelino@ufc.br (R.M. Cavalcante).

Este capítulo foi publicado na revista *Environmental Pollution* em março de 2022: FERNANDES, Gabrielle M.; MARTINS, Davi A.; SANTOS, Rafael P. dos; SANTIAGO, Ithala S. de; NASCIMENTO, Lorena S.; OLIVEIRA, André H.B.; YAMAMOTO, Flávia Y.; CAVALCANTE, Rivelino M.. Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): baseline for future monitoring programmes of an oil spill area. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 296, p. 118709, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118709>.

2.1 Introduction

Hydrocarbons that result from crude oil and petroleum products (e.g., oil, gasoline, or diesel fuel) are denominated petroleum hydrocarbons and are among the most commonly occurring and widely distributed contaminants in the environment (Stogiannidis and Laane,

2015; Nelson *et al.*, 2016). The environmental distribution and biochemical action of petroleum hydrocarbons are directly related to the physiochemical properties of these compounds and their reaction dynamics can be estimated through equilibrium partition constants/coefficients, such as Henry's constant (K_H), the n-octanol–water partition constant (K_{ow}), and the carbon partition coefficient (K_{oc}). Physicochemical properties contribute synergically with regards to transport, environmental distribution, bioaccumulation, and toxicity in environmental compartments and, consequently, in the biota (Schwarzenbach *et al.*, 2017). Although oil has numerous substances, the most widely studied for the assessment of environmental impacts and source appointments are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), aliphatic hydrocarbons (AHs), and petroleum biomarkers (Reyes *et al.*, 2014; Stogiannidis and Laane, 2015; Nelson *et al.*, 2016).

PAHs are chemical substances with two or more fused aromatic rings. PAHs with two and three aromatic rings have low but significant acute toxicities. PAHs with four or more aromatic rings have carcinogenic and mutagenic effects when exposure is chronic and are extremely harmful after the conversion into metabolites within organisms (Chen and White, 2004; Schwarzenbach *et al.*, 2017). These compounds toxicity can be evaluated using a sort of index. For instance, to assess health risk from carcinogenic effects of PAH exposure, it can be used benzo(a)pyrene total potency equivalents (Apiratikul *et al.*, 2021; Almeida *et al.*, 2018). Another goal can be towards environmental health, so PAH concentration individually should be compared to sediment quality guidelines (CCME, 1999). According to Stogiannidis and Laane (2015), the main PAH components of petroleum sources are the 16 parent PAHs prioritised by the US Environmental Protection Agency (EPA) and petroleum-specific alkylated homologues (PAH₁ to PAH₄) of selected PAHs: alkylated naphthalene, phenanthrene, dibenzothiophene, fluorene, and chrysene, which are also called “the alkylated five” or “five target PAHs” (Bertilsson and Widenfalk, 2002; Wang *et al.*, 1999; Zeng and Vista, 1997).

PAHs can be petrogenic, biogenic, or pyrogenic, originating from natural sources, such

as volcanic activity, fires, and natural oil seeps, and resulting from biosynthesis, diagenesis/catagenesis, and chemical synthesis. Anthropogenic sources originate mainly from pyrogenic and petrogenic processes. Pyrogenic PAHs result from the incomplete combustion of organic matter and are directly linked to materials used as sources of energy in rural, industrial, and urban areas, whereas petrogenic PAHs are linked to petroleum and its by-products (Volkman *et al.*, 1992; Lima *et al.*, 2005; Nelson *et al.*, 2016).

Aliphatic hydrocarbons (AHs) are usually measured as resolved alkanes (RA or R), unresolved complex mixtures (UCM), or total aliphatic hydrocarbons (TAHs). *n*-alkanes are open chain organic compounds formed of carbon and hydrogen that constitute a homologous series without branching, in which one member differs from the previous member by a CH₂ group. These compounds may originate from phytoplankton, higher plants, natural petroleum upwelling, and oil spills (Volkman *et al.*, 1992; Volkman and Revill, 1996; Nelson *et al.*, 2016). In contrast, AHs, such as isoprenoid alkanes, are branched open chain hydrocarbons derived from isoprene and are considered precursors of diverse carbon compounds found in the environment, such as pristane (2,6,10,14-tetramethyl-pentadecane) and phytane (2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane). Oxidised environments favour the formation of pristane, whereas redox conditions favour the formation of phytane. In the marine environment, it is common to find pristane predominating over phytane (Nelson *et al.*, 2016).

Unresolved complex mixtures (UCM) consist of a set of branched open chain hydrocarbons that are not resolved by one-dimensional chromatographic methods (¹D-GC) and are evidenced in chromatograms demonstrating an abnormal increase from baseline readings (Wang *et al.*, 2006). According to Farrington and Quinn (2015), this term was first used in reference to environmental contamination by petroleum hydrocarbons and is therefore one of the main geochemical indications of contamination by petroleum (Reddy *et al.*, 2000).

Petroleum biomarkers are diverse hydrocarbons, especially from the following chemical

classes: hopanes, steranes, sesquiterpanes, and diamondoids (Wang *et al.*, 2006; Nelson *et al.*, 2016). Biomarkers are among the most important hydrocarbon groups in petroleum and are currently considered the class of chemical substances of greatest importance to environmental forensic investigations in terms of determining the source of spilled oil and oil distinctions as well as monitoring the degradation process and weathering state of crude oils (Wang *et al.*, 2006). The main methods for analysing biomarkers in petroleum are gas chromatography [e.g., flame ionisation detection (GC-FID, GCxGC-FID) or mass spectrometry (GC-MS, GC-xGC-MS), using both first and second dimensions as well as Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) (Chen *et al.*, 2018). All hopanes and most triterpanes and diterpanes yield a characteristic ion with a mass-to-charge ratio (m/z) of 191, while steranes yield characteristic ions with m/z 217/218 (Wang *et al.*, 2006).

2.1.1 Identifying sources of hydrocarbons

Petroleum hydrocarbons enter the aquatic environment through various routes, such as the direct natural or anthropogenic spillage of petroleum and/or after the use of petroleum as fuel, especially through atmospheric deposition, river runoff, as well as domestic and industrial effluents (Stogiannidis and Laane, 2015; Nelson *et al.*, 2016). In recent decades, concepts and approaches have been employed to predict sources of petroleum hydrocarbons in the environment based on their levels, with the determination of pyrogenic and petrogenic processes as well as the distinguishing of natural and anthropogenic contributions (Cavalcante *et al.*, 2008, 2009; Maioli *et al.*, 2011; Moreira *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2012). According to Eganhouse (1997), the molecular marker concept originated from the field of organic geochemistry through the work of Alfred Treibs in the 1930s and gained notoriety after Max Blumer demonstrated how the molecular marker approach could be effectively used to differentiate biogenic and petroleum hydrocarbons.

Source-specificity, persistence or predictable behaviour, and massive production/usage

are the three main criteria for an ideal molecular marker (Eganhouse, 2004). In recent years, organic geochemists have expanded this molecular marker approach and applied it to gather information on sources of petroleum hydrocarbons and the environmental fate of these compounds based on isotopic composition, chemical structure, and the molecular distribution of individual substances or mixtures of substances (Barbosa *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019).

Molecular markers are divided into three general categories: contemporary biogenic markers, fossil biomarkers, and anthropogenic markers. The first and second of these categories are commonly applied for the identification of distinct geological and biological processes, whereas the third is applied especially for source identification related to human activities (Eganhouse, 1997; Takada and Eganhouse, 1998; Cavalcante *et al.*, 2009; Venturini *et al.*, 2015). The use of hydrocarbons as molecular markers is currently one of the most powerful environmental tools for identifying the source, transport, and fate of contaminants in the environment, which would be difficult to achieve using conventional environmental chemistry approaches (Eganhouse, 1997; Takada *et al.*, 1997; Venturini *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019).

Diagnostic ratios and indices, such as the carbon preference index (CPI), terrigenous/aquatic ratio (TAR), and low-molecular-weight/high-molecular-weight (LMW/HMW) PAHs (sum of two and three-ring PAHs divided by sum of four-to-six-ring PAHs) have been widely applied to establish source indicators and explore patterns of temporal and spatial distribution (de Almeida *et al.*, 2018; Arruda-Santos *et al.*, 2018; Gadelha *et al.*, 2019; Araújo *et al.*, 2020). More recently, multivariate statistical techniques and other numerical approaches have also been employed (Lima *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019).

2.1.2 *Northeast region of Brazil*

The Northeast is one of the five political regions of Brazil and is composed of nine states with a population of 57,071,564 and approximately 2,800 km of coastline. The marine zone extends 200 nautical miles from the coast, comprising the continental shelf and the Brazilian Exclusive Economic Zone (IBGE, 2021). This region is home to an enormous diversity of ecosystems, including estuaries, mangroves, seagrass meadows, beaches, tidal flats, sandstone reefs, shallow-water coral reefs, rhodolith beds, sand dunes, and shrub vegetation on sandbanks. Unique areas in South America of immeasurable ecological importance – denominated Marine Protection Areas – are distributed along the entire coast of northeast Brazil, such as the Coral Coast (state of Rio Grande do Norte), marine habitats on the Abrolhos Bank (state of Bahia), which is the richest reef complex in the southwest Atlantic, with high levels of coral endemism, and the Parnaíba Delta, also known as the “Delta of the Americas” (Magalhães *et al.*, 2021; Magris and Giarrizzo, 2020; Miranda *et al.*, 2020; Soares *et al.*, 2020b).

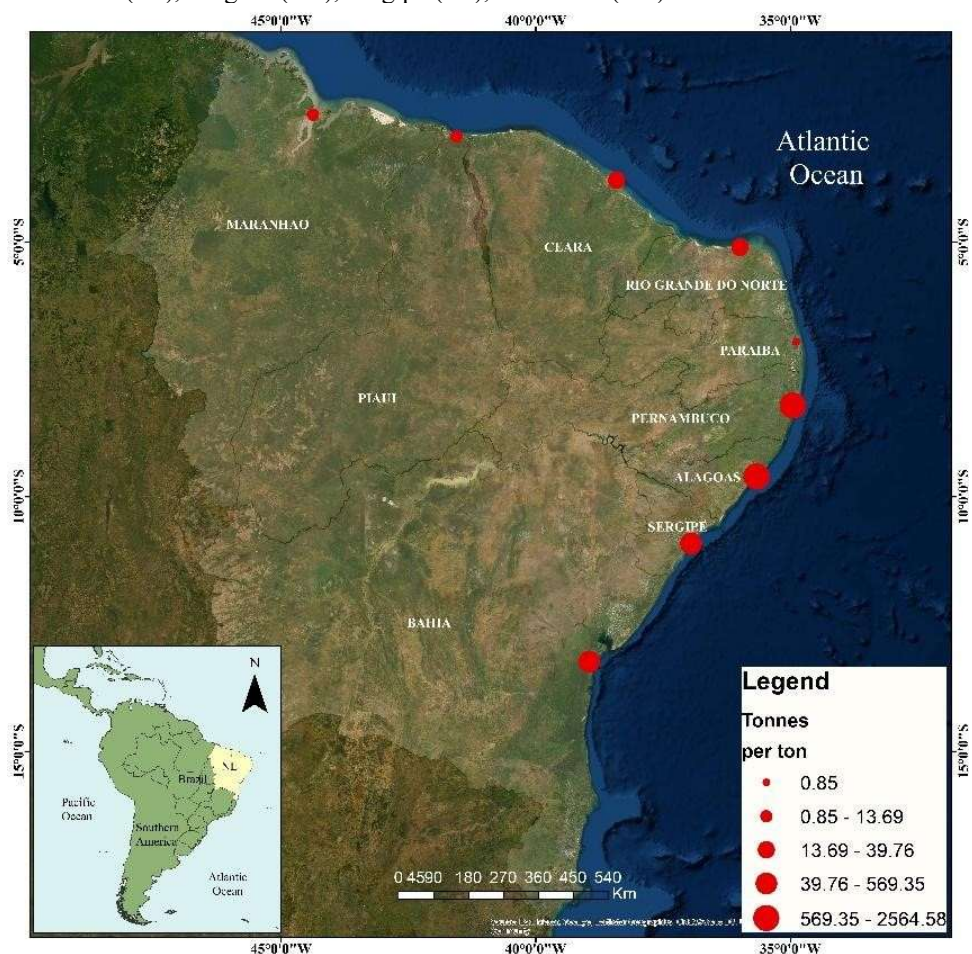
Tropical mangroves constitute a transition area between the mainland and marine environment and are among most sensitive ecosystems to climate change. These ecosystems have immeasurable ecological importance as areas for the growth, feeding, and protection of aquatic organisms. Tropical mangroves also have considerable economic and social importance.

Estuaries and mangroves are impacted by diverse classes of chemical contaminants resulting from human activities due to the development of cities on coasts and along rivers. Petroleum hydrocarbons reach the coastline through urban, rural, port, and industrial activities, linked mainly to the use of fossil fuels (Maioli *et al.*, 2010a; Lourenço *et al.*, 2013; Barbosa *et al.*, 2016; Moreira *et al.*, 2017). Moreover, petroleum activities are subject to operational accidents, leading to spills that can cause the contamination of coastal areas with crude oil (Wagener *et al.*, 2010).

For example, in September of 2019, a mysterious oil spill first appeared on the coast of

northeast Brazil and continued sporadically throughout the year 2020, affecting about 2,890 km of tropical coastline (Escobar, 2019; Disner and Torres, 2020; Magris and Giarrizzo, 2020; Soares *et al.*, 2020a, b). As shown in Figura 5, approximately 5,380 tonnes of crude oil were collected from beaches in the region, the origin of which remains unknown. Due to the geographic extension of the accident as well as the social, economic, and ecological impacts, this spill was certainly more impactful than the “Deepwater Horizon” spill that occurred in the Gulf of Mexico. The event in northeast Brazil was the largest oil spill and worst environmental accident in the history of South America as well as the most extensive ever recorded in tropical oceans (Magalhães *et al.*, 2021; Soares *et al.*, 2020a, b).

Figura 5. Location of study area and quantity of crude oil spilled on northeast coast of Brazil. Northeast Brazilian region is composed of 9 states: Maranhão (MA), Piauí (PI), Ceará (CE), Rio Grande do Norte (RN), Paraíba (PB), Pernambuco (PE), Alagoas (AL), Sergipe (SE), and Bahia (BA).



Review studies enable an overview of an environmental situation in a summarized

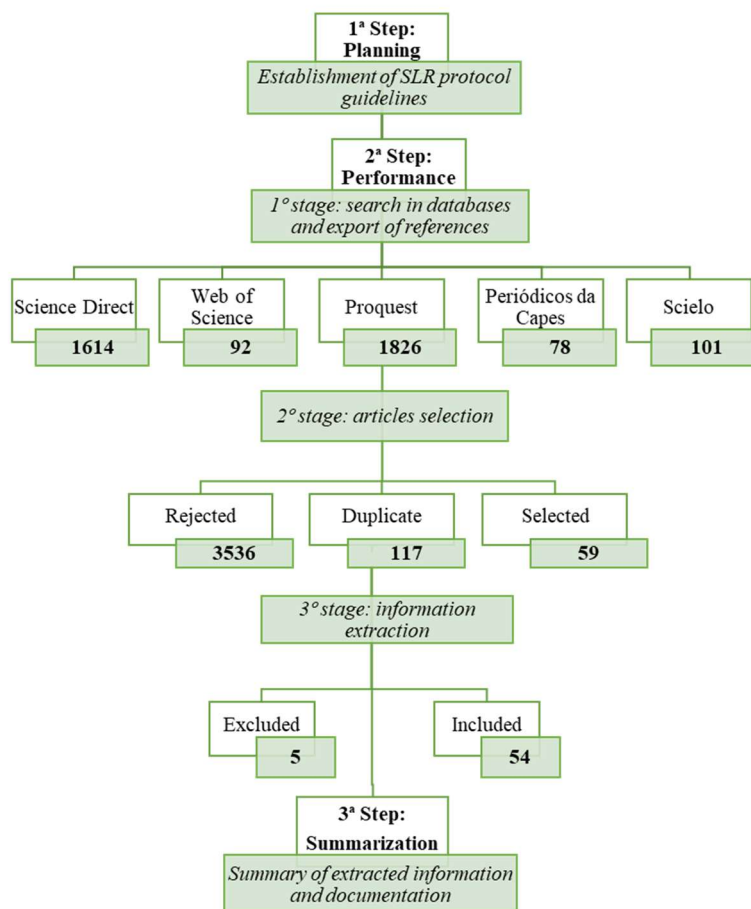
manner and can therefore contribute to future studies. However, the few reviews addressing northeast Brazil have been restricted to specific areas and estuaries, focusing only on PAHs and pollution status, with no studies addressing other classes of petroleum constituents (Nunes *et al.*, 2021; Barletta *et al.*, 2019). The present review focuses on the impact of petroleum hydrocarbons, offering an overview of the distribution and levels of the main classes as well as the identification of sources and ecological risks. This review fills a current gap in the literature and can serve as a baseline for future monitoring studies on the oil spill area.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Review strategy

The present systematic review was conducted in three steps: (i) planning, in which a protocol was created containing the research guidelines (Figura 6); (ii) execution, which consisted of searching for papers in databases, selecting those that met the eligibility criteria defined in the protocol, and extracting the desired information; and (iii) summarisation, in which the extracted information was synthesised to enable an understanding of the state of the art of the area under investigation. The review was performed with the aid of the State of the Art by Systematic Review (StArt 2.3.4.2) software (Fabbri *et al.*, 2016). The protocol and details of this review are available in the supplementary material (S1).

Figura 6. Flowchart of strategy used for systematic literature review.



The contaminants addressed in this review as well as their ratios and molecular indices were PAHs (parental and alkylated), AHs, and petroleum biomarkers. In some cases, the discussion is based on sampling dates, as several articles had a delay of up to 10 years between sampling and publication (such delays have diminished in recent years). In other cases, data from individual compounds were computed to provide a specific formula that was not calculated originally. For example, some studies only discussed the sum of PAHs (alkylated + parental); thus, when individual PAH values were available in the supplementary material, the sum of the 16 USEPA PAHs was calculated and compared to data from other studies.

2.2.2 Environmental risk

The potential toxicity of PAHs detected in sediment samples from northeast Brazil was

initially evaluated by comparison to the threshold effect levels (TEL) and probable effect levels (PEL) proposed by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999). Both individual (12 priority PAHs) and total PAHs were compared to estimate the frequency of samples exceeding TEL and PEL values. Additionally, regional values of total PAHs proposed by Choueri *et al.* (2009) and Moreira *et al.* (2021) were used to calculate the "Sediment Quality Guidelines" quotient (SQGq). The average SQGq considering all records at sites in northeast Brazil was calculated by dividing total PAH concentrations in sediment samples by their respective probable effect concentration obtained in the literature mentioned. The average SQGq was classified based on Fairey *et al.* (2001) and Moreira *et al.* (2021): i) 0 to 0.1 = minimal contamination with low risk of toxicity; ii) 0.1 to 0.25 = moderate contamination, may produce toxicity; iii) < 0.25 = strong contamination, produces toxicity.

2.3 Levels, estimates of impacts, and environmental risk of petroleum hydrocarbons in sediment

Tables 1 to 4 summarise the main petroleum hydrocarbon levels (PAHs, HAs, and petroleum biomarkers) in sediments from northeast Brazil. Areas with mixed sources, such as those involving urban, industrial, and nautical activities, have even higher levels of petroleum hydrocarbons than areas with offshore petroleum extraction activities on the inner shelf. For instance, Todos os Santos Bay (TSB) had the highest levels of PAHs (considering total PAHs) in the northeast region in the 2000s: 408,629.09 ng g⁻¹ according to Celino and Queiroz (2006), followed by 4,187.2 ng g⁻¹ (Wagener *et al.*, 2010) and 4,163 ng g⁻¹ (Venturini *et al.*, 2008; Venturini & Tomasi, 2004; Venturini *et al.*, 2004) (Tabela 2).

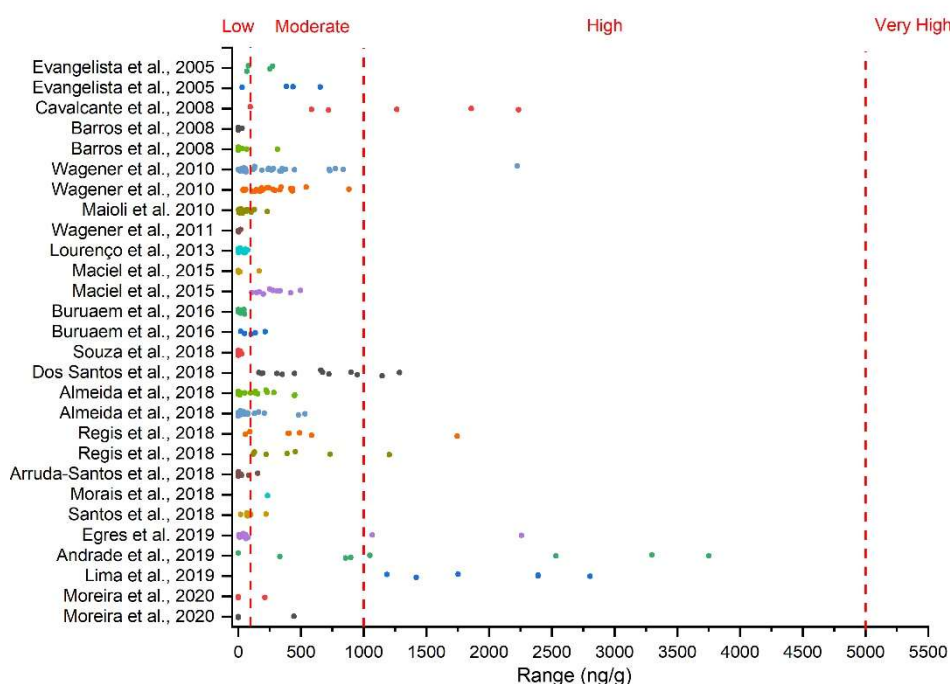
2.3.1 PAHs in surface sediment

Although there is no consensus on natural levels of PAHs in aquatic environments, studies report that PAH contamination in sediments can be classified on four different levels (Baumard *et al.*, 1998): low (< 100 ng g⁻¹), moderate (100 to 1000 ng g⁻¹), high (1000 to 5000

ng g⁻¹), and very high (> 5000 ng g⁻¹). Although the study by Baumard *et al.* (1998) was based on 24 sampling points in the Mediterranean and only considered 14 parent PAHs (including perylene) and four alkylated PAHs, we applied this classification considering studies on the levels of the 16 priority PAHs ($\sum_{16}\text{PAHs}$) determined by the US EPA to facilitate measurements and comparisons.

As the northeast region has a considerable diversity of environments (some with peculiarities), as shown in Figura 7, 57.1% of $\sum_{16}\text{PAH}$ levels in the sediments were classified as low, 37.3% were classified as moderate, and only 5.6% were classified as high, with no records of classifications of “very high”.

Figura 7. Classification of $\sum_{16}\text{PAHs}$ concentrations found in surface sediment.



The levels of $\sum_{16}\text{PAHs}$ ranging from not detected (nd) to 95 ng g⁻¹ on the continental shelf off the state of Rio Grande do Norte and Sergipe-Alagoas in areas of extraction activities were suggested to be background values, as these are considered values from non-polluted areas (Wagener *et al.*, 2011; Lourenço *et al.*, 2013) (Tabela 2). Likewise, levels found in mangrove areas ranging from nd to < 100 ng g⁻¹ were also suggested to be baseline values for the region

to guide future studies (Pedreira *et al.*, 2017; Souza *et al.*, 2018; Guimarães *et al.*, 2020).

Tabela 2. PAHs concentrations in surface sediments (in ng g⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem / Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	Nº of samples	Sampling Period	Surface Sediment			
							Range $\Sigma_{16USEPA}$	Mean $\Sigma_{16USEPA}$	Range Σ_{PAHs}	Mean Σ_{PAHs}
Bahia	TSB, 1998 and 1999	Todos os Santos Bay	Martins <i>et al.</i> , 2005/ Evangelista <i>et al.</i> , 2005	24 PAHs	4	Nov, 1998 Jul, 1999	Nov: 32.6 - 653.3 Jul: 70.7 - 274	Nov: 376.95 Jul: 169.93	Nov: 44.3 - 776.7 Jul: 82.9 - 310.5	Nov: 438.9 Jul: 199.8
	TSB, 2000	Todos os Santos Bay	Venturini <i>et al.</i> , 2008 / Venturini and Tomasi, 2004/ Venturini <i>et al.</i> , 2004	23 PAHs	28	Aug, 2000	-	-	8.29 - 4163	714.2
	TSB, 2000, 2001 and 2002	Todos os Santos Bay	Celino and Queiroz, 2006	6 PAHs	43	Oct, 2000 Feb and Nov, 2001 Sep, 2002	-	-	Control area: 2.7 - 10.2 Prod area: 13.7 - 467.5 Refin area: 6.62 - 160.4 Port area: ND - 408629.09	Control area: 5.76 Prod area: 159.14 Refin area: 62.24 Port area: 25631.79
	TSB, 2003	Todos os Santos Bay	Wagner <i>et al.</i> , 2010	32 PAHs	Jan: 30 Jul: 25	Jan, 2003 Jul, 2003	Jan: ND - 2226.4 Jul: 39.4 - 882.4	Jan: 305.49 Jul: 256.14	Jan: ND - 3335.2 Jul: 63.8 - 4187.2	Jan: 545.8 Jul: 630.97
	TSB, 2005	Paraguçu estuarine system, Todos os Santos Bay	Barros <i>et al.</i> , 2008	16 USEPA	10	May, 2005 Dec, 2005	May: <DL - 314 Dec: <DL - 31.6	May: 82.4 Dec: 6.32	-	-
	TSB, 2015	Todos os Santos Bay	Egres <i>et al.</i> , 2019	16 USEPA	18	Feb, 2015	5.12 - 2259.76	220.26	-	-
	TSB, 2015 and 2016	Todos os Santos Bay	de Almeida <i>et al.</i> , 2018	16 USEPA	40	Jul and Aug, 2015 Apr, 2016	Jul & Aug: <DL - 533.4 Apr: <DL - 452.26	Jul & Aug: 83.37 Apr: 135.44	-	-
	CB, 2007	Camamu Bay	Paixão <i>et al.</i> , 2011	16 USEPA	6	Dec, 2007	<DL - 164.6	70.65	-	-
	CB, 2008	Camamu Bay	Pedreira <i>et al.</i> , 2017	38 PAHs	30	2008	<DL - 254.15	22.76	1.06 - 313	31.77
	CR, 2014	Capivara River	dos Santos <i>et al.</i> , 2018	23 PAHs	12	Nov, 2014	165 - 1287	636.7	241 - 2100	1003
	SE - POR, 2017	Poxim River	Souza <i>et al.</i> , 2018	16 USEPA	17	Mar, 2017	<DL - 28.4	6.02	-	-

	SCS	Sergipe Continental Shelf, Sergipe-Alagoas Basin	Lourenço <i>et al.</i> , 2013	38 PAHs	24	Not informed	<DL - 78.04	27.22	0.75 - 101.48	34.65
Alagoas	MMLS, 2006	Mundaú- Manguaba estuarine- lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010c	17 PAHs	25	Aug, 2006	2.9 - 231.3	46.6	6.8 - 601.8	125.4
Pernambuco	PCES, 2011	Adjacent platform to Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2015	16 USEPA	4	Sep and Dec 2011	<DL - 166.9	46.38	-	-
	CES, 2011	Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2015	16 USEPA	10	Sep and Dec, 2011	108 - 497.6	270.98	-	-
	CES, 2014 and 2015	Capibaribe River Estuary	Régis <i>et al.</i> , 2018	16 USEPA	7	Oct, 2014	Oct: 121 - 1206	Oct: 465.29	-	-
						May, 2015	May: 57.7 - 1746	May: 539.60		
	GR, 2015 and 2016	Goiana River estuary	Arruda- Santos <i>et al.</i> , 2018	16 USEPA	12	Dec, 2015 Jan, 2016	<LOQ - 156.4	24.53	-	-
	SBB	Sueste Bay Beach, Fernando de Noronha Island	Baptista Neto <i>et al.</i> , 2014	4 PAHs	4	Not informed	-	-	ND - 790	465
Rio Grande do Norte	PB, 2002, 2003 and 2004	Potiguar Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2011	16 USEPA	63	Jul, 2002	Jul: 0.1 - 76	July: 3.5	-	-
					77	May, 2003	May: 0.1 - 16	May: 1.09		
					77	Nov, 2003	Nov: 0.1 - 7.9	Nov: 0.88		
					78	May, 2004	May: 0.1 - 798	May: 18.9		
Ceará	MP, 2007	Mucuripe Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/ Moreira <i>et al.</i> , 2017	33 PAHS	10	Aug, 2007	<DL - 50.11	24.26	<DL - 107.8	44.14
	MB, 2011	Mucuripe Bay	Moreira <i>et al.</i> , 2020 a e b	39 PAHs	4	Jan, 2011	Jan: <DL - 444.77	Jan: 111.19	Jan: <DL - 1160.43	Jan: 290.85
						Jul, 2011	Jul: <DL - 213.38	Jul: 71.13	Jul: <DL - 690.88	Jul: 230.29
	PP, 2008	Pecém Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/ Moreira <i>et al.</i> , 2017	33 PAHs	5	Jan, 2008	20.68 - 216.39	105.24	31.9 - 292	145.58
	JR, 2013	Jaguaribe River	Andrade <i>et al.</i> , 2019	18 PAHs	8	Jul, 2013	0.69 - 3751.49	1589.82	0.73 - 3760.29	1595.13
	PR, 2013	Pacoti River	Lima <i>et al.</i> , 2019	18 PAHs	6	Mar, 2013	1186.3 - 2804.8	1990.73	1456.9 - 2998.5	2177.03
	TUS, 2015	Timonha- Ubatuba estuarine system	Santos <i>et al.</i> , 2019	18 PAHs	8	Jun, 2015	20.1 - 223.34	89.17	23.41 - 228.25	93.64
	AR, 2016	Acaraú River	de Moraes <i>et al.</i> , 2019	18 PHAs	1	Apr, 2016	-	233.27	-	251.84

CR CO	Cocó and Ceará river estuaries	Cavalcante <i>et al.</i> , 2008	17 PAHs	6	-	96.4 - 2234.76	1126.9	113.47 - 2322.05	1185.81
-------	--------------------------------	---------------------------------	---------	---	---	----------------	--------	------------------	---------

Most Σ_{16-PAH} levels classified as low are in areas of little development or open coastal areas that favour dispersion (Maciel *et al.*, 2015). According to Buruaem *et al.* (2016), total respective PAH levels at two of the main ports in northeast Brazil (Mucuripe and Pecém, state of Ceará) ranged from nd to 50.11 ng g⁻¹ and 20.68 to 216.39 ng g⁻¹, respectively (Tabela 2), and were attributed to unprotected zones as well as lower levels of fine sediment and organic matter.

River, lagoon, and estuarine areas with little human development had Σ_{16-PAH} levels ranging from nd to < 200 ng g⁻¹ and are suggested to be sites of low contamination due to the predominance of pyrolytic PAHs from agricultural sources. According to Santos *et al.* (2019), Σ_{16-PAH} levels ranged 23.4 to 228.2 ng g⁻¹ in the Timonha-Ubatuba estuarine system, which is an Environmental Protection Area on the coast of the state of Ceará (Tabela 2), and were attributed to rural activities with little use of fossil fuels. Considering the Mundaú–Manguaba Estuarine–Lagoon System (MMELS), Σ_{16-PAH} levels ranged from 29.2 to 222.7 ng g⁻¹ in the Manguaba Lagoon, 41.1 to 100.9 ng g⁻¹ in the Mundaú Lagoon, and 86.0 to 208.4 ng g⁻¹ in the Mundaú River (Tabela 2), which were due to diffuse sources of sugarcane farming activities and domestic effluents as well as environmental conditions, such as circulation and salinity, which can somewhat affect the distribution and subsequent deposition of PAHs in the estuary (Maioli *et al.*, 2010c; Maioli *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013).

Levels classified as moderate and high are linked to estuarine regions with a high degree of urbanisation or sheltered shelf areas, both of which have a mixture of sources from industrial, urban, nautical, and agricultural activities or the use of biomass as an energy source. For instance, Todos os Santos Bay is a region with unique peculiarities on the coast of northeast Brazil, with approximately 3.5 million residents and a mixture of sources from urban, port, and petrochemical activities as well as discharges from rivers along which diverse human activities

are found (Barros *et al.*, 2008; Celino *et al.*, 2012; Guimarães *et al.*, 2020). However, the Σ_{16-PAH} levels are classified as moderate, with rare cases classified as high and none classified as very high. Moreover, no significant changes were found among studies since the 2000s, despite being an area with petrochemical activity (Venturini and Tommasi, 2004; Venturini *et al.*, 2004; Evangelista *et al.*, 2005; Celino and Queiroz, 2006; Venturini *et al.*, 2008; Wagener *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2014; de Almeida *et al.*, 2018; Egres *et al.*, 2019). According to Wagener *et al.* (2010), although Todos os Santos Bay has crude oil as a potential source of chronic contamination, the determination of the UCM in the aliphatic fraction and alkylated PAHs provides key information for source characterisation and any conclusions drawn solely upon $\Sigma_{16-PAHs}$, and diagnostic ratios based on these compounds would be misleading.

The northeast region has peculiarities, especially in river and estuarine areas, that may contribute temporally and sporadically to an increase in levels of inorganic and organic pollutants, such as PAHs. Estuarine areas often exhibit higher levels of $\Sigma_{16-PAHs}$ than adjacent areas due to nautical activities, untreated sewage, as well as the intense traffic of fishing and recreation boats. Moreover, estuary hydrodynamics trap water in this location, favouring sediment deposition (Maciel *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2016; Gama *et al.*, 2017). On the other hand, according to Arruda-Santos *et al.* (2018), Σ_{16-PAH} levels in rivers have a higher classification than adjacent areas (estuary and shelf) due to agricultural activities, such as sugarcane burning practices. Moreover, rivers and their aquatic environments in northeast Brazil are affected by the lack of urban drainage systems in cities, the lack of liquid and solid waste treatment policies, and the use of biomass as an energy source in industrial and domestic activities (Cavalcante *et al.*, 2009; Lima *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2018).

Another peculiarity of northeast Brazil is the tropical semiarid region, which extends ~750 km from the state of Rio Grande do Norte to the state of Piauí. According to Andrade *et al.* (2019), PAH levels in the Jaguaribe River, which is one of the largest in the northeast region,

are classified as low to high and attributed to a mixture of sources, such as vehicular emissions, the burning of biomass, small oil spills, and large shrimp farming areas, the latter of which is the main economic activity and considered a potential source of PAHs (Tsapakis *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010; Nascimento *et al.*, 2017). Moreover, the burning of firewood and coal accounts for 70% of energy sources in the semiarid region (Santos *et al.*, 2019), used mainly in rural residences and economic activities (Gariglio *et al.*, 2010). The manufacture of red ceramics (bricks and roofing tiles) is one of the largest industrial activities in the region and relies heavily on biomass combustion (Gariglio *et al.*, 2010). Moreover, the burning of mangrove biomass is common and is related to soil management for agriculture and livestock farming (MMA, 2007).

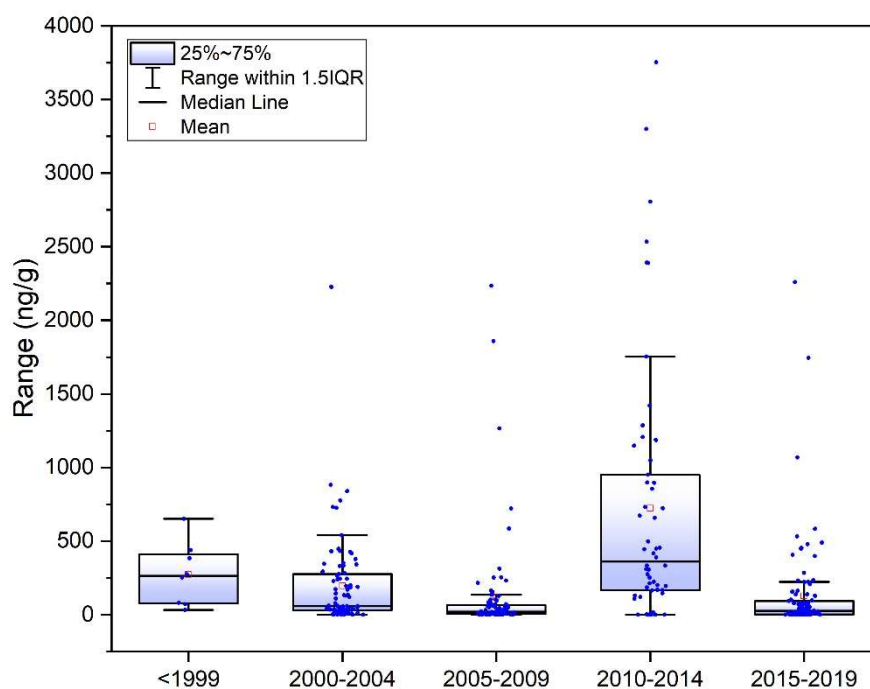
Rainfall in the region is inconstant, with cycles ranging from seven to 22 years below the average and characterised by rains only in one period of the year, contributing to a pre-concentration of hydrophobic organic contaminants in river sediment (Gusev *et al.*, 2004; Cavalcante *et al.*, 2008; 2009; Gama *et al.*, 2017; Andrade *et al.*, 2019). The frequent presence of dams in the tropical semiarid region of northeast Brazil alters sedimentary dynamics and contributes to the deposition of hydrophobic organic contaminants (Cavalcante *et al.*, 2009; Gama *et al.*, 2017; Andrade *et al.*, 2019).

Thus, human activities together with the conditions of rivers in the semiarid region are responsible for $\sum_{16}\text{PAH}$ levels classified as low to moderate and, in some cases, high in the Cocó, Ceará, and Pacoti Rivers, which are examples of South American rivers located in urban areas throughout their entire lengths (Cavalcante *et al.*, 2007, 2008, 2009; Lima *et al.*, 2019).

Levels of $\sum_{16}\text{PAHs}$ on the coast of northeast Brazil have increased considerably in recent decades (Figura 8). Considering sampling dates, average levels were $273.44 \pm 213.74 \text{ ng g}^{-1}$ (range: 32.60 to 653.30 ng g^{-1}) in the 1990s, $192.74 \pm 305.00 \text{ ng g}^{-1}$ (range: 0.75 to 2226.40 ng g^{-1}) in the period from 2000 to 2004, and $131.35 \pm 361.70 \text{ ng g}^{-1}$ (range: 0.43 to 2234.76 ng g^{-1}).

¹⁾ in the period from 2005 to 2009. Thus, studies report an average less than 300 ng g⁻¹, with a few peaks above 2000 ng g⁻¹. In subsequent periods, however, averages increased to 662.79 ± 822.24 ng g⁻¹ (range: 0.69 to 3751.49 ng g⁻¹) in the period from 2010 to 2014 and 237.60 ± 457.97 ng g⁻¹ (range: 0.30 to 2804.80 ng g⁻¹) in the period from 2015 to 2019, with some peaks above 3000 ng g⁻¹. It should be pointed out that a delay of up to 10 years between sampling and publication occurred in some articles, although this delay has diminished in recent years. Thus, levels in the 2010s may increase with future publications from sampling executed in this period.

Figura 8. Σ 16-PAHs levels in northeast Brazil in last 20 years. Sampling year considered for data input in graph.



2.3.2 Alkylated PAH compounds

Although PAHs were the most studied class of compounds in the reviewed papers, only few papers presented concentration values and a discussion on alkylated PAHs (Buruaem *et al.*, 2016; Celino *et al.*, 2012; Evangelista *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2005; Moreira *et al.*, 2017, 2019, 2020; Pedreira *et al.*, 2017; Wagener *et al.*, 2010; dos Santos *et al.*, 2018) in the states of Bahia and Ceará.

In the state of Bahia, $\Sigma_{\text{PAH-alk}}$ values were determined in both Todos os Santos Bay and

Camamu bay. Pedreira *et al.* (2017) found low PAH levels (including alkylated) or below detection limits ($< 0.26 \text{ ng g}^{-1}$) for most stations in Camamu Bay. However, most points had a higher concentration of alkylated compounds relative to parent PAHs, which suggests petrogenic inputs. Some samples had profiles of alkylated series typical of degraded oil, possibly derived from local boat traffic. In Todos os Santos Bay, Wagener *et al.* (2010) determined alkylated PAHs in surface sediment and sediment cores. Alkylated naphthalenes were found in some surface sediment samples and the maximum concentration in the phenanthrene series was related to C₂- or C₃-phenanthrene, suggesting the recent introduction of oil residues in addition to pyrogenic PAHs. In sediment cores, variations in parental PAHs and alkylated PAHs over time provide a first insight into the relative importance of petrogenic and pyrogenic sources. For example, alkylated PAHs comprised a major fraction of the total concentration in cores II.11 and II.45, concurring with the presence of petrogenic residues in the samples (Wagener *et al.*, 2010). Other studies in Todos os Santos Bay found low concentrations of alkylated PAHs in the surface sediment (Evangelista *et al.*, 2005) and surface waters (Celino *et al.*, 2012).

In the state of Ceará, alkylated PAH levels at the Mucuripe and Pecém Ports were low (sampling year: 2007 and 2011), with most points presenting values lower than the detection limit for individual compounds (Buruaem *et al.*, 2016; Moreira *et al.*, 2020).

2.3.3 AHs in surface sediment

AHs are abundant components of organic matter originating from several natural sources, such as terrestrial plant waxes, marine phytoplankton, and bacteria as well as the diagenetic transformation of biogenic precursors and human activities (Volkman *et al.*, 1992, 1996). Concentrations of AHs in surface sediments along the coast of northeast Brazil are displayed in Tables 3, 4, and 5.

In the Mundaú–Manguaba estuarine–lagoon system (MMELS), there is indication that petrogenic sources are diluted with natural inputs. The presence of hopanes and steranes indicates a petrogenic input and UCM attributed to emissions from municipal/industrial effluents (mainly lubricating oil emissions) as possible sources of petrogenic hydrocarbons. On the other hand, aliphatic hydrocarbon levels suggest higher plant sources, which could be

associated with sugarcane effluents (Silva *et al.*, 2012, 2013; Maioli *et al.*, 2010a-b; 2011; 2012). A predominance of *n*-alkanes (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉, and *n*-C₃₁), which are mainly attributed to allochthonous inputs, such as terrestrial plants, was found in major tropical mangrove zones, even those affected by human activities, such as agriculture (Barbosa *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2013; Maioli *et al.*, 2011, 2012; Gadelha *et al.*, 2019) (Tabela 3).

Tabela 3. *n*-alkanes concentrations in surface sediments (in µg g⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	N° of samples	Sampling Period	Range	Mean
Bahia	TSB, 1998 and 1999	Todos os Santos Bay	Martins <i>et al.</i> , 2005/ Evangelista <i>et al.</i> , 2005	<i>n</i> -C ₁₂ to <i>n</i> - C ₃₆	4	Nov 1998 - Jul 1999	1.3 - 18.7	7.1
	TSB, 2000	Todos os Santos Bay	Venturini <i>et al.</i> , 2008/ Venturini <i>et al.</i> , 2004	-	28	Aug 2000	0.86 - 39.94	6.7
	TSB, 2003	Todos os Santos Bay	Wagener <i>et al.</i> , 2010	<i>n</i> -C ₁₂ to <i>n</i> - C ₃₄	Jan: 30	Jan, 2003	Jan: 0.02 - 7.29	Jan: 1.55
					Jul: 25	Jul, 2003	Jul: 0.01 - 6.08	Jul: 1.48
	TSB	Todos os Santos Bay	Santos <i>et al.</i> , 2013	<i>n</i> -C ₁₀ to <i>n</i> - C ₄₀	40	Dry season	DS: <LQM - 5.7	-
						Rainy season	RS: <LQM - 5.5	-
Sergipe	CB, 2007	Camamu Bay	Paixão <i>et al.</i> , 2011	<i>n</i> -C ₁₀ to <i>n</i> - C ₂₈	6	Dec, 2007	0.007 - 0.055	-
	BA, 2012 to 2014	BA-CAR: Caravelas, Bahia	Araújo <i>et al.</i> , 2020	<i>n</i> -C ₁₂ to <i>n</i> - C ₃₈	5	2012 to 2014	-	1.2
	SRES, 2010	Sergipe River estuarine system	Lima <i>et al.</i> , 2012	<i>n</i> -C ₁₀ to <i>n</i> - C ₄₀	9	2010, after rainy season	9.9 - 31	18.07
	VBES, 2011 and 2012	Vaza Barris Estuarine System	Barbosa <i>et al.</i> , 2016	Not informed	Winter: 13	Winter, 2011	Win: 1.53 - 6.65	Win: 3.68
					Summer: 15	Summer, 2012	Sum: 1.53 - 6.65	Sum: 3.97
	SCS	Sergipe Continental Shelf, Sergipe-Alagoas Basin	Lourenço <i>et al.</i> , 2013	<i>n</i> -C ₁₀ to <i>n</i> - C ₄₀	24	Not informed	<DL - 1.23	0.28
	MMLS, 2006	Mundaú-Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010a	Not informed	25	Aug, 2006	0.05 - 1.14	0.39
		Lagoon Estuary of Manguaba	Maioli <i>et al.</i> , 2012	<i>n</i> -C ₁₆ to <i>n</i> - C ₃₄	5	Aug, 2006	0.24 - 1.14	0.72
	MMLS, 2012 to 2014	AL-MUN: Mundaú Lagoon/Maceió, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	<i>n</i> -C ₁₂ to <i>n</i> - C ₃₈	5	2012 to 2014	-	135.1
	AL, 2012 to 2014	AL-BSM: Barra de São Miguel, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	<i>n</i> -C ₁₂ to <i>n</i> - C ₃₈	5	2012 to 2014	-	0.6
Alagoas	SFR, 2013	São Francisco River estuary	Gadelha <i>et al.</i> , 2019	<i>n</i> -C ₁₆ to <i>n</i> - C ₃₇	Dry season: 11	Dry season, 2013	DS: 0.89 - 2.72	DS: 1.44
					Rainy season:13	Rainy season, 2013	RS: 0.22 - 1.45	RS: 0.89
Pernambuco	CES, 2011	Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	Not informed	10	Sep and Dec, 2011	2.7 - 9.5	5.74

	PCES, 2011	Adjacent platform to Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	Not informed	4	Sep and Dec, 2011	ND - 7.2	2.33
Rio Grande do Norte	RN, 2002 to 2004	Potiguar Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2011	$n\text{-C}_{14}$ to $n\text{-C}_{34}$	63	Jul, 2002	Jul, 2002: 0.01 - 7.97	0.56
					77	May, 2003	May, 2003: 0.02 - 1.84	0.39
					77	Nov, 2003	Nov, 2003: 0.01 - 2.13	0.38
					78	May, 2004	May, 2004: 0.01 - 5.5	0.42
	RN, 2012 to 2014	RN-NAT: Natal, Rio Gandre do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	$n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{38}$	5	2012 to 2014.	-	2.5
	RN, 2012 to 2014	RN-EXT: Extremoz, Rio Grande do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	$n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{38}$	5	2012 to 2014.	-	0.5
Ceará	MP, 2007	Mucuripe Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/Moreira <i>et al.</i> , 2017	$n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{35}$	10	Aug, 2007	0.1 - 1.3	0.59
	MB, 2011	Mucuripe Bay	Moreira <i>et al.</i> , 2020a	$n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{35}$	4	Jan and Jul, 2011	0.01 - 3.1	0.8
	PP, 2008	Pecém Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/Moreira <i>et al.</i> , 2017	$n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{35}$	5	Jan, 2008.	0.4 - 1.0	0.74
	PR, 2013	Pacoti River	Lima <i>et al.</i> , 2019	$n\text{-C}_{10}$ to $n\text{-C}_{38}$	6	March, 2013	1.19 - 2.53	1.71
	TUS, 2015	Timonha-Ubatuba estuarine system	Santos <i>et al.</i> , 2019	$n\text{-C}_{10}$ to $n\text{-C}_{38}$	8	Jun, 2015	0.75 - 4.46	2.16

Levels of total aliphatic hydrocarbons (TAHs) $< 50 \mu\text{g g}^{-1}$ are considered indicative of non-contaminated areas, whereas levels above $100 \mu\text{g g}^{-1}$ indicate contamination by petroleum when a UCM and petroleum biomarkers are also detected (Readman *et al.*, 2002). TAH levels in non-polluted sediments are generally less than $10 \mu\text{g g}^{-1}$ and may be two- or three-fold higher in regions with significant organic matter inputs, such as mangrove areas (Volkman *et al.*, 1992). Using these as guiding values, the majority of environments had areas with low contamination by petroleum or had petrogenic sources diluted with natural inputs. Specifically in mangrove areas, a mixture of hydrocarbon sources was found from terrestrial and marine origins, with focal points of pollution in the presence of petroleum activities (Tabela 4) (Venturini *et al.*, 2004, 2008; Evangelista *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2012, 2013, 2014; Maioli *et al.*, 2010a; 2011; Lourenço *et al.*, 2013; Santos *et al.*, 2013; Barbosa *et al.*, 2016; Buruaem *et al.*, 2016; Maciel *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2019; Gadelha *et al.*, 2019; Araújo *et al.*, 2020). In estuarine and mangrove areas, low to high TAH levels are attributed mainly to

allochthonous inputs due to accelerated urbanization processes and diffuse inputs of untreated domestic effluents from cities (Silva *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2019). Some ecosystems could be classified into different contamination levels. For instance, Todos os Santos Bay can be divided into three zones according to TAH levels (Silva *et al.*, 2014): a heavily contaminated sediment zone associated with the influence of the refinery; a moderately contaminated zone influenced by the refinery; and a slightly contaminated zone, suggesting mixed terrigenous and aquatic organic matter inputs in the surface sediment of the intertidal area. Peaks in TAH levels and the UCM in Todos os Santos Bay were attributed to the impact of chronic oil pollution originating from several industrial activities, such as oil exploration, refining, and storage, as well as historic blow-out accidents (Venturini *et al.*, 2004, 2008; Silva *et al.*, 2014).

Tabela 4. Total aliphatic hydrocarbon (TAH) concentrations in surface sediments (in $\mu\text{g g}^{-1}$) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	N° of samples	Sampling period	Range	Mean
Bahia	TSB, 2000	Todos os Santos Bay	Venturini <i>et al.</i> , 2008	28	2000	1.56 - 246.91	71.27
	TSB, 2012	BA-CAR: Caravelas, Bahia	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014		3.1
Sergipe	SRES, 2010	Sergipe River estuarine system	Lima <i>et al.</i> , 2012	9	2010	12.5 - 553	188.77
	SCS	Sergipe Continental Shelf, Sergipe–Alagoas Basin	Lourenço <i>et al.</i> , 2013	24	Not informed	<DL - 9.51	1.61
Rio Grande do Norte				63	Jul, 2002	Jul: 0.01 - 7.97	Jul: 0.61
	RN, 2002	Potiguar Basin	Wagner <i>et al.</i> , 2011	77	May, 2003	May: 0.34 - 8.35	May: 1.62
				77	Nov, 2003	Nov: 0.01 - 9.30	Nov: 1.60
				78	May, 2004	May: 0.01 - 33.4	May: 2.06
	RN, 2012	RN-NAT: Natal, Rio Gandre do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014		21.9
	RN, 2012	RN-EXT: Extremoz, Rio Grande do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014		1.9
Alagoas	MMLS, 2006	Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010a	25	Aug, 2006	0.39 - 43.83	6.57
	MMLS, 2012	AL-MUN: Mundaú Lagoon/Maceió, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014		311.3
	AL, 2012	AL-BSM: Barra de São Miguel, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014		2.2
Pernambuco	CES, 2011	Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	10	Sep and Dec, 2011	43.9 - 190.3	112.44
	PCES, 2011	Adjacent platform to Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	4	Sep and Dec, 2012	7.1 - 36.6	17.5
Ceará	MP, 2007	Mucuripe Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/ Moreira <i>et al.</i> , 2017	10	Aug, 2007	0.3 - 25.7	10.24

PP, 2007	Pecém Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016/ Moreira <i>et al.</i> , 2017	5	Jan, 2008.	1.1 - 19.5	10.86
----------	------------	---	---	------------	------------	-------

Unresolved complex mixture (UCM) levels in sediments of northeast Brazil ranged from nd to 17,323.9 $\mu\text{g g}^{-1}$, with the highest level found in Todos os Santos Bay (Tabela 5). This pollution level was found at the São Paulo River, which is near a refinery, and the analysis of the magnitude of the UCM and isoprenoid ratios suggests longstanding contamination (Silva *et al.*, 2014).

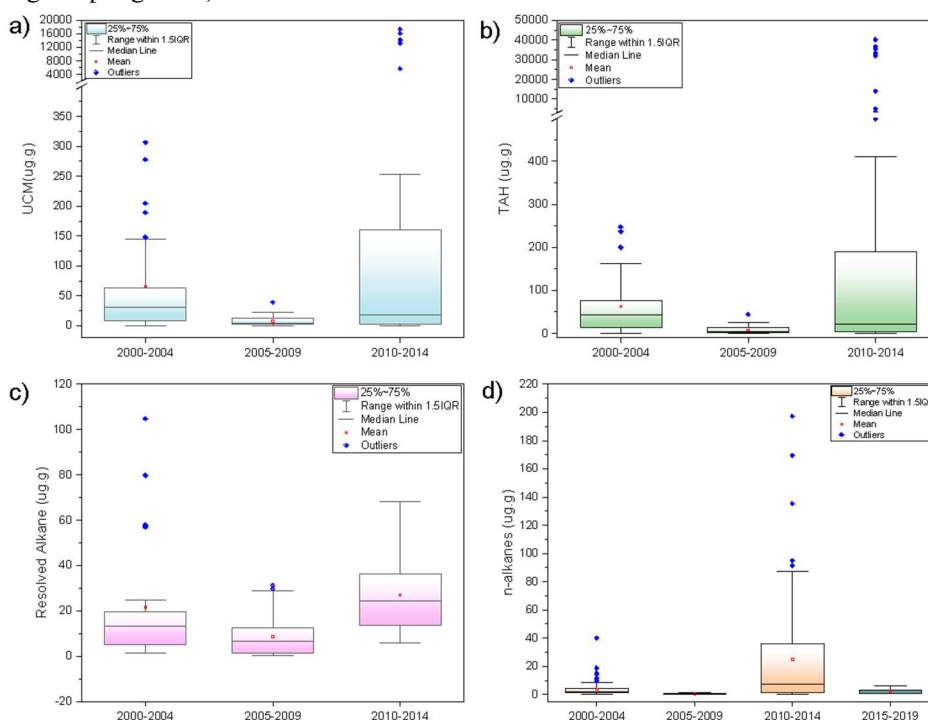
Tabela 5. Unresolved complex mixture (UCM) in surface sediments (in $\mu\text{g g}^{-1}$) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	Nº of samples	Sampling period	Range	Mean
Bahia	TSB, 1998 and 1999	Todos os Santos Bay	Martins <i>et al.</i> , 2005/ Evangelista <i>et al.</i> , 2005	4	Nov, 1998 Jul, 1999	Nov: 14.2 - 157.7 Jul: 22.7 - 385.6	Nov: 60.5 Jul: 137.3
	TSB, 2000	Todos os Santos Bay	Venturini <i>et al.</i> , 2004/ Venturini <i>et al.</i> , 2008	28	Aug, 2000	ND - 189.1	57.9
	TSB, 2003	Todos os Santos Bay	Wagener <i>et al.</i> , 2010	Jan: 30 Jul: 25	Jan, 2003 Jul, 2003	Jan: 0.010309 - 9.435 Jul: ND - 9.414	Jan: 2.22 Jul: 1.27
	TSB, 2010	Todos os Santos Bay	Silva <i>et al.</i> , 2014	50	2010	0 - 17323.9	1743.68
	BA, 2012 to 2014	BA-CAR: Caravelas, Bahia	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014	<DL	-
	SRES, 2010	Sergipe River estuarine system	Lima <i>et al.</i> , 2012	9	2010	ND - 500	153.67
Alagoas	SCS	Sergipe Continental Shelf, Sergipe-Alagoas Basin	Lourenço <i>et al.</i> , 2013	24	Not informed	<DL - 0.25	0.02
	MMLS, 2006	Mundaú-Manguaba estuarine- lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010a	25	Aug, 2006	0.15 - 38.91	5.22
	AL, 2012 to 2014	AL-MUN: Mundaú Lagoon/Maceió, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014	160.6	-
Pernambuco	AL, 2012 to 2014	AL-BSM: Barra de São Miguel, Alagoas	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014	<DL	-
	CES, 2011	Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	10	Sep and Dec, 2011	38.3 - 140.7	90.86
	PCES, 2011	Adjacent platform to Capibaribe Estuarine System	Maciel <i>et al.</i> , 2016	4	Sep and Dec, 2011	<DL - 32.2	11.95
Rio Grande do Norte	RN, 2002 to 2004	Potiguar Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2011	63	Jul, 2002	Jul: 0.01 - 1.62	Jul: 0.06
				77	May, 2003	May: 0.13 - 6.13	May: 1.14
				77	Nov, 2003	Nov: 0.01 - 7.1	Nov: 1.07
				78	May, 2004	May: 0.01 - 28.4	May: 1.9
	RN, 2012 to 2014	RN-NAT: Natal, Rio Gandre do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014	15.6	-
	RN, 2012 to 2014	RN-EXT: Extremoz, Rio Grande do Norte	Araújo <i>et al.</i> , 2020	5	2012 to 2014	<DL	-
CE	MP, 2007	Mucuripe Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016	10	Aug, 2007	ND - 22	8.11

PP, 2008	Pecém Port	Buruaem <i>et al.</i> , 2016	5	Jan, 2008	ND - 16.7	8.8
TUS, 2015	Timonha-Ubatuba estuarine system	Santos <i>et al.</i> , 2019	8	Jun, 2015	ND	ND

No severe changes in AH levels were found among the scarce studies conducted in the last five years (considering sampling dates), especially with regards to the resolved alkane and *n*-alkane classes, despite the diversity of natural and anthropic environments and different combinations of urban, industrial, petrochemical, and agricultural activities (Figura 9).

Figura 9. Aliphatic hydrocarbon levels in last 20 years: a) UCM; b) TAH; c) resolved alkane; d) *n*-alkanes (considering sampling dates).



2.3.4 PAHs and AHs in sediment cores

Concentrations of total PAHs in sediment cores ranged from 3.04 to 2234.76 ng g⁻¹ (Tabela 6). In Todos os Santos Bay (state of Bahia), variable trends of concentrations and fluxes were found, with the cores exhibiting maximum PAH values at different depths (Wagener *et al.*, 2010). Interestingly, most sediment cores exhibited a significant increase in PAHs in the

comparison of the most recent and oldest sediments (Wagener *et al.*, 2010). The possible sources for this increase were appointed as oil exploration, “slash-and-burn” deforestation, and oil seepage (Wagener *et al.*, 2010). Another study conducted in a preserved estuary farther to the north in the state of Bahia found low Σ_{16-PAH} concentrations (1.98 to 43.1 ng g⁻¹) (Tabela 6) (Guimarães *et al.*, 2020). Despite the low pollution levels, the authors also reported an increase in recent decades due to anthropogenic pressure, such as population growth and urbanisation. On the other hand, Silva and collaborators (2013) found moderate historical levels of PAH contamination in the state of Alagoas (MMELS) through four sediment profiles. The authors quantified PAH levels varying from 29.2 to 222.7 ng g⁻¹, with perylene predominance as one of principal aspects of the sediments in the MMELS, especially in the Manguaba Lagoon. The highest PAH contamination levels in the sediment core were found in the state of Ceará. Cavalcante *et al.* (2009) reported total PAH concentrations (16-PAHs + Per) in six cores, ranging from 3.04 to 2234.76 ng g⁻¹ in the Cocó River and 3.34 to 1859.21 ng g⁻¹ in the Ceará River (Tabela 6), with the same increasing trend in PAH concentrations in recent sediments, and especially in highly urbanized areas.

Tabela 6. PAHs concentrations in sediment core (in ng g⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	Nº of samples	Sampling Period	Range $\Sigma_{16USEPA}$	Mean $\Sigma_{16USEPA}$	Range Σ_{PAHs}	Mean Σ_{PAHs}
Bahia	TSB, 2003	Todos os Santos Bay	Wagener <i>et al.</i> , 2010	32 PAHs	Jan: 30/Jul: 25	Jan and Jul, 2003	99.33 - 408.67	224.75	182.67 - 1823	650.94
	EIR, 2017	Estuary of Itapicuru River	Guimarães <i>et al.</i> , 2020	16 USEPA	13 sections	Jan, 2017	1.98 - 43.1	19.4	-	-
Ceará	CRV, 2006	Ceara River Estuary	Cavalcante <i>et al.</i> , 2009	17 PAHs	6 SC	Jun and Jul, 2006	-	-	3.34 - 1859.21	-
	CORV, 2006	Coco River Estuary	Cavalcante <i>et al.</i> , 2009	17 PAHs	6 SC	Jun and Jul, 2006	-	-	3.04 - 2234.76	-
Alagoas	MMELS, 2007	Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	16 USEPA	4 SC	2007	29.2 – 222.7	-	-	-

Besides characterisation in surface sediments, AHs were also characterised in other environmental matrices, such as sediment cores (Silva *et al.*, 2012, 2013). In the state of Alagoas, four short sediment cores were collected from the Mundaú–Manguaba Estuarine–Lagoon System (MMELS) in 2007 (Silva *et al.*, 2013). Total aliphatic hydrocarbon (TAH) concentrations ranged from 7.54 to 139.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 7). Only one core (closest to the city of Maceió) had values above 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ and was considered contaminated by AHs. This may be correlated with the process of accelerated urbanization in the region, with diffuse inputs of untreated domestic effluents from a total of 250,000 residents of nearby cities (Silva *et al.*, 2012). The petrogenic contribution was confirmed by the presence of the unresolved complex mixture (UCM), hopanes, and steranes. Most core samples had UCM/R values < 4 and UCM/ Σn -alk ratios < 10 . In contrast, the core from the Mundaú River had UCM/ Σn -alk ratios > 10 in nearly all intervals of sedimentation. However, due to the substantial input of allochthonous and autochthonous material in these environments, these parameters indicate the intense degradation of biogenic organic matter in all samples and cannot therefore be exclusively linked to contamination by crude oil (Silva *et al.*, 2012). Carbon preference index (CPI) and terrigenous/aquatic ratio (TAR) values indicated a strong contribution from higher plants, mainly in the surface sediments of the Mundaú River, which may be associated with the direct input of vinasse from sugarcane production. The distribution of n -alkanes suggests that Manguaba Lagoon was marked by higher plants and Mundaú Lagoon was marked by a biogenic contribution (bacteria and algae), while the Mundaú River exhibited a mixture of these sources (Silva *et al.*, 2012). The authors provided distributions of n -alkanes together with compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ values in sediment cores from the MMELS. The $\delta^{13}\text{C}$ values of individual n -alkanes are indicative of C_3 plants and lacustrine algae. The results revealed these changes over time as well as the anthropogenic contribution to the organic content of this system via sewage, industrial pollution, and agriculture. Thus, petroleum input has clearly increased over time in

the core from Mundaú Lagoon (presumably due to the increase in the population of Maceió). Increased sugarcane production has not had the expected effect (more C₄ terrestrial input) in the core from Mangaba lagoon, but rather seems to have caused an increase in aquatic production, probably due to nutrient runoff.

Tabela 7. Aliphatic hydrocarbon concentrations (in µg g⁻¹) in sediment core from different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	Nº of samples	Sampling Period	Range	Mean
<i>n</i> - alkanes								
Alagoas	MMLS, 2007	Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	<i>n</i> -C ₁₅ to <i>n</i> - C ₃₅	4	2007	2.3 – 24.7 ¹	7.01
		Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2012	<i>n</i> -C ₁₅ to <i>n</i> - C ₃₅	3	2007	2.5 – 24.7	7.19
TAH								
Alagoas	MMLS, 2007	Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	-	4	2007	7.54 – 139.5 ¹	54.41
UCM								
Bahia	TSB, 2003	Todos os Santos Bay	Wagener <i>et al.</i> , 2010	-	Jan: 30	Jan, 2003	-	-
				-	Jul: 25	Jul, 2003	Jul: 4.5 - 635.17	159
Alagoas	MMLS, 2007	Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	-	4	2007	2.8 – 113.5 ¹	40.9
		Mundaú–Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2012	-	3	2007	19.9 – 113.5	50.2

¹Based on Table 3 from Silva *et al.*, 2013.

2.3.5 Environmental risk of PAHs in sediment

Comparing the threshold effect levels (TELs) proposed by the CCME (1999), only 2.5% of the 470 samples exceeded TEL levels for the $\Sigma_{16-PAHs}$ measured (Tabela 8). Low molecular-weight PAHs, such as phenanthrene (12.78%) and dibenzo(a, h)anthracene (19.1%), and one high-molecular-weight PAH exceeded TEL values in a high frequency of samples. In contrast, no samples had Σ_{16-PAH} levels exceeding probable effect levels (PELs). Regarding individual PAHs, significant values were only found for phenanthrene (1.75%) and dibenzo(a,h)anthracene (1.69%) (Tabela 8). The significant phenanthrene and

dibenzo(a,h)anthracene levels are likely influenced by urban activities in the regions studied, as diesel exhaust is said to be enriched with phenanthrene, fluoranthene, pyrene, and chrysene, whereas gasoline combustion produces patterns are dominated by naphthalene and HMW PAHs, such as benzo[a]pyrene and dibenzo(a,h)anthracene. Moreover, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, and benzo[a]pyrene are the most dominant PAHs (> 90% of total) in tyre powder (Miguel *et al.* 1998; Larsen and Baker 2003; Chen *et al.*, 2006; Stogiannidis and Laane, 2015).

Tabela 8. Frequency of sediment samples with PAHs levels exceeding TEL and PEL values (in ng g⁻¹), regional levels, and SQGq.

Compounds	TEL (CCME, 1999)	PEL (CCME, 1999)	Sediment Samples	Cs >TEL	Cs >PEL	Choueri <i>et al.</i> (2009) ²	Moreira <i>et al.</i> (2021) ²
Naphthalene	34.6	391	399	11 (2.76%)	1 (0.25%)		
Acenaphthylene	5.87	128	399	48 (12.03%)	1 (0.25%)		
Acenaphthene	6.71	88.9	399	41 (10.28%)	2 (0.50%)		
Fluorene	21.2	144	399	41 (10.28%)	3 (0.75%)		
Phenanthrene	86.7	544	399	51 (12.78%)	7 (1.75%)		
Anthracene	46.9	245	399	7 (1.75%)	1 (0.25%)		
Fluoranthene	113	1494	356	23 (6.46%)	3 (0.84%)		
Pyrene	153	1398	356	22 (6.18%)	0		
Benzo(a)anthracene	74.8	693	356	12 (3.37%)	0		
Chrysene	108	846	356	9 (2.53%)	0		
Benzo(b)fluoranthene	-	-	342				
Benzo(k)fluoranthene	-	-	342				
Benzo(a)pyrene	88.8	763	356	6 (1.69%)	0		
Indeno(1.2.3-cd)pyrene			356				
Dibenzo(a,h)anthracene	6.22	135	356	68 (19.10%)	6 (1.69%)		
Benzo(g,h,i)perylene			356				
Σ ₁₆ PAHs	1684	16770	470	12 (2.55%)	0	950	925.66 (Level 1) 1957.02 (Level 2)
Cs >TEL						27 (5.8%)	28 (6.1%)
Cs >PEL							9 (1.96%)
SQGq ¹	0.14	0.01				0.23	0.26 (Level 1) 0.12 (Level 2)

¹ SQGq – Sediment Quality Guideline quotients represented by the average of concentrations measured (Cs) in each sediment sample divided by the respective probable effect concentration.

² Regional levels

On the other hand, when considering PEL levels proposed by Choueri *et al.* (2009) and Moreira *et al.* (2021), a higher rate of probable effects was found for the $\sum_{16-PAHs}$ measured in the samples (5.8 and 6.1%, respectively). According to Moreira *et al.* (2021), SQGq values between 0.1 and 0.25 (as observed herein) represent moderate contamination that may produce toxicity. It is noteworthy that the threshold levels proposed by Moreira *et al.* (2021) are more suitable for comparison than those proposed by the CCME (1999), since the authors considered site-specific sediment characteristics determined on the coast of the state of Ceará, the characteristics of which are similar to those throughout the entire coast of northeast Brazil.

Regional threshold levels are important due to the regional particularities of northeast Brazil. For instance, Santos *et al.* (2019) found that concentrations of pesticides and synthetic hormones posed considerable ecological risk in mangrove sediments of the Timonha-Ubatuba estuarine system on the coast of the state of Ceará, whereas PAH concentrations posed no significant risk. The authors concluded that traditional contaminants may be not sufficient for an accurate assessment of pollution when multiple sources are found in a particular region.

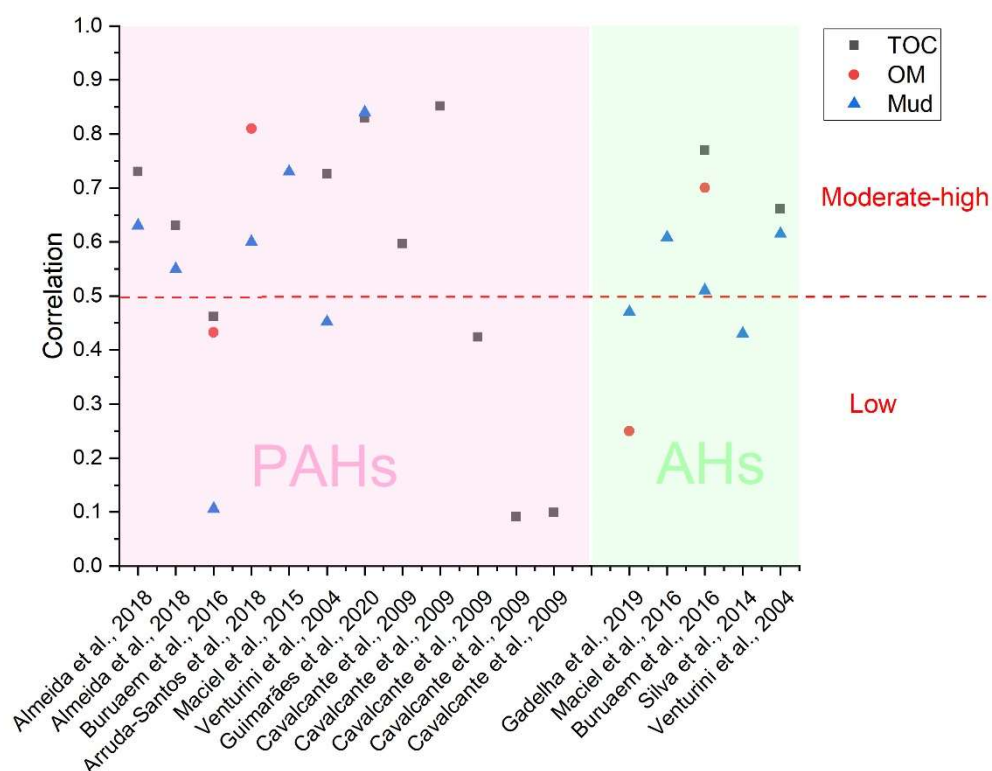
2.3.6 Influence of sediment parameters on distribution of hydrocarbons

There is a consensus that the accumulation of organic chemicals in the sedimentary fraction of aquatic environments is governed by sorption onto amorphous organic matter, such as humic acid, fulvic acid, proteins, and lignin, and onto carbonaceous materials, such as black carbon, coal, and kerogen (Luthy *et al.*, 1997; Andrade *et al.*, 2019). Due to immeasurable influences, there is no consensus regarding the effect of grain size on the dependence of hydrophobic organic contaminants (Opel *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2016; Gama *et al.*, 2016; Andrade *et al.*, 2019). According to Orecchio and Mannino (2010), organic contaminants in muddy sediments are adsorbed to the organic matter that coats the surface of clay minerals found in sediment, whereas PAHs in sandy sediments are adsorbed to the mineral surfaces of the sediment particles, which have low organic matter content.

Associations (both negative and positive) in low to moderate significant correlations were found between PAHs and/or AHs and mud as well as between PAHs and/or AHs and organic matter or total organic carbon (TOC) in the inner shelf, estuary, mangrove, and river zones in regions of northeast Brazil, as shown in Figura 10, revealing that contaminants may be bound to the organic fraction and adsorbed to the inorganic fraction of sediments, therefore without a defined pattern. Due to the lack of a pattern, a significant correlation is found between TOC and AHs in the mangrove zone, whereas no correlation is found between PAHs and TOC, which is attributed to the different origins of the compounds belonging to these two classes (Araújo *et al.*, 2020). Another peculiarity is that the coast of the northeast region has organogenic facies of calcareous algae, resulting in the high deposition of calcium carbonate (Ximenes Neto *et al.*, 2018). However, divergences are found among the studies. The few investigations report inverse correlations between $\Sigma_{\text{AHs}}/\Sigma_{\text{PAHs}}$ and calcium carbonate (CaCO_3) in Todos os Santos Bay (Venturini *et al.*, 2004). In contrast, significant correlations were found in the harbour zone on the coast of the state of Ceará for fine sediments, CaCO_3 , and organic matter with regards to Σ_{AHs} , whereas Σ_{PAH} was only correlated with CaCO_3 (Buruaem *et al.*, 2016).

Figura 10. Correlation coefficients between PAHs and AHs and sediment components (considering only positive

correlations).



According to de Almeida *et al.* (2018), a strong significant correlation was found between high-molecular-weight PAHs (four to six rings; Σ_{H-PAHs}) and TOC in Todos os Santos Bay (state of Bahia), whereas a moderate significant correlation was found between low-molecular-weight PAHs (two to three rings; Σ_{L-PAHs}) and TOC, which is attributed to the behaviour of PAHs being influenced by both the organic carbon partition coefficient ($\log K_{oc}$) and octanol-water partition coefficient ($\log K_{ow}$). Regarding particle size, the distribution of the sediments indicates significant correlations with the distribution of PAHs. Moderate significant correlations were found between mud and both HMW and LMW PAHs, which were attributed to the fact that finer sediment fractions have a high specific surface area and cation exchange capacity, facilitating the adsorption of PAHs.

On the other hand, the statistical analysis of organic contaminant levels and bulk organic matter may show biased results (Luthy *et al.*, 1997; Opel *et al.*, 2011). Andrade *et al.* (2019)

found that the distribution of most individual PAHs in the Jaguaribe River (coast of the state of Ceará) was related to both the organic (e.g., black carbon, humic acid, and fulvic acid) and inorganic (e.g., minerals) fractions of the sediment, with a greater dependence on the humic acid component, followed by the fulvic acid component, and the clay and silt fractions. Only two PAHs (Flt and BghiP) were dependent on black carbon, which is a natural adsorbent, and inverse dependence was found for the sand fraction. Only Nap, Acy, Ant, BbF, and BkF had no significant correlations with any of the sediment variables studied (Tabela 9).

Tabela 9. Spearman's non-linear correlation coefficients (R^2) illustrating dependence of PAHs on inorganic and organic fractions of sediment (Andrade *et al.*, 2019).

PAHs	Spearman Correlation (R^2) ($p < 0.001$)						
	Inorganic Parameters			Organic Parameters			
	Silt(%)	Clay(%)	Sand (%)	BC(%)	% OC	% HA	% FA
Naph							
Ace	0.707	0.695	-0.705		0.711	0.863	0.796
Acy							
Flu						0.723	0.521
Phen	0.610	0.634	-0.623		0.681	0.811	0.799
Ant							
Flt	0.634	0.623	-0.632	0.515	0.688	0.719	0.714
Pyr						0.598	
BaA	0.566	0.620	-0.593		0.585	0.902	0.697
Chry	0.681	0.712	-0.698		0.724	0.933	0.850
BbF							
BkF							
BeP	0.721	0.784	-0.752		0.759	0.953	0.858
BaP	0.743	0.750	-0.749		0.785	0.948	0.877
Per	0.569		-0.533		0.540		
IcdP	0.628	0.645	-0.638		0.632	0.690	0.712
DahA						0.524	
BghiP				0.791			
Σ PAHs	0.609	0.626	-0.621		0.699	0.796	0.765

BC= black carbon; HA= humic acid; FA = fulvic acid.

2.3.7 Petroleum hydrocarbons in aquatic environments

Studies on aquatic environments in coastal ecosystems of northeast Brazil are scarce. PAH levels in these environments were determined for five ecosystems on the northeast coast, accounting for only 7% of the studies reviewed. These investigations focused on different fractions of the aquatic environment. Two were conducted on the total water matrix (dissolved + dispersed) (Wagener *et al.*, 2006, 2011), two studied the dissolved fraction of PAHs (Celino

et al., 2012, 2010; Santos *et al.*, 2018), and one determined the concentrations of PAHs in suspended particulate matter (Maioli *et al.*, 2011) (Tabela 10).

In Ceara Basin, hydrocarbons were monitored in ocean waters from areas of petroleum exploration in four sampling campaigns (2001-2003) (Wagener *et al.*, 2006). PAHs levels were considered low ($1 - 14.5 \text{ ng L}^{-1}$) and indicative of pristine areas. Fluoranthene and pyrene were the main compounds detected in the area. In the Potiguar basin (state of Rio Grande do Norte), four sampling campaigns were conducted in 2002, 2003, and 2004 in the coastal region of the municipality of Guamaré (Wagener *et al.*, 2011). The sampling stations were divided into three groups to evaluate the influence of two submarine outfalls that discharge water produced from an effluent treatment plant related to oil exploration activity. $\Sigma_{16\text{-PAH}}$ concentrations in the total water matrix (dissolved + dispersed) ($n = 96$) ranged from 1 to 1828 ng L^{-1} during the four campaigns (Tabela 10) and only 15% of the samples had values higher than 100 ng L^{-1} . However, the statistical analysis (Kruskal–Wallis, at $p < 0.05$) revealed no significant difference between stations closer to the outfalls (Groups 2 and 3) and those outside the outfall zone of influence (Group 1). Although five samples had concentrations of heavy PAHs (5–6 rings) above the Brazilian legal threshold of 18 ng L^{-1} for Class 1 marine waters (BRASIL, 2005), the range reported has been considered the baseline for marine and coastal waters in the region (Wagener *et al.*, 2011). PAHs were also quantified in the sediment. After a comparison of the results, the water column was identified as the more relevant environmental compartment for monitoring possible impacts from the oil and gas industry in the Guamaré region, as the absence of substantial organic matter and the oligotrophic nature of coastal waters do not permit the transference of contaminant from the water column to the sediment (Wagener *et al.*, 2011).

PAHs dissolved in water were determined in two ecosystems using a 45-um filter. In the state of Sergipe (Santos *et al.*, 2018), Σ_{PAH} concentrations ranged from 4 to $119 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ in the Japaratuba River during winter and summer sampling campaigns ($n = 46$) (Tabela 10), with the

highest value associated with nearby harbour activities. Moreover, PAH levels were significantly lower in summer compared to winter ($p < 0.05$), which, to some extent, was related to the higher biodegradation rates in summer (Santos *et al.*, 2018). Celino *et al.* (2012) studied dissolved PAHs in two rivers that enter Todos os Santos Bay in the state of Bahia (Paraguaçu and Jaguaripe Rivers). Σ_{PAH} concentrations ranged from 0.0029 to 0.1079 ng L⁻¹ in surface waters ($n = 9$), with a mean of 0.0344 ng L⁻¹ (Tabela 10). Fluorene was one of the most frequently detected compounds, found in nearly all surface water samples (Celino *et al.*, 2012).

Maioli *et al.* (2011) studied suspended particulate matter (SPM) in two ecosystems: Mundaú–Manguaba Estuarine–Lagoon System (MMELS) in the state of Alagoas and the Paraíba do Sul River in the state of Rio de Janeiro. $\Sigma_{16\text{-PAH}}$ levels in the SPM ($n = 22$) ranged from 221 to 1243 ng g⁻¹ in the MMELS (Maioli *et al.*, 2011) (Tabela 10). The results demonstrated that the $\Sigma_{16\text{-PAHs}}$ in the SPM were higher than 500 ng g⁻¹ at more than 60% of the sites sampled in the MMELS, with a predominance of phenanthrene, indicating high contamination in some sectors of the ecosystem (Maioli *et al.*, 2011). Comparing PAH levels in the surface sediment (83.3 ng g⁻¹) and SPM (1243 ng g⁻¹) at the sampling station located at the mouth of the Mundaú River (Maioli *et al.*, 2010c, 2011), the higher concentration in the SPM matrix suggested the runoff of PAHs from the Mundaú River, some accumulation at the river–lagoon interface, and a bypass of SPM associated with PAHs beyond the river (Maioli *et al.*, 2011).

Tabela 10. PAHs concentrations in water/dissolved fraction (ng L⁻¹) and in suspended particulate matter (ng g⁻¹) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem / Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	Nº of samples	Sampling Period	Range $\Sigma_{16\text{USEP}}^{\text{A}}$	Mean $\Sigma_{16\text{USEP}}^{\text{A}}$	Range Σ_{PAHs}	Mean Σ_{PAHs}
Water										
Bahia	PJR, 2007	Paraguaçu and Jaguaripe river estuaries	Celino <i>et al.</i> , 2012	14 PAHs	19	Feb and Jul, 2007	-	-	0.0029 – 0.1079	0.0344

Sergipe	JAR, 2016 and 2017	Japaratuba River	Santos <i>et al.</i> , 2018	16 USEPA	46	Winter, 2016	Win: 12 - 119	Win: 17	-	-
						Summer, 2017	Sum: 4 - 17	Sum: 9	-	-
Rio Grande do Norte	PB, 2002, 2003 and 2004	Potiguar Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2011	16 USEPA	28	Jul, 2002	Jul: 1 - 1828	Jul: 235.7	-	-
					26	May, 2003	May: 1 - 563	May: 50.5	-	-
					20	Nov, 2003	Nov: 1 - 100.5	Nov: 16.0	-	-
					22	May, 2004	May: 2.3 - 206.9	May: 28.4	-	-
Ceará	CB, 2002 and 2003	Ceará Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2006	16 USEPA	110	Dec, 2002/Jun, 2003/Dec, 2003	1 - 718	-	-	-
SPM										
Alagoas	MMLS, 2006	Mundaú-Manguaba estuarine system	Maioli <i>et al.</i> , 2011	17 PAHs	22	Aug, 2006	221 - 1243	595	223 - 1522	633.7

Aliphatic hydrocarbons (AHs) were also quantified in the aquatic environment of both ecosystems. Wagener *et al.* (2011) determined AH levels in the Potiguar Basin (state of Rio Grande do Norte) (Tabela 11). Most water samples had TAH concentrations lower than 10 µg L⁻¹, which is usually considered the baseline concentration for contaminated coastal and marine waters (Wagener *et al.*, 2011). This was related to low TOC content in the sediment because of the general oligotrophic conditions and small river inputs in the region (Wagener *et al.*, 2011). Therefore, the measured values can be taken as background values for the region and used as future reference following new developments of the petroleum industry in the Potiguar Basin (Wagener *et al.*, 2011). Low TAH concentrations were reported in the SPM of the MMELS in the state of Alagoas (Maioli *et al.*, 2011). Lower concentrations of aliphatic hydrocarbons were found in the channels of the system compared to the Mundaú and Manguaba Lagoons and Sumaúma River, which may have been the result of three combined features: particulate matter retention in the lagoons; the dilution of matter bypassed from the lagoons through the intrusion of marine water in the channels; and the fact that the channel system was located far from pollution sources (Maioli *et al.*, 2011).

Tabela 11. Aliphatic hydrocarbon concentrations in water (in $\mu\text{g L}^{-1}$) and in suspended particulate matter (in $\mu\text{g g}^{-1}$) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Reference	N° of samples	Sampling Period	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
SPM						<i>n</i> -alkanes (<i>n</i> -C ₁₉ to <i>n</i> -C ₃₁)	TAH		UCM	
Alagoas	MMLS, 2006	Maioli <i>et al.</i> , 2011	22	Aug, 2006	1 - 11.9	3.98	20.4 - 134.9	60.08	0.7 - 113.5	43.3
Water						<i>n</i> -alkanes (<i>n</i> -C ₁₄ to <i>n</i> -C ₃₄)	TAH		UCM	
Rio Grande do Norte	RN, 2002 to 2004	Wagener <i>et al.</i> , 2011	28	Jul, 2002	Jul, 2002: 0.01 – 44.3	Jul, 2002: 2.6	Jul: -	Jul: -	Jul: ND	Jul: ND
			26	May, 2003	May, 2003: 0.8 – 12.9	May, 2003: 3.6	May: 0.01-22.1	May: 11	May: 0.01 – 37.7	May: 1.8
			20	Nov, 2003	Nov, 2003: 0.01 – 9.2	Nov, 2003: 0.6	Nov: 0.01-22.1	Nov: 2	Nov: 0.01 – 12.8	Nov: 1.0
			22	May, 2004	May, 2004: 0.01 – 16.1	May, 2003: 0.5	May: 0.01-114.6	May: 13.5	May: 0.01 – 98.6	May: 11.5
Ceará	CB, 2002 and 2003	Wagener <i>et al.</i> , 2006	110	Dec, 2002/Jun, 2003/Dec, 2003	0.03 – 14.89	-	0.03 – 93.81	-	0.03 – 24.96	-

Researchers have employed another method to investigate the presence of crude oil in the water column. UV-fluorescence for the determination of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons (DDAHs) (Arruda-Santos *et al.*, 2018; Lemos *et al.*, 2014; Zanardi-Lamardo *et al.*, 2018; Wagener *et al.*, 2006) is considered an efficient, inexpensive, and simple tool that gives a quick overview of the integrity of the ecosystem, pointing out “hot spots” for future investigations (Lemos *et al.*, 2014). Among the studies in the present scoping review, DDAHs were mostly quantified in the state of Pernambuco: two studies were conducted in an urbanised/port area (Suape Estuary) (Lemos *et al.*, 2014; Zanardi-Lamardo *et al.*, 2018) and one was conducted in a Marine Protected Area (Goiana Estuary) (Arruda-Santos *et al.*, 2018) (Tabela 12). Lemos *et al.* (2014) and Zanardi-Lamardo *et al.* (2018) found lower DDPH concentrations compared to other estuarine systems around the world and these concentrations can be considered the baseline level for the Suape estuarine system (Tabela 12), even though the area is under considerable anthropogenic pressure (close to an urban area and port complex).

According to Lemos *et al.* (2014), tidal action and local hydrodynamics play an important role in the dispersion of these contaminants, which may explain the low levels. The Suape Industrial Port Complex is a potential contributor of DDPHs to the area based on residual transport values (Zanardi-Lamardo *et al.*, 2018). However, a longer time series should be studied to obtain more robust conclusions (Zanardi-Lamardo *et al.*, 2018). Arruda-Santos *et al.* (2018) studied the Goiana Estuary, which is a well-preserved Marine Protected Area, and also found that local contamination was low (Tabela 12). Spearman's rank-order correlation analysis revealed that aromatic hydrocarbons were strongly associated with turbidity, indicating that most aromatic hydrocarbons in the water column of the Goiana Estuary are dispersed rather than dissolved. Moreover, the concentration of aromatic hydrocarbons in the waters of the Goiana Estuary was higher in the “estuarine turbidity maximum” zone, which indicates that the estuary retains fine sediment and hydrophobic contaminants that are likely trapped in mangrove flats (Arruda-Santos *et al.*, 2018).

Wagener *et al.* (2006) quantified PAH through UV-fluorescence in the first campaign carried out in Ceara basin. However, the authors preferred changing to gas chromatography to obtain individual PAH concentration and compare them with legislation.

Tabela 12. DDAHs concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$ Carmópolis oil equiv. and Chrysene equiv.) in different estuaries of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	N° of samples	Sampling Period	Carmópolis oil equivalents		Chrysene equivalents	
						range	average	range	average
Pernambuco	SUE, 2011 and 2012	Suape Estuary	Lemos <i>et al.</i> , 2014	7	Aug, 2011	Aug: 0.17 - 0.69	Aug: 0.32	Aug: 0.06 - 0.21	Aug: 0.09
					Feb, 2012	Feb: 0.23 - 1.19	Feb: 0.59	Feb: 0.07 - 0.36	Feb: 0.18
	SUE, 2014	Suape Estuary	Zanardi-Lamardo <i>et al.</i> , 2018	128	Nov, 2014	<DL - 0.11	0.05	<DL - 0.05	0.03
	GR, 2015	Goiana River Estuary	Arruda-Santos <i>et al.</i> , 2018	10	Dec, 2015	0.2 - 0.51	0.3	0.1 - 0.26	0.15
Ceará	CB, 2001	Ceará Basin	Wagener <i>et al.</i> , 2006	-	Dec, 2001	-	-	60 - 540	-

2.3.8 *Bioaccumulation and ecotoxicological studies*

Chemical analysis is fundamental for unveiling sources of contamination as well as gaining a better understanding of the fate and transport of hydrocarbon contaminants in aquatic environments, providing crucial information for environmental assessments and monitoring. However, such analyses do not enable predicting the harm caused to organisms. An analysis of biological responses is required for a more thorough assessment of the environmental impacts related to such compounds. The potential harmful effects of hydrocarbons, especially high-molecular-weight (HMW) PAHs, are widely described and recognized by the scientific community (ATSDR, 1995; EPA, 2009; WHO, 2000). Such compounds exert numerous adverse effects on organisms, including mutagenicity/genotoxicity due to the ability to interact with DNA molecules and endocrine disruption due to interactions with nuclear receptors, respectively causing carcinogenicity and impaired reproduction processes (Cachada *et al.*, 2016; Fernandes & Porte, 2013; Kennedy & Smyth, 2015; Nicolas, 1999). These effects are associated with the highly lipophilic properties of some hydrocarbons, enabling greater absorption and bioaccumulation rates by cells and triggering metabolic pathways through biotransformation enzymes for excretion mechanisms (WHO, 2000). A greater threat resides in bioactivation processes, by which reactions of conversion to more hydrophilic forms produce more harmful and reactive metabolites, which is the classic case of benzo[a]pyrene (Boelsterli, 2003; EPA, 2017).

To determine whether a contamination process may result in pollution (i.e., contamination with adverse effects on biota), the “weight of evidence” approach is a suitable initial screening strategy for the ecological risk assessment of hydrocarbon contaminants (Chapman, 2007). For such, each situation under investigation should integrate appropriate lines of evidence, including chemical analysis in environmental compartments (e.g., sediment) or exposed organisms (bioaccumulation) and the investigation of biological responses (e.g.,

macrobenthic community, toxicity tests, and biomarkers) (Chapman, 2007; Chapman & Hollert, 2006). For the northeast coast of Brazil, very few studies have investigated the potential effects of hydrocarbon levels on marine organisms (Egres *et al.*, 2019; Moreira *et al.*, 2017, 2019; Paixão *et al.*, 2011; Régis *et al.*, 2018). Most studies have investigated bioaccumulation levels of hydrocarbons, mainly PAHs in bivalves (one line of evidence) (Maioli *et al.*, 2010b; Martins *et al.*, 2020) (Tabela 13), or performed an analysis of sediment contaminants associated with macrobenthic biodiversity (Egres *et al.*, 2019) and/or toxicity tests (Moreira *et al.*, 2017; Paixão *et al.*, 2011; Régis *et al.*, 2018). Only one study investigated sublethal effects using biomarkers (Moreira *et al.*, 2019).

Tabela 13. Ecotoxicological data reporting the bioaccumulation or/and effects of marine organisms exposed to hydrocarbons contaminants from aquatic environments of the Northeastern coast of Brazil

Reference s	Site	Pollution source	Chemical analysis	Organism	Toxicity assessment	Bioaccumulation on Range values (and mean)	Effects
Moreira <i>et al.</i> 2020	Mucuripe Bay	Harbor activities, effluent discharges, and urban runoff	Metals, AHs, PAHs and LABs in sediment and bioaccumulation	Clam (<i>Anomalocardia flexuosa</i>)	Whole body (soft tissues) bioaccumulation and Biomarkers (EROD, GST, GPx, GR, AChE, LPO, DNA damage,	Σ AHs 9.5 – 28.9 (17.7) ng g ⁻¹ Σ PAHs: 137.0 – 468.2 (295.0) ng g ⁻¹ Σ LABs: 424.5 – 1204.9 (697.4) ng g ⁻¹	- Accumulated aliphatic (AHs) and aromatic hydrocarbons (PAHs), and linear alkylbenzenes (LABs) compared to control conditions - Oxidative stress responses induced by dredged material (increased LPO and alterations of antioxidant enzymes) Bioaccumulation allowing identification of petrogenic pollution sources, as well as pyrogenic sources Despite of the relative low bioaccumulation rates, risks for human consumption should be considered - Gills – □EROD; GST; GPx;
Sola <i>et al.</i> 2020	Todos os Santos Bay	Predominance of petrogenic sources	PAHs bioaccumulation	Polychaete worms	Bioaccumulation of PAHs	Σ (PAHs median) 1611 ng g ⁻¹	
Martins <i>et al.</i> (2020)	Todos os Santos Bay, Salvador, Bahia	Mainly Pyrogenic (industries, oil refinery)	16 priority PAHs bioaccumulation	Oyster (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)	Sampling Wild organisms; bioaccum. analysis	Σ PAHs 1.55 - 37.8 (24.84) ng g ⁻¹	
Moreira <i>et al.</i> (2019)	Mucuripe Harbor,	Dredging operations	Metals and hydrocarbons (26 AHs; 39	Oyster (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)	Biomarkers in gills and digestive	Σ AHs 8.4 – 27.5 (17.1) µg g ⁻¹	

	Fortaleza, Ceará	from jetties areas	PAHs; 26 LABs) bioaccumulation		glands: Enzymes of Biotransformation and antioxidant defense; DNA damage; LPO	Σ PAHs 83.9 – 404.1 (232.5) ng g ⁻¹ Σ LABs 443.5–675.7 (548.9) ng g ⁻¹ Σ AHs 7.1 – 16.5 (12.2) µg g ⁻¹ Σ PAHs 196.0 – 743.2 (345.4) ng g ⁻¹ Σ LABs 575.5 – 1019.6 (778.4) ng g ⁻¹	LPO; DNA damage - DG – □ GST; DNA damage
				Clam (<i>Anomalocardia flexuosa</i>)			Gills – □ EROD; GST; GPx; GR □ LPO; DNA damage DG – □ GST; GPx; DNA damage
Egres <i>et al.</i> (2019)	Todos os Santos Bay, Salvador, Bahia	Petrochemical complex (oil extraction and refining); industries	Surface sediment – 16 priority PAHs	Macrobenthic community Meiobenthic (Nematodes)	- Biological Trait analysis (morphological and ecological); Taxonomic composit.	-	- Lower density and richness of macrobenthic fauna; - Higher density of nematoda and - Opportunistic species near oil refinery;
Régis <i>et al.</i> (2018)	Capibaribe River Estuary, Recife, Pernambuco	Industrial and domestic wastewaters	Sediment – metals,, BTEX, PCBs, 16 priority PAHs (1.74 µg g ⁻¹), chlorinated pesticides	Copepod (<i>Tisbe biminiensis</i>)	- Ovigerous Females toxicity test (48h) - Nauplii toxicity test (3 days)	-	- Lower development rate of both offspring and nauplii - Lower survivorship of nauplii
Moreira <i>et al.</i> (2017)	Mucuripe and Pecém Harbor, Fortaleza, Ceará	Harbors, Oil refineries	Sediment - Metals; aliphatics (AHs, 25.7 µg g ⁻¹), linear alkylbenzenes (LABs; 5.8 ng g ⁻¹) and Σ PAHs (292 ng g ⁻¹); TBT	Amphipod (<i>Tiburonella viscana</i>); Sea urchin embryos (<i>Lytechinus variegatus</i>)	Whole Sediment -acute toxicity test PW, SWI, ELU exposure - embryo-larval development	- -	Significant amphipod mortality (23 to 67%) PW – Significant Toxic Units of 2 to 33.3 SWI – Significant abnormality rate of larvae (75.7 %to 100%) ELU - Significant abnormality rate of larvae (18% to 100%)
				Macrobenthic community	Richness, Evenness; Shanon-Wiener index; Density of each major taxonomic group PW - Embryo-larval toxicity test	-	Low number of species and specimens per station (Diversity - 0.16 m ² of 1.37 to 3.57) EC _{50,24h} = 67.35% (least toxic site) EC _{50,24h} = 34.98% (most toxic site) Toxic Units – Low to moderate toxicity
Paixão <i>et al.</i> (2011)	Mangroves of Camamu Bay, Bahia (Environm. Protected Area)	Oil Exploration, agriculture, tourism, mining, waste water	Sediment – Metals, n-alkanes (6.78 µg g ⁻¹), PAHs (majority <DL), TPHs (305 µg L ⁻¹)	Oyster (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)			

				Macrobenthic community	Total abundance; Evenness; Shannon diversity index	-	Most diverse - Polychaete (16 of 36 total species) Diversity – 0.9 m ² of 1.71 to 2.19
Maioli <i>et al.</i> (2010)	Mandaú Lagoon, Maceió, Alagoas	Sugar industry; urban sewage	17 PAHs; AHs bioaccumulation	Mussel (<i>Mytella charruana</i>)	Sampling Wild organisms; bioaccum. analysis	ΣPAHs 144.9 ng g ⁻¹	Mussels of smaller size accumulated greater concentrations of HMM PAHs
Barros <i>et al.</i> 2008	Paraguçu estuarine system	Oil company shipyard	Trace metals, PAHs in surface sediments	Benthic macrofaunal	Benthic assemblages	-	Low impacts by pollutants, showing different diversity of communities between Upper and Lower region more associated to variation of salinity conditions
Venturini <i>et al.</i> 2008	Todos os Santos Bay	petroleum products and fossil fuel combustion	Aliphatic and PAHs in sediments	Macrobenthic communities (55 sp.)	Macrofauna density, number of species and diversity	-	decrease in macrofauna density, number of species and diversity related to the occurrence of high aliphatic hydrocarbon and PAH concentrations associated with fine sediments
Evangelista <i>et al.</i> 2005	Todos os Santos Bay	Local petroleum industry	27 Hydrocarbons (aliphatic and PAHs) levels in bulk-sediments	<i>Litopenaeus vannamei</i> (<i>Shrimp</i> postlarvae)	Mortality and dry weight gain	-	No mortality, but dry weight gain showed significant differences among stations (chronic effects)
Martins <i>et al.</i> 2005	Todos os Santos Bay	chronic oil and some pyrolytic input	Aliphatic and aromatic hydrocarbons in surface sediments	<i>Anomalocardia brasiliensis</i>	Lysosomal responses in hemocytes (neutral red retention assay)		Reduced capacity of the lysosomes to retain the neutral red dye compared to the control site.
Venturini <i>et al.</i> 2004	Todos os Santos Bay	pyrolytic and petrogenic sources	Total PAHs in sediments	Lolychaete	Trophic structure of polychaete assemblages		Trophic changes related to differences in the life style and feeding strategies between deposit-feeders and carnivores

Bioaccumulation is an important parameter for investigating the bioavailability of contaminants, such as hydrocarbons, demonstrating the presence of contaminants even at low or undetected levels in abiotic compartments due to the capacity of organisms, especially filter feeding animals such as bivalves, to “store” or bioconcentrate these chemicals (e.g., assimilation rate > elimination rate) (D’Adamo *et al.*, 1997; Szczybelski *et al.*, 2019; Torres *et al.*, 2012). According to Maioli *et al.* (2010b), the mussel *Mytella charruana* sampled in Mandaú Lagoon (state of Alagoas) exhibited relatively low levels of PAHs (144.9 ng g⁻¹) in its body tissues, which were below the limit established by the WHO (10 ng g⁻¹ for BaP). However, pyrogenic processes were identified as the main source of pollutants in the area, coinciding with periods of increased sugarcane burning activities. Petrogenic inputs were also demonstrated by the detection of alkanes and should be of greater concern to public authorities, considering the high consumption of this organism by local populations.

Similarly, PAH levels (Σ_{PAHs} : 37.8 ng g⁻¹) found in feral oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from Todos os Santos Bay (state of Bahia) indicated low to moderate contamination in the region and revealed the bioavailability of HMW PAHs from pyrogenic sources related to industrial activity in the area (oil refinery and petrochemical complex) (Martins *et al.*, 2020) (Tabela 13). Although the levels were below the threshold values established by international guidelines, the authors suggest that the long-term consumption of oysters from the area may increase the risk of cancer in humans due to the potential carcinogenicity of the BaP and DBA levels found.

Another study from Todos os Santos Bay reported a significant interaction between taxonomic/functional variability in benthic assemblages and sediment characteristics of both natural and anthropogenic origins, including relatively low concentrations of PAHs in the sediment from pyrolytic sources (Egres *et al.*, 2019). In addition to the commonly performed taxonomic description of benthic communities, Egres *et al.* (2019) suggested a biological trait

analysis (BTA) involving morphological and ecological characteristics of the communities as an important tool for predicting environmental impacts, considering the influence of confounding factors related to environmental variables other than contaminants. This BTA approach enabled confirming the occurrence of more “tolerant and opportunistic” species with regards to contamination by PAHs as well as the lower biodiversity of macrobenthic fauna in the area close to the oil refinery. Functional traits of Nematoda from these sites were even more sensitive and efficient than macrofaunal assemblages, revealing an opportunistic life strategy involving a very small size, stout shape, and the presence of an ornamented cuticle to protect from the permeation of contaminants, reflecting responses to disturbances from a stressed environment.

In sediments of the Capibaribe Estuary (state of Pernambuco), high concentrations of metals were significantly correlated with the mortality of *Tisbe biminiensis* nauplii and principal component analysis revealed an association between organic contaminants, such as PAHs, and a lower survival rate of nauplii after three days of exposure (Régis *et al.*, 2018). Interestingly, the sites with the highest levels of total PAHs were not those with the greatest toxicity, suggesting that organic pollutants may not be bioavailable in this particular area and sampling period or that unmeasured contaminants may be causing toxicity. One should also bear in mind that both inorganic and organic chemicals may interact and co-occur as complex mixtures in marine environments and their effects can be enhanced, depending on a diverse set of abiotic and biotic factors (Bayen, 2012; Jarvis *et al.*, 2014). The authors highlighted the ecological relevance of considering native species, such as *T. biminiensis*, as more appropriate test organisms for predicting the potential risks of contaminants and nauplii may be more sensitive and suitable than adult ovigerous females.

In the environmentally protected area of the Camamu mangrove in the state of Bahia, which has high ecological importance, low concentrations of PAHs in the sediments were

mildly to moderately toxic to the embryos of the oyster *C. rhizophorae*. Instead, toxicity was more associated with ammonia, organic compounds (including contaminants related to oil exploration), and other unmeasured contaminants (Paixão *et al.*, 2011). Regarding benthic distribution, the occurrence of opportunistic species was associated with high silt/clay composition, organic content, and concentrations of total petroleum hydrocarbons. In addition to the occurrence of pollutants, toxicity may be enhanced by synergistic interactions with other variables, such as ammonia, salinity, chlorides, copper, zinc, and phenols, which should be carefully considered as potential confounding factors (Moreira *et al.*, 2017; Paixão *et al.*, 2011). Indeed, when uncertainties exist for non-corresponded biological responses with the contaminants measured, further investigation is warranted, including more lines of evidence (Chapman, 2007).

A “multiple lines of evidence” approach revealed that sheltered sites near harbour areas in the city of Fortaleza in the state of Ceará had the worst sediment quality, with the high deposition of contaminants on fine particles, inducing considerably toxic effects (Moreira *et al.*, 2017). Multivariate analysis in the study confirmed correlations between sediment toxicity and fine sediments, organic enrichment, high levels of metals, hydrocarbons, and tributyltin, causing amphipod mortality, abnormal development in sea urchin embryos, and negative effects on some benthic community parameters. The levels of the hydrocarbons detected, especially PAHs, indicated fuel combustion and shipping, which are characteristics of harbour activities, as sources of contaminants in the study area (Mucuripe and Pecem harbours). The toxic effects on sea urchin embryos exposed to pore water, elutriate, and the sediment-water interface demonstrate that contaminants in the sediment are transferred to the water column, reflecting an increased risk to aquatic biota during events that cause sediment resuspension, such as dredging activities. To determine the effects of bioavailable contaminants in sediments, the pore water toxicity test is suitable for evaluating interactive effects of complex mixtures present in

sediments, which constitute a major route of exposure for benthic organisms and may be even more sensitive than common whole-sediment tests (Paixão *et al.*, 2011). According to the authors, toxicity assessments based on bioassays and the benthic community structure achieve more satisfactory results for predicting contamination processes than the use of the Sediment Quality Guidelines (SQGs), which may underestimate sediment quality, underscoring the need for site-specific sediment quality values for tropical environments as a more suitable instrument for management and conservation.

An in situ study was conducted in the same region consisting of the caging of two species of bivalves (*Anomalocardia flexuosa* and *Crassostrea rhizophorae*) for 28 days in the harbour area of Mucuripe Bay (state of Ceará) to assess the performance of these models during sediment resuspension and the release of contaminants caused by dredging activities (Moreira *et al.*, 2019). The authors reported greater bioaccumulation of PAHs and other hydrocarbons (AHs and LABs) associated with sublethal effects (biomarkers) related to these events (Moreira *et al.*, 2019). The responses indicated the gills to be the main target organ, which serve as the first barrier against chemical uptake and play a role in detoxification processes. Despite the undetermined specific roles of CYP-like enzymes in bivalves, the upregulation observed for ethoxyresorufin O-deethylase (EROD) in the gills may be linked to PAH exposure mediated by aryl hydrocarbon receptor binding (Siebert *et al.*, 2017). Similarly, increased GST activity indicated the metabolism of hydrocarbons and the induction of antioxidant defence mechanisms (GPx and GR activities) were also linked to greater lipid peroxidation. The authors also report that the increased lipid peroxidation and DNA damage observed in both caged bivalves were more evident in the species *Anomalocardia flexuosa*.

According to the available studies, bivalves from Mucuripe Harbour (state of Ceará) presented the highest levels of hydrocarbon bioaccumulation ($\sum_{\text{PAHs}}: 743.2 \text{ ng g}^{-1}$) on the coast of northeast Brazil, which were similar to levels found in caged oysters in a highly polluted area

in the southeast region of the country (Santos Estuarine System; Σ_{PAHs} : 584.3 ng g⁻¹) (Torres *et al.*, 2012). The lower levels of PAHs found in sediment from Mucuripe Harbour (292 ng g⁻¹) (Moreira, 2017) compared to Santos Estuary (1406.13 ng g⁻¹) indicates the potential high bioavailability of these organic chemicals in the northeast region and could result in a greater risk of exposure for local biota. On the other hand, bivalves sampled in Todos os Santos Bay and Mundaú Lagoon presented PAH values on the same order of magnitude as caged oysters in southern region of Brazil (Paranaguá Bay; Σ_{PAHs} : 53.7 ng g⁻¹), with low to moderate levels of contamination (Torres *et al.*, 2012). Unfortunately, the lack of data on the average local consumption of oysters hinders a more accurate estimate of the risk posed to humans. Nonetheless, long-term consumption of these organisms by local populations should receive greater attention due to the potential hazards of these substances.

Despite of the relatively low to moderate levels of these chemicals along the northeast coast, the studies showed that hydrocarbons introduced from anthropogenic sources may exert adverse effects on marine organisms, affecting survival rates, reproductive efficacy, and initial stages of development, with a reduction in the biodiversity of the macrobenthic community and an increase in opportunistic taxa. Together with other environmental factors that affect bioavailability and toxicity (e.g., fine particles of sediment, ammonia, organic matter, salinity, mixtures with metals, and other contaminants), interactions between hydrocarbons and exposed organisms may even have synergistic or additive effects and should therefore be monitored continually using an integrative approach (weight of evidence).

2.3.9 Petroleum biomarkers in surface sediment

Petroleum biomarkers are organic compounds present in crude oils and organic matter composition, extensively used in geochemistry forensics studies because of their unique biological precursors (Wang *et al.*, 2014). Most petroleum biomarkers classes, such as hopanes and steranes, are applied to determine the probable source of oil spills (Arekhi *et al.*, 2021). The

main petroleum biomarker used in these studies was the 17 α (H)21 β (H) hopane because of its highly environmental stability and recalcitrancy, routinely used for assessing the weathering levels (Arekhi *et al.*, 2021, Aeppli *et al.*, 2014; Mulabagal *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2001). This compound is commonly attributed in geochemical forensics studies as sourced from crude oil (Peters *et al.*, 2005).

Silva *et al.* (2013) monitored hopanes and steranes in sediment core samples from the tropical Mundaú-Manguaba-estuarine-lagoon system. Hopanes ranged from C₂₇ – C₃₅ with high levels of 17 α ,21 β -hopane, which was attributed to petrogenic hydrocarbon inputs. Therefore, the highest level detected in Mundaú-lagoon suggests the large contribution to anthropogenic activities (industrial effluents and domestic sewage), pyrolytic and petrogenic sources. Steranes was monitored too and observed the prevalence of 5 α , 14 β , 17 β and 5 α , 14 α , 17 α configurations occurring as 20S and 20R epimers with a maximum at the C₂₇ and C₂₉ homolog, respectively.

Maioli *et al.* (2011) measured levels of petroleum biomarkers (hopanes and steranes) in suspended particulate matter (SPM) from two different estuarine systems affected by agriculture and urbanization activities. In MMELS (Alagoas state), sterane compounds were not detected, while hopane concentrations ranged from nd to 178.7 ng g⁻¹ where one site the concentration was greater than 100 ng g⁻¹ suggesting petrogenic inputs (Tabela 14). The hopanes monitored in this study with 17 α ,21 β ,22R configuration in the range of 27–35 carbon atoms suggested petroleum input (Jeanneau *et al.*, 2006). Moreover, doublets characteristic of oil-derived hydrocarbons was viewed in chromatograms of series of C₃₁–C₃₅ carbons (22S and R).

Maioli *et al.* (2010a) monitored a series of C₃₁-C₃₅ hopanes ranged nd - 1.11 μ g g⁻¹ characteristics of oil-derived hydrocarbons. Steranes series ranged to nd-0.14 in surface sediments. Petrogenic sources were attributed due diagnostic ratios from Tm/Ts. Anthropogenic activities (oil and derivatives inputs) could be a potential source of impact. Similar results were observed in Maioli *et al.* (2010b) who also monitored hopanes ranging from nd - 0.28 μ g g⁻¹

and steranes nd - 0.018 $\mu\text{g g}^{-1}$ in Brazilian mussel samples (*Mytella charruana*) (Tabela 14).

Tabela 14. Sterane and hopane concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in different aquatic ecosystems of northeast Brazil.

State	Ecosystem/ Sampling year	Ecosystem	Reference	Compounds	Nº of samples	Sampling Period	Matrix	Range	Mean
Steranes									
Alagoas	MMLS, 2006	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010a	m/z 217 for $\alpha\alpha\alpha$ -steranes and m/z 218 for $\alpha\beta\beta$ - steranes.	25	Aug, 2006	³ SS	ND - 0.14	0.013
	MMLS, 2006	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2011	8	22	Aug, 2006	² SPM	ND	ND
	MMLS, 2006, 2007 and 2008	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010b	m/z 217 for $\alpha\alpha\alpha$ -steranes, m/z 218 for $\alpha\beta\beta$ -steranes	Not informed	Jul, 2006	Biota	Jul: ND - 0.0070	Jul: 0.0017
						Oct, 2007	Biota	Oct: ND - 0.0072	Oct: 0.0032
						Feb, 2008	Biota	Feb: 0.0004 - 0.0185	Feb: 0.0049
	MMLS, 2007	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	m/z 217 and 218	4	2007	¹ SC	ND- 0.36	0.11
Hopanes									
Alagoas	MMLS, 2006	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010a	m/z 191 for terpanes (hopanes)	25	Aug, 2006	SS	ND - 1.11	0.14
	MMLS, 2006	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2011	11	22	Aug, 2006	SPM	ND - 178.70	27.71
	MMLS, 2006, 2007 and 2008	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Maioli <i>et al.</i> , 2010b	m/z 191 for terpanes (hopanes)	Not informed	Jul, 2006	Biota	Jul: ND - 0.095	Jul: 0.02
						Oct, 2007		Oct: ND - 0.061	Oct: 0.021
						Feb, 2008		Feb: 0.005 - 0.279	Feb: 0.066
	MMLS, 2007	Mundaú– Manguaba estuarine-lagoon system	Silva <i>et al.</i> , 2013	m/z 191	4	2007	SC	ND - 1.65	0.63

2.4 Source appointment

2.4.1 PAHs

According to Yunker *et al.* (2002), diagnostic ratios are based on the thermodynamic stability of PAH levels, with the calculation of the relative concentration always in relation to the most stable isomer. Ratios between low-molecular-weight and high-molecular-weight

(LMW/HMW) PAHs and their specific isomers have often been used to distinguish sources. Petrogenic PAHs are formed through the slow maturation of organic matter, with a predominance of compounds with two to three rings and alkylated homologues (Burgess *et al.*, 2003), whereas pyrolytic PAHs are easily found associated with soot formed during the combustion process and are characterised by a predominance of compounds with a high molecular weight (four to six rings) (Burgess *et al.*, 2003).

While there no consensus on which ratios to use, the most commonly employed among the diverse parental PAH ratios are phenanthrene/anthracene, fluoranthene/pyrene, anthracene/(anthracene+phenanthrene), fluoranthene/ (fluoranthene+pyrene), indeno [1,2,3(c,d)]pyrene/(indeno[1,2,3(c,d)]pyrene+benzo(g,h,i)perylene), benzo(a)anthracene/ (benzo(a)anthracene+chrysene), and $\Sigma_{\text{LMW}}/\Sigma_{\text{HMW}}$. Considering the most widely used ratios and the most frequently described in studies included in the present review, we calculated the $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chry}) \times \text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiPe})$, $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Py}) \times \text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$, and $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) \times \Sigma_{\text{LMW}}/\Sigma_{\text{HMW}}$ ratios for each article with individual PAH values or ratio values and we plotted the results of these ratios on a graph to enable the identification of the predominant sources of PAHs along the coast of northeast Brazil (Tabela 15).

Tabela 15. Petroleum hydrocarbons diagnostic ratios and their values according to literature.

Ratio	Range	Source	Reference
PAHs			
Ant/Ant+Phe	<0.1	Petrogenic	Yunker <i>et al.</i> (2002);
	>0.1	Pyrogenic	Chen and Chen (2011)
Flt/Flt+Py	<0.4	Petrogenic	Yunker <i>et al.</i> (2002);
	0.4 – 0.5	Petroleum Combustion	Chen and Chen (2011)
	>0.5	Grass, wood and coal combustion	
IP/IP+BghiPe	<0.2	Petrogenic	Yunker <i>et al.</i> (2002).
	0.2 – 0.5	Petroleum Combustion	
	>0.5	Grass, wood and coal combustion	
BaA/BaA+Cry	<0.2	Petrogenic	Cecinato <i>et al.</i> (2014); Yunker <i>et al.</i> (2002)
	0.2 – 0.35	Mixed Sources	
	>0.35	Pyrolytic	
$\Sigma_{\text{LMW}}/\Sigma_{\text{HMW}}$	>1	Petrogenic	Yunker <i>et al.</i> (2002)
	<1	Pyrolytic	
n-alkanes			
CPI (<i>n</i> -C ₂₄ to <i>n</i> -C ₃₄)	~1	Crude Oil	Bray & Evans (1961)
	>1	Biogenic inputs	
Pri/Phy	>1	Absence of petroleum	Cripps (1989)
	~1	Contamination by petroleum	
LMW/HMW	~1	Indicate oil input	Gao & Chen (2008)
($\Sigma n\text{-C}_{15}\text{-C}_{20}/\Sigma n\text{-C}_{21}\text{-C}_{35}$)	<1	Biogenic sources	
UCM/R	>4	Degraded oil	Readman <i>et al.</i> (2002); Tolosa <i>et al.</i> (2004)
	<4	Recent oil input	

UCM/ <i>n</i> -alk	>10 <10	Degraded oil Recent oil input	Readman <i>et al.</i> (2002); Tolosa <i>et al.</i> (2004)
<i>n</i> -C ₁₇ /Pri	<2 >2	Presence of degraded oil Recent oil input	Colombo <i>et al.</i> (1989)
<i>n</i> -C ₁₈ /Phy	<2 >2	Presence of degraded oil Recent oil input	Colombo <i>et al.</i> (1989)

This overall background hydrocarbon source gathering for the Northeast region is a strategy for successful application of source ratio analysis to identify ratios (Douglas *et al.*, 1996) that can distinguish between the 2019 oil spill future studies and previous sources of PAHs.

7.1.1 *PAH ratios in sediment*

The articles that most provided data on ratios or individual concentrations of PAHs were those that analysed sediment, totalling 29 articles, followed by those that analysed biota (five articles). Among the articles that analysed PAHs in water and core samples, only one on each matrix provided data necessary for calculation of the ratio.

Based on the Flt/(Flt + Py) x Ant/(Ant+Phe) ratios (Figura 11a), the majority of sources in the surface sediment were pyrolytic and resulted from the burning of coal. Approximately 65% of all samples had Flt/(Flt + Py) ratios higher than 0.5 and approximately 72% of all samples had Ant/(Ant+Phe) ratios higher than 0.1. Based on the Ant/(Ant+Phe) x LMW/HMW ratios (Figura 11b), the sources were mainly pyrolytic and approximately 79.4% of the samples had LMW/HMW ratios lower than 1. The BaA/(BaA + Chry) x IP/(IP + BghiPe) ratios (Figura 11c) also suggested that the sources were mainly pyrolytic, varying between the burning of coal and petroleum combustion; approximately 71.5% of the samples had BaA/(BaA + Chry) ratios higher than 0.35, whereas 52%, and 42.5% had IP/(IP + BghiPe) ratios ranging from 0.2 to 0.5 and higher than 0.5, respectively.

In the Capibaribe River (state of Pernambuco), the sources were also mainly pyrolytic in 2014/2015 (Régis *et al.*, 2018) and 2011 (Maciel *et al.*, 2015), resulting from urban and port activities in the area. However, based on the Flt/(Flt+Py) ratio, 16.6% of the samples had petrogenic sources in 2014. Moreover, the BaA/(BaA + Chry) ratio revealed that 12.5% of the

samples had mixed sources in 2011 and the Ant/(Ant + Phe) ratio revealed that 18% of the samples had petrogenic sources in the same period.

In Todos os Santos Bay (Bahia), which is a mainly industrial area and cited in a greater quantity of studies, samples collected from the surface sediment in 2003 (Wagener *et al.*, 2010) strongly indicated incomplete combustion (biomass or coal in most cases) as the main source of PAHs at different sampling points. However, analysing ratios of other compounds, such as the UCM and aliphatic fraction, a mixture of petrogenic and pyrolytic sources is found. Thus, there is a strong bias towards the pyrolytic source based on diagnostic ratios, although a more detailed examination of the aliphatic fraction and the occurrence of alkylated PAH counterparts indicates the ubiquitous presence of crude oil residues. Samples collected in the same area in subsequent years (2015) (de Almeida *et al.*, 2018; Egres *et al.*, 2019) also revealed pyrolytic sources, mainly the burning of coal, and some ratios indicated mixed sources. In 2016 (de Almeida *et al.*, 2018), pyrolytic sources were indicated by all ratios, varying between petroleum combustion and the burning of coal. Based on the BaA/(BaA+Chry) ratio, however, approximately 95% of the samples had mixed sources. Another study conducted in the same region in 2014 (Martins *et al.*, 2020) reported pyrolytic sources varying between petroleum combustion and the burning of coal based on the Flt/(Flt + Py) and IP/(IP+BghiPe) ratios as well as sources varying between pyrolytic and petrogenic based on the BaA/(BaA+Chry) and Ant/(Ant+Phe) ratios. Thus, the region presented mainly pyrolytic sources, but the exclusive use of diagnostic ratios may lead to an imprecise source characterisation. Studies conducted in the year 2000 (Venturini and Tommasi, 2004; Venturini *et al.*, 2008) and 2001 (Celino and Queiroz, 2006) also reported pyrolytic sources varying between petroleum combustion and the burning of coal.

Camamu Bay in the state of Bahia presented predominantly pyrolytic sources – especially the burning of coal – in both 2007 (Paixão *et al.*, 2011) and 2017 (Pedreira *et al.*,

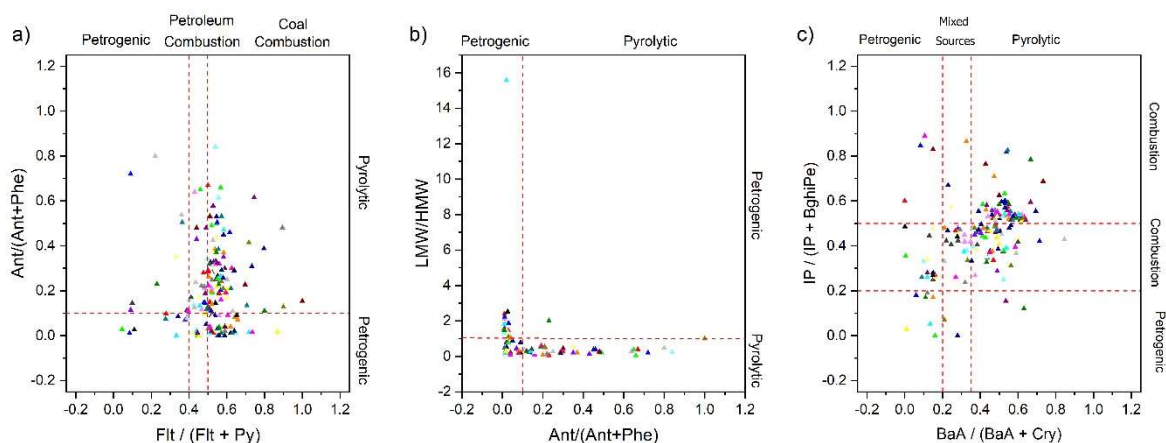
2017). This bay is an environmental protection area and the pyrolytic sources show that the region is subject to improper human activities.

Surface sediment samples collected at Mucuripe Port in the city of Fortaleza (Ceará) in the years 2007 (Buruaem *et al.*, 2016) and 2012 (Moreira *et al.*, 2020) exhibited pyrolytic sources varying between petroleum combustion and the burning of coal, reflecting an industrial, urban, and port region.

Other areas of northeast Brazil, such as Coco River (Cavalcante *et al.*, 2008) and Pacoti River (Lima *et al.*, 2019) in the state of Ceará, Capivara River in the state of Bahia (dos Santos *et al.*, 2018), Manguaba Lagoon in the state of Alagoas (Maioli *et al.*, 2010c), which are urban/industrial areas, and Goiana River in the state of Pernambuco (Arruda-Santos *et al.*, 2018), which is an environmental protection area in a rural setting with divergent values in terms of the origin of hydrocarbons, also exhibited mainly pyrolytic sources for the surface sediments, resulting from urban/industrial contributions, such as diffuse inputs related to urbanisation, industrial activity, vehicular traffic, and the burning of firewood and coal near the study areas. Samples from Timonha River (Ceará) (Santos *et al.*, 2019), Jaguaribe River (Ceará) (Andrade *et al.*, 2019), and Mundaú River (Maioli *et al.*, 2010c), which are protected and/or rural areas, had PAHs mainly from petrogenic sources due to being farther from activities that contributed pyrolytic sources, such as incomplete combustion.

Figura 11. Surface sediment PAH diagnostic ratios: a) Flt/(Flt + Py) versus Ant/(Ant+Phe); b) Ant/(Ant+Phe)

versus LMW/HMW; and c) BaA/(BaA + Cry) versus IP/(IP+BghiPe).



Historical inputs of PAHs and their sources were also investigated in northeast Brazil (Cavalcante *et al.*, 2009; Wagener *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2013; Guimarães *et al.*, 2020). All five ecosystems studied (Tabela 6) showed pyrogenic processes as the main source of PAHs in sediments. Moreover, an increase in PAH fluxes in recent sediments was related to a greater anthropogenic impact in recent decades. Authors have pointed to vehicular emissions, shipping activities, and urban runoff as possibly responsible for this trend in PAH levels. The burning of sugarcane crops was mentioned as relevant to ecosystems in the state of Alagoas (Silva *et al.*, 2013). Petrogenic PAHs were predominant in the historical records in sediment layers from pre-industrial times at only one site (Todos os Santos Bay) and were associated to oil seepage (Wagener *et al.*, 2010). One of this paper's conclusion was that when determining the sources of PAHs in marine sediment, an adequate assessment requires the combination of aromatic and aliphatic diagnostic ratios. For instance, the use of pyrogenic ratio (3-5 ring PAH/5alkylated series PAH) did not provide reliable information for mixed PAH sources, while combined use of UCM/ Σn -alkanes, Σ benzofluoranthenes, and Σ 5alkylated PAH proved to be a robust approach (Wagener *et al.*, 2010).

2.4.1.1 PAH ratios in water

PAH source apportionment in water was studied in 5 papers (Celino *et al.*, 2010/2012; Maioli *et al.*, 2011; Wagener *et al.*, 2006, 2011; Santos *et al.*, 2018). Celino and collaborators

(2010 and 2012) collected water samples in the northeastern area of Todos os Santos Bay (TSB) (Bahia state). The sources were mainly petrogenic and PAHs in this region cannot be associated with a specific source, but rather diverse possible sources, such as oil leaks from boats and ships, municipal and industrial discharge, residual waters, and runoff. On the other hand, Santos *et al.* (2018) demonstrated that pyrogenic activities are the main source of PAH in the Japarutuba River Basin (Sergipe state) using diagnostic ratios from filtered water. These activities derive primarily from operation in the petrochemical industrial complex located in the basin. Moreover, combustion was also pointed as the main source of PAH in MMELS (Alagoas state) from suspended particulate matter analysis of 22 water samples, chiefly associated to sugarcane extraction activity (Maioli *et al.*, 2011).

In a study conducted in the Ceara Basin, it was not possible to determine sources and/or processes that influence horizontal or vertical distribution of PAHs in column water (Wagener *et al.*, 2006). The distribution of PAHs in the region was apparently random and there was no evidence to identify the influence of the exploration activity at the PAH levels. Another study was carried out in Potiguar Basin, where PAHs dissolved and suspended in water were collected in the years 2002, 2003, and 2004 (Wagener *et al.*, 2011). The samples revealed sources derived from petroleum at some collection points, whereas others contained PAHs from both combustion and crude oil. The similarity in the composition of PAHs from water samples and effluents from the gas and petroleum industry is a strong indication of the influence of the outfall on the type of hydrocarbons in the coastal zone of Guamaré.

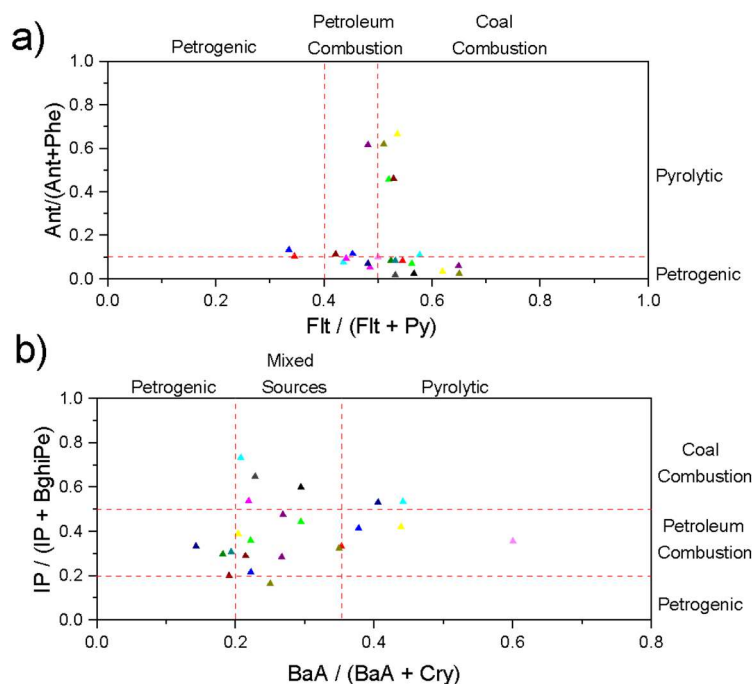
2.4.1.2 PAH ratios in biota

The parental PAH ratios in the biota revealed different sources from those of the surface sediment. The $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Py}) \times \text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ ratios showed that the sources varied between petrogenic and pyrolytic, with a predominance of petrogenic sources, as approximately 66.6%

of the samples had Flt/(Flt + Py) ratios lower than 0.4, 10.2% ranged from 0.4 to 0.5, and approximately 23.2% were higher than 0.5. Regarding the Ant/(Ant+Phe) ratio, approximately 47.9% and 52.1% of the samples had values lower and higher than 0.1, respectively. Not all data appear in the graph of these ratios, as it was necessary to have data on both ratios at the same point for the results to be plotted on the graph (Figura 12). However, the BaA/(BaA + Chry) x IP/(IP + BghiPe) ratios showed that the sources varied between petrogenic and pyrolytic, with a predominance of pyrolytic sources (petroleum combustion and the burning of coal). Approximately 13% of the samples had values lower than 0.2, characterising petrogenic sources. Approximately 69.6% of the samples had values ranging from 0.2 to 0.35 and 17.4% of the samples had values higher than 0.35 for the BaA/(BaA + Chry) ratio. For the IP/(IP + BghiPe) ratio, approximately 4.5% of the samples had values lower than 0.2, approximately 68.2% of the samples had values ranging from 0.2 to 0.5, featuring mixed sources, and approximately 27.3% had values higher than 0.5. Comparing studies conducted in the same area of the state of Sergipe but in different periods, PAH sources in the surface sediment were pyrolytic, especially the burning of coal, in periods prior to 2013 and in the year 2017, reflecting an urban/industrial area.

Figura 12. Diagnostic ratios of PAHs in biota (Martins *et al.*, 2020; Moreira *et al.*, 2019; Maioli *et al.*, 2010; Moreira *et al.*, 2020; Sola *et al.*, 2020): a) Flt/(Flt + Py) versus Ant/(Ant+Phe); and b) BaA/(BaA + Cry) versus

IP/(IP+BghiPe).



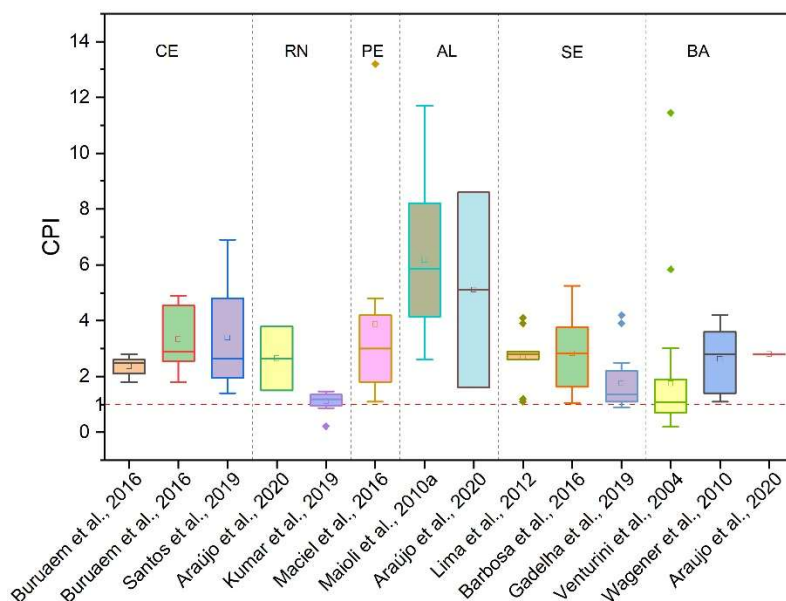
2.4.2 AH

The ratios used most to characterise *n*-alkanes and isoprenoids were the CPI, Pri/Phy, and LMW/HMW, whereas the studies most often used the UCM/R and UCM/*n*-alk ratios to characterise the UCM (Tabela 15). The main findings of the studies reviewed are presented below.

2.4.2.1 AH ratios in sediment

The carbon preference index (CPI) is a ratio of odd to even alkane chains. Crude oil samples have no preference for molecules with odd or even numbers of carbon atoms and have CPI values around 1 (Bray & Evans, 1961). On the other hand, recent sediment analyses indicate a preference for odd numbers of carbon atoms with significantly higher CPI values (CPI > 1) (Bray & Evans, 1961). The CPI ratio values considered in this review were those referred to as long-chain carbon preference, considering *n*-alkanes from *n*-C₂₄ to *n*-C₃₄ (Figura 13).

Figura 13. Carbon preference index (CPI) ratio from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to CPI=1. Black vertical spotted lines refer to state division (CE=Ceará, RN=Rio Grande do Norte, PE=Pernambuco, AL=Alagoas, SE=Sergipe, and BA=Bahia).



In the state of Ceará, an environmental protection area (Timonha-Ubatuba Estuary) had average CPI values around 3 (Santos *et al.*, 2019). The samples from this estuary had odd-numbered *n*-alkanes as the predominant compounds, with the majority of stations presenting the major alkanes *n*-C₂₉ and *n*-C₃₁. This indicates allochthonous sources characteristic of biogenic contributions, such as terrigenous input derived from higher plant waxes (Volkman *et al.*, 1992). Regarding port areas, sampling was conducted at Mucuripe and Pecém Port (Figura 13). In 2007, most CPI values at the Mucuripe and Pecém Ports were > 2, which is characteristic of biogenic inputs. Dominant hydrocarbons ranged from *n*-C₁₇ to *n*-C₃₁ at Mucuripe, while *n*-C₂₉ and *n*-C₃₁ predominated in sediment samples from Pecém (Buruaem *et al.*, 2016).

In ecosystems of the states of Rio Grande do Norte, Pernambuco, and Alagoas, CPI values indicated biogenic/terrigenous contributions (Araújo *et al.*, 2020; Maciel *et al.*, 2016a; Maioli *et al.*, 2010a; Maioli *et al.*, 2012) (Figura 13). In Pernambuco, the reduced fringe of mangroves along the Capibaribe Estuary and a mangrove reserve in the southern areas of the Pina Sound justify the higher concentrations of *n*-alkanes derived from terrestrial plants (Maciel *et al.*, 2016). In contrast, samples from locations in the states of Rio Grande do Norte and

Alagoas were from environmental protection areas (RN-EXT and AL-BSM) and urban areas (RN-NAT and AL-MUN); CPI values in the environmental protection areas were lower, which was explained by the low concentration of aliphatic hydrocarbons and the greater contribution from sources of marine organic matter (Araújo *et al.*, 2020). Besides these two sampling stations in Rio Grande do Norte, the Potengi-Jundiaí estuary was also investigated, and results showed that most samples exhibited the usual odd-to-even predominance [$\text{CPI}(25-31) > 1$], with C_{max} at $n\text{-C}_{25}$, $n\text{-C}_{29}$, or $n\text{-C}_{31}$, indicating a predominantly plant origin (Kumar *et al.*, 2019).

In the state of Sergipe, despite the more than 50 years of on-shore and off-shore oil exploration, the three ecosystem studies had CPI values > 1 , indicating mainly biogenic organic matter sources (Gadelha *et al.*, 2019; Lima *et al.*, 2012; Lourenço *et al.*, 2013) (Figura 13). The three studies were conducted in estuarine areas with different degrees of anthropogenic pressure. The estuarine system of the Sergipe River had both urban and industrial influences, with most CPI values > 3 (Lima *et al.*, 2012). The Vaza Barris estuarine system also had a predominance of n -alkane chains with odd numbers of carbon atoms in most samples, especially $n\text{-C}_{29}$ (Barbosa *et al.*, 2016). The lowest CPI values in the state of Sergipe were found in the São Francisco River, with some sampling stations indicating equal distribution between even- and odd-numbered chains and, consequently, the presence of crude oil (Gadelha *et al.*, 2019).

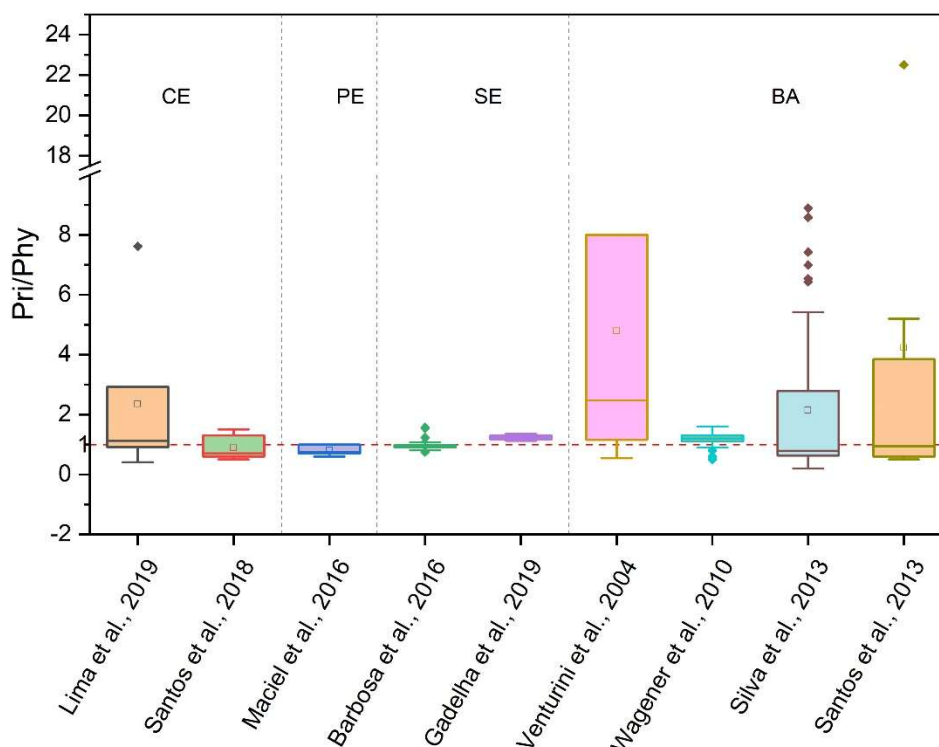
In the state of Bahia, the two collections shown in Figura 13 were surface sediments from Todos os Santos Bay in the years 2000 (Venturini *et al.*, 2004, 2008) and 2003 (Wagener *et al.*, 2010). Wagener *et al.* (2010) analysed 30 points distributed throughout the entire bay, whereas Venturini *et al.* (2004, 2008) analysed 28 points concentrated in the northeast portion of the bay near the Madre de Deus terminal. The CPI values in the two studies reflected the presence of biogenic organic matter of a terrestrial origin as well as the presence of petroleum. Another ecosystem studied in the state of Bahia (Cassurubá Extractive Reserve in the municipality of Caravela) had CPI values > 2 , indicating biogenic inputs (Araújo *et al.*, 2020).

The ratio between pristane and phytane was also used to characterise aliphatic hydrocarbons. These isoprenoids originate from phytol and are not commonly found in the terrestrial biota (Killops & Killops, 2013). The process of organic matter diagenesis favours the formation of pristane under oxidative conditions, whereas phytane is produced in a reducing environment (Didyk *et al.*, 1978). High pristane/phytane ratios indicate a sub-oxidant environment derived from organic matter from terrestrial sources and low ratios indicate a more reducing environment with organic matter derived predominantly from marine sources (Killops & Killops, 2013). A pristane to phytane (Pri/Phy) ratio > 1 is generally used as an indicator of the absence of petroleum; however, $\text{Pri/Phy} < 1$ is not reliable as an indicator of the presence of petroleum (Cripps, 1989).

Most studies conducted in the states of Ceará, Pernambuco, and Sergipe described a Pri/Phy ratio close to 1, which indicates contamination by petroleum (Barbosa *et al.*, 2016; Gadelha *et al.*, 2019; Lima *et al.*, 2019; Maciel *et al.*, 2016) (Figura 14). Some values were < 1 (Santos *et al.*, 2019) and may be related to reduction environments, which are more influenced by organic matter derived predominantly from marine sources (Killops & Killops, 2013). Gadelha *et al.* (2019) attributed the presence of oil in the São Francisco River in 2013 to the discharge of oil derivatives by boats along the estuary, with Pri/Phy ratios ranging from 1.12 to 1.36.

Figura 14. Pristane/phytane ratios from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to $\text{Pri/Phy}=1$. Black vertical spotted lines refer to state division

(CE=Ceará, PE=Pernambuco, SE=Sergipe, and BA=Bahia).



In the year 2000, Venturini *et al.* (2004) found a low level of total hydrocarbons as well as the absence of phytane and UCM at some stations in Todos os Santos Bay in the state of Bahia, which indicates a low input of crude oil and is compatible with the higher Pri/Phy values found in the northeast portion of the bay (Figura 14). Silva *et al.* (2014) also studied the northeast portion of the bay in 2010, including the São Paulo River region, and found Pri/Phy values indicating biogenic and petroleum inputs. High concentrations of phytane were found in the São Paulo River, indicating the presence of crude oil, but Pri/Phy ratios were mainly > 1 , which indicates biogenic sources (Figura 14). The authors suggest that the pristane contribution from the mangrove could be masking the contribution of phytane from crude oil, thereby hindering the interpretation of the Pri/Phy ratio. Moreover, Wagener *et al.* (2010) found Pri/Phy values close to or less than 1 at all sampling stations throughout Todos os Santos Bay in 2003, indicating generalised oil contamination, although at low concentrations at many of the sites. In another dataset of isoprenoids from Todos os Santos Bay (Evangelista *et al.*, 2005; Martins

et al., 2005), SR was obtained from refinery, transport, and extraction locations as well as a control site in the northeast portion of the bay in the dry and rainy seasons. Pri/Phy ratio values were close to 1 at most oil-related sites, reflecting contamination by petroleum, whereas Pri/Phy > 2 was recorded at the control site, reflecting biogenic sources.

Pri/phy ratios and respective *n*-alkane ratios (*n*-C₁₇ and *n*-C₁₈) were calculated to estimate whether the oil present in surface sediments was degraded or was a recent input. Some studies used *n*-C₁₇/Pri and *n*-C₁₈/Phy ratios (Gadelha *et al.*, 2019; Maciel *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2014), while other studies used Pri/*n*-C₁₇ and Phy/*n*-C₁₈ (Lima *et al.*, 2019; Wagener *et al.*, 2010). Linear hydrocarbons, such as *n*-C₁₇ and *n*-C₁₈, are preferentially degraded in comparison to branched hydrocarbons, such as pristane and phytane (Wang & Fingas, 1995). Thus, low *n*-C₁₇/Pri and *n*-C₁₈/Phy values generally indicate degraded oils; < 2 indicates the presence of degraded oil, whereas > 2 suggests recent oil input (Colombo *et al.*, 1989).

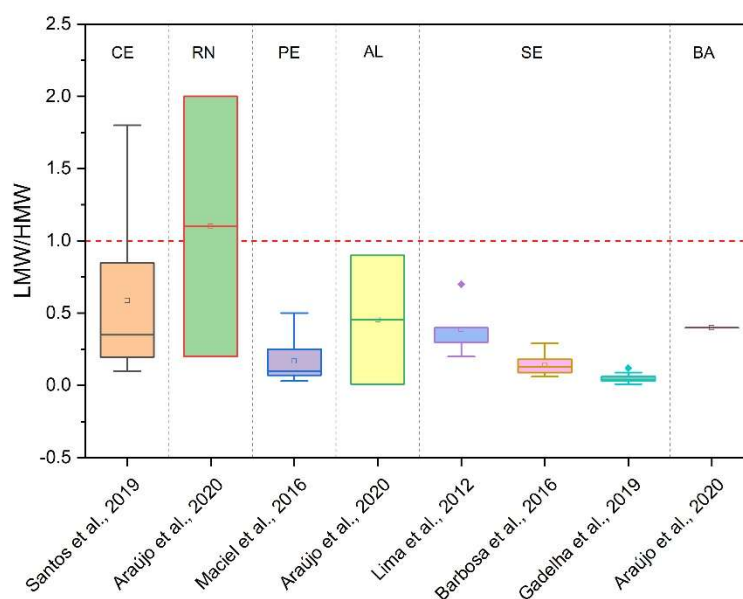
In the state of Pernambuco, Maciel *et al.* (2016) studied the Capibaribe estuarine system and found *n*-C₁₈/Phy values lower than 2 in all samples; the *n*-C₁₇/Pri ratio presented similar results, except for four samples, suggesting a mixture of degraded and recently introduced oil at these stations. In the state of Sergipe, Gadelha *et al.* (2019) obtained *n*-C₁₇/Pri 0.73 to 1.47 and *n*-C₁₈/Phy 1.22 to 1.39, which suggested the presence of weathered oil in the areas and were compatible with the Pri/Phy ratio, especially for samples collected at sites P1, P9, and P11, which were located adjacent to the city of Piaçabuçu. In the state of Bahia, Silva *et al.* (2014) found values less than 1 for the *n*-C₁₇/Pr and *n*-C₁₈/Ph ratios at stations in the São Paulo River and occasionally at other stations in Todos os Santos Bay, indicating degraded hydrocarbons in the bay region.

Pri/*n*-C₁₇ and Phy/*n*-C₁₈ ratios > 1 coupled with high concentrations of hydrocarbons indicate recent oil input, whereas values < 1 suggest the presence of degraded oil products (Colombo *et al.*, 1989). In the state of Ceará, Lima *et al.* (2019) found low values for these

ratios in most samples, indicating the presence of degraded oil input in the Pacoti River in the metropolitan region of Fortaleza. In the state of Bahia, Wagener *et al.* (2010) also found low Pri/*n*-C₁₇ and Phy/*n*-C₁₈ ratios (ranging from 0.2 to 1.7 and 0.6 to 3.5, respectively) in Todos os Santos Bay, indicating degraded oil throughout the bay.

LMW/HMW hydrocarbon ($\sum n\text{-C}_{15}\text{--C}_{20}/\sum n\text{-C}_{21}\text{--C}_{35}$) ratios ~ 1 indicate petroleum, whereas < 1 suggests biogenic sources (Gao & Chen, 2008). Throughout the six states of northeast Brazil, this ratio returned values < 1 , indicating biogenic hydrocarbon sources, which is generally compatible with the CPI values (Figura 15). Another reason for the dominance of HMW alkanes could be the preferential degradation of LMW *n*-alkanes, which are biomarkers of aquatic biomass or low primary production (Wagener *et al.*, 2010).

Figura 15. Low/high-molecular-weight hydrocarbon ratio from surface sediment samples in different aquatic ecosystems of northeast Brazil. Red horizontal spotted line refers to LMW/HMW=1. Black vertical spotted lines refer to state division (CE=Ceará, RN=Rio Grande do Norte, PE=Pernambuco, AL=Alagoas, SE=Sergipe, and BA=Bahia).



Another criterion for analysing the petrogenic contribution to the environments studied is the relative concentration of unresolved and resolved compounds in the chromatogram, which is represented by the UCM/R or UCM/*n*-alk ratios. UCM/R > 4 and UCM/*n*-alk > 10 confirm

the biodegradation of petroleum-related inputs, while lower values indicate recent oil input (Readman *et al.*, 2002; Tolosa *et al.*, 2004).

In the state of Sergipe, Lima *et al.* (2012) found UCM/R ratios ranging from 1.5 to 9.4, with most sites < 4 , suggesting mixed input in the sediment or mild degradation processes. In the state of Pernambuco, Maciel *et al.* (2016) studied the Capibaribe estuarine system and found UCM/R ratios > 4 in most samples, except for three. It was not possible to calculate this ratio for another three samples, although one had a UCM indicating chronic contamination. The highest UCM values were found in samples from the upper portion of Pina Sound. In the state of Bahia, sampling conducted in 2000 and 2003 showed a high degree of anthropogenic contribution and the presence of degraded petroleum residues in Todos os Santos Bay (Venturini *et al.*, 2008; Wagener *et al.*, 2010). In the sampling conducted in the year 2000, the UCM represented 60 to 96% of total aliphatic hydrocarbons at the majority of sampling stations (Venturini *et al.*, 2008). Moreover, most stations had UCM/R ratios higher than 2 and CPI values close to 1, indicating degraded residue oil (Venturini *et al.*, 2008). In 2003, the high UCM/*n*-alk ratios (> 4) at most stations revealed generalised oil contamination in Todos os Santos Bay, especially in areas near the shoreline (Wagener, 2010). In the state of Alagoas, the UCM/R ratio ranged from 0.3 to 10.3 in the Mundaú–Manguaba Estuarine–Lagoon System (MMELS) (Maioli *et al.*, 2010a). Surface sediments in the system with high UCM and UCM/R > 4 demonstrated a very significant UCM “hump” in a relatively narrow carbon range (*n*-C₁₈–*n*-C₃₆) and with very few resolved peaks, which is characteristic of most lube oils (Maioli *et al.*, 2010a). However, dilution by natural inputs was suggested by the low Hop/*n*-alk and UCM/*n*-alk ratios (Jeanneau *et al.*, 2006; Maioli *et al.*, 2010a).

When present, oil was degraded in most ecosystems along the coast of northeast Brazil, as indicated by the ratios described in this section. The proximity of the source of hydrocarbons – whether natural (mangroves) or anthropogenic (i.e., port) – was an important characteristic

related to the concentrations found in the adjacent sediments. Moreover, the contribution from higher plants to the organic matter of the sediment in the majority of ecosystems demonstrates the importance of the terrestrial contribution to these environments.

2.4.2.2 AH ratios in water

AH ratios were calculated for the suspended particulate matter (SPM) in the MMELS (state of Alagoas) (Maioli *et al.*, 2011). CPI values from SPM samples provide evidence of a mixture of petrogenic recycled organic matter and biogenic sources. The predominance of *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, and *n*-C₃₃ in the MMELS revealed the biogenic input of linear aliphatic hydrocarbons. The *n*-alkane characteristics based on CPI values suggested the contribution of higher plants to the surface sediment samples in the MMELS and Paraíba do Sul River (PSR) (Maioli *et al.*, 2010a), which could be associated with sugarcane effluents. On the other hand, UCM/R > 4 and UCM/*n*-alk > 10 confirm the widespread presence of petroleum-related residues (Maioli *et al.*, 2011). According to this criterion, some petroleum contribution was found in both systems (MMELS and PSR), even if it seems that the UCM in the MMELS was probably formed by diagenetic processes of organic matter, whereas the UCMs in the PSR could be associated with petrogenic sources. The assumption of different origins of UCM in these two systems was supported by the concentrations of petroleum biomarkers (Maioli *et al.*, 2011).

Wagener *et al.* (2011) also determined AHs in the water, but the low concentrations found did not enable the calculation of the diagnostic ratios used in the fingerprinting of the source of alkanes.

2.5 Conclusion

In this comprehensive systematic review, our purpose was to compile and review two decades of data from previous studies in a region recently affected by a massive oil spill. The northeast region of Brazil is unique and has peculiar characteristics. Thus, we investigated the

main chemical constituents of petroleum in different matrices (water, sediment, and biota) in the most diverse environments, such as the inner continental shelf, estuaries, mangroves, lagoons, and rivers. We found studies on PAHs and some AHs as well as scarce data on petroleum biomarkers for the determination of pollution status, sources, and ecological risks.

The PAH and AH levels in the coastal environments were considered low, except for those found in areas under the influence of human activities, such as industries (especially the petrochemical industry), highly urbanised areas, as well as sheltered areas, such as bays and harbours, which do not favour dispersion. In these environments, there was a predominance of petrogenic hydrocarbons or a mixture with pyrolytic hydrocarbons due to a combination of sources and the contribution of the use of fossil fuels, along with the presence of degraded oil and contributions from higher plants.

In river areas, however, especially those in semiarid regions, some studies revealed moderate to high levels of PAHs attributed primarily to the natural conditions of the semiarid region, such as low rainfall, together with pyrolytic sources from agricultural and domestic activities. In some cases, these levels were also attributed to petrogenic processes related to nautical activity (marinas), intense vehicular traffic, and fishing/recreation boats as well as a lack of urban drainage systems and the absence of liquid and solid waste treatment. The majority of studies reported values not exceeding TEL and PEL levels for the $\sum_{16}\text{-PAHs}$ measured. Using regional threshold levels, however, approximately 6% of cases have a probable effect on the biota. Overall, the studies reporting biological responses showed that hydrocarbons introduced from anthropogenic sources can exert adverse effects on marine organisms even at low to moderate levels, affecting survival rates, reproduction, and initial stages of development, with a reduction in the biodiversity of the macrobenthic community and an increase in opportunistic taxa. As the region has recently received a considerable quantity of crude oil, studies should be prioritised for a more precise assessment of the impact of this oil spill.

2.5.1 Acknowledgments

This research was carried out under INCT-AmbTropic phase II (CNPq Process 465634/2014-1) linked to MCTI Emergency Action to combat the oil spill. The authors also thank the support of CNPq/MCTI 06/2020. RM Cavalcante thanks CNPq (Research productivity grant, 315281/2020-0). F. Yamamoto thanks FAPESP for the Postdoctoral Research grant (Grant number 2016/15229-1). G.M. Fernandes thanks FUNCAP for the doctorate scholarship through PPGCMT - UFC. We thank Thalya Sousa for helping with mapping.

2.6 References

- Aeppli, C.; Nelson, R. K.; Radovic, J. R.; Carmichael, C. A.; Valentine, D. L. and Reddy, C. M. 2014. Recalcitrance and degradation of petroleum biomarkers upon abiotic and biotic natural weathering of Deepwater Horizon oil. *Environmental science & technology*. 48(12), 6726-6734.
- Andrade, M.V.F., Santos, F.R., Oliveira, A.H.B., Nascimento, R.F., Cavalcante, R.M., 2019. Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). *Mar. Pollut. Bull.* 146, 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.027>
- Araújo, M.P., Hamacher, C., de Oliveira Farias, C., Martinho, P., de Oliveira Chaves, F., Gomes Soares, M.L., 2020. Assessment of Brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. *Mar. Pollut. Bull.* 150, 110673. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110673>
- Arekhi, M.; Terry, L. G.; John, G. F.; Clement, T. P. Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. 2021. *Science of the total Environment*. 791, 148056.
- Arruda-Santos, R.H. de, Schettini, C.A.F., Yogui, G.T., Maciel, D.C., Zanardi-Lamardo, E., 2018. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Sci. Total Environ.* 624, 935–944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.174>
- ATSDR. (1995). Public Health Statement: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Retrieved June 30, 2020, from <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=120&tid=25>
- Baptista Neto, J.A., da Costa Campos, T.F., de Andrade, C.D.P., Sichel, S.E., da Fonseca, E.M., Motoki, A., 2014. Occurrence of tar balls on the beaches of Fernando de Noronha Island, South Equatorial Atlantic. *Environ. Geochem. Health* 36, 1199–1203. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9623-6>
- Barbosa, J.C.S., Santos, L.G.G.V., Sant'Anna, M.V.S., Souza, M.R.R., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., 2016. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 104, 343–346. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.037>
- Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F., 2019. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Sci. Total Environ.* 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>
- Barros, F.; V. Hatje, M. B. Figueiredo, W. F. Magalhães, H. S. Dórea and E. S. Emídio. The

- Structure of the Benthic Macrofaunal Assemblages and Sediments Characteristics of the Paraguaçu Estuarine System, NE, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 78, No. 4, 2008, 753-762. doi:10.1016/j.ecss.2008.02.016
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 47 (1), 77–90. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0337>.
- Bayen, S. (2012). Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International*, 48, 84–101.
- Bertilsson S, Widenfalk A (2002) Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry. *Hydrobiologia* 469:23–32.
- Boelsterli, U. A. (2003). *Mechanistic Toxicology: the molecular basis of how chemicals disrupt biological targets* (T. & Francis, Ed.). London.
- BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.
- Bray, E. E., & Evans, E. D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(1), 2–15. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
- Burgess, R. M.; Ahrens, M. J.; Hickey, C. W.; Den Besten, P. J.; Hulscher, D. T.; Van Hattum, B.; Meador, J. P. and Douben, P. E. T. An Overview of the Partitioning and Bioavailability of PAHs in Sediments and Soils. *PAHs: an ecotoxicological perspective*. John Wiley & Sons, p. 99- 216, 2003.
- Buruaem, L.M., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., Bicego, M.C., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2016. Hydrocarbons in surface sediments of harbor areas in a tropical region (Ceará state, northeast Brazil). *Environ. Earth Sci.* 75. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5453-4>
- Cachada, A., Ferreira da Silva, E., Duarte, A. C., & Pereira, R. (2016). Risk assessment of urban soils contamination: The case of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Science of the Total Environment*, 551–552, 271–284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.012>
- Cavalcante, R.M., Filho, M.N.S., Viana, R.B., Oliveira, I.R.N., Nascimento, R.F., Silveira, E.R., Freire, G.S.S., 2007. Utilization of solid-phase extraction (SPE) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental aqueous matrices. *Quim Nova* 30, 560–564. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300010>
- Cavalcante, Rivelino M.; Lima, Danielle M. de; Correia, Leandro M.; Nascimento, Ronaldo F.; Silveira, Edilberto R.; Freire, George S. S.; Viana, Rommel B. Extraction techniques and clean-up procedures for the determination of PAHs in sediments of the Ceará coast. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000600019>.
- Cavalcante, R. M., Sousa, F. W., Nascimento, R. F., Silveira, E. R., & Freire, G. S. S. (2009). The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. *Journal of Environmental Management*, 91(2), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>
- CCME, C. C. of M. of the E. (1999). Protocol for the derivation of canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. In *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Retrieved from ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/226/
- Celino, J.J., Corseuil, H.X., Fernandes, M., Hadlich, G.M., 2012. Persistent toxic substances in surface water of Todos Os Santos Bay, Brazil. *Resour. Environ.* 2, 141–149. <https://doi.org/10.5923/j.re.20120204.03>
- Celino, Joil José; Corseuil, Henry Xavier; Fernandes, Marilda; Garcia, Karina Santos. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: a multivariate analysis. *Revista Escola de Minas*, [S.L.], v. 63, n. 2, p. 211-218, jun. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672010000200003>.
- Celino, Joil José; Queiroz, Antônio Fernando de S.. Fonte e grau da contaminação por

- hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Rem: Revista Escola de Minas*, [S.L.], v. 59, n. 3, p. 265-270, set. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672006000300003>.
- Chapman, P. M. (2007). Determining when contamination is pollution - Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, 33(4), 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.001>
- Chapman, P. M., & Hollert, H. (2006). Should the sediment quality triad become a tetrad, a pentad, or possibly even a hexad? *Journal of Soils and Sediments*, 6(1), 4–8. <https://doi.org/10.1065/jss2006.01.152>
- Chen SJ, Su HB, Chang JE, Lee WJ, Huang KL, Hsieh LT, Huang YC, Lin WY, Lin CC (2006) Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires. *Atmos Environ* 41:1209–1220
- Chen, G. & White, P. A. The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutat. Res.* 567, 151-225, VL - 567, DO - 10.1016/j.mrrev.2004.08.005, JO - Mutation research.
- Chen, H.; R.K. Nelson, R.F. Swarthout, G. Shigenaka, A.H.B. de Oliveira, C. M. Reddy, A.M. McKenna, Detailed compositional characterization of the 2014 Bangladesh furnace oil released into the World's largest mangrove forest, *Energy Fuels* 32 (2018) 3232–3242, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03944>.
- Choueri, R. B., Cesar, A., Abessa, D. M. S., Torres, R. J., Morais, R. D., Riba, I., ... DelValls, T. A. (2009). Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.093>
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalli, M., & Catogglo, J. A. (1989). Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23(7), 888–894. <https://doi.org/10.1021/es00065a019>
- Cripps, G. C. (1989). Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. *Antarctic Science*, 1(4), 307–312. <https://doi.org/10.1017/S0954102089000465>
- D'Adamo, R., Pelosi, S., Trotta, P., & Sansone, G. (1997). Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Marine Chemistry*, 56(1–2), 45–49. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00042-4)
- de Almeida, M., do Nascimento, D.V., de Oliveira Mafalda, P., Patire, V.F., de Albergaria-Barbosa, A.C.R., 2018. 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). *Mar. Pollut. Bull.* 137, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>
- de Morais, P.C.V., Gama, A.F., Fernandes, G.M., Oliveira, A.H.B., Lima, M.F.B., dos Santos, F.R., Martins, D.A., Nascimento, R.F., Cavalcante, R.M., 2019. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 102, 66–76. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2475-5>
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. C., & Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272(5650), 216–222. <https://doi.org/10.1038/272216a0>
- Disner GR, Torres M (2020) The environmental impacts of 2019 oil spill on the Brazilian coast: Overview. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade* 7 15: 193-209. 10.21438/rbgas(2020)071518
- dos Santos, I.F., Ferreira, S.L.C., Domínguez, C., Bayona, J.M., 2018. Analytical strategies for

- determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. *Microchem. J.* 137, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.025>
- Eganhouse, R.P., 1997. Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview. In: Eganhouse, R.P. (Ed.), *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1–20.
- Eganhouse, R.P. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. *The Geochemical Society Special Publications*, 9, 2004, 143–158. [https://doi.org/10.1016/S1873-9881\(04\)80013-0](https://doi.org/10.1016/S1873-9881(04)80013-0)
- Egres, A.G., Hatje, V., Miranda, D.A., Gallucci, F., Barros, F., 2019. Functional response of tropical estuarine benthic assemblages to perturbation by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ecol. Indic.* 96, 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.08.062>
- EPA, E. P. A. (2017). *Toxicological Review of Benzo[a]pyrene*. Washington, DC.
- EPA, U. (2009). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Fact Sheet*. Retrieved from <https://www.epa.gov/north-birmingham-project/polycyclic-aromatic-hydrocarbons-pahs-fact-sheet>
- Escobar, H.; Mysterious oil spill threatens marine biodiversity haven in Brazil, *Science* (2019), <https://doi.org/10.1126/science.aba1003>.
- Evangelista, A. J. A., Nascimento, I. A., Pereira, S. A., Lopes, M. B. N. L., Martins, L. K. P., & Fillmann, G. (2005). Evaluación del potencial de toxicidad de sedimentos marinos en áreas de la industria petrolera: Un nuevo método basado en respuestas de postlarvas de camarones. *Ciencias Marinas*, 31(1 A), 43–55. <https://doi.org/10.7773/cm.v31i1.79>
- Fabbri, S. *et al.* Improvements in the StArt tool to better support the systematic review process. In: 20th INTERNATIONAL CONFERENCE ON EVALUATION AND ASSESSMENT IN SOFTWARE ENGINEERING – EASE, Limerick, IR, 2016. *Proceedings...* New York: ACM 2016. Paper 21. Doi:10.1145/2915970.2916013
- Fernandes, D., & Porte, C. (2013). Hydroxylated PAHs alter the synthesis of androgens and estrogens in subcellular fractions of carp gonads. *The Science of the Total Environment*, 447, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.068>
- Gadelha, L.G., Frena, M., Damasceno, F.C., Santos, E., Sant'Anna, M.V.S., Vinhas, M.A., Barreto, T.S.A., Alexandre, M.R., 2019. Distribution patterns of aliphatic hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system. *Mar. Pollut. Bull.* 149, 110607. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110607>
- Gama, A.F., Cavalcante, R.M., Duaví, W.C., Silva, V.P.A., Nascimento, R.F., 2016. Occurrence, distribution, and fate of pesticides in an intensive farming region in the Brazilian semi-arid tropics (Jaguaribe River, Ceará). *J. Soils Sediments* 17 (4), 1160–1169. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1597-9>.
- Gama, A.F., Cavalcante, R.M., Duaví, W.C., Silva, V.P.A., Nascimento, R.F., 2017. Occurrence, distribution, and fate of pesticides in an intensive farming region in the Brazilian semi-arid tropics (Jaguaribe River, Ceará). *J. Soils Sediments* 17 (4), 1160–1169. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1597-9>.
- Gao, X., & Chen, S. (2008). Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80(1), 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.07.010>
- Guimarães, Lucas Medeiros; França, Elvis Joacir de; Arruda, Gilberto Nascimento de; Albergaria-barbosa, Ana Cecília Rizzatti de. Historical inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons in the preserved tropical estuary of the Itapicuru River, Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, [S.L.], v. 156, p. 111218, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111218>.
- Gusev AA, Martin IM, Mello MGS, Pankov V, Pugacheva G, Schuch NG (2004) Bidecadal cycles in liquid precipitations in Brazil. *Adv Space Res* 34:370–375.

- doi:10.1016/j.asr.2003.03.048
- Hideshige Takada, Futoshi Satoh, Michael H. Bothner, Bruce W. Tripp, Carl G. Johnson, and John W. Farrington. Chapter 12-Anthropogenic Molecular Markers: Tools To Identify the Sources and Transport Pathways of Pollutants. In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (<https://www.ibge.gov.br/busca.html?searchword=nordeste&searchphrase=all>). Accessed July 2021.
- Jarvis, I. W. H., Dreij, K., Mattsson, Å., Jernström, B., & Stenius, U. (2014). Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures and implications for cancer risk assessment. *Toxicology*, 321, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2014.03.012>
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E., & Ramelli, M. (2006). Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers. *Science of the Total Environment*, 372(1), 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.021>
- John W. Farrington, James G. Quinn. “Unresolved Complex Mixture” (UCM): A brief history of the term and moving beyond it, *Marine Pollution Bulletin*, 96, 2015, 29-31. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.039>
- Kennedy, C. J., & Smyth, K. R. (2015). Disruption of the rainbow trout reproductive endocrine axis by the polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene. *General and Comparative Endocrinology*, 219, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2015.03.013>
- Killops, S., & Killops, V. (2013). Chemical Stratigraphic Concepts and Tools. In *Introduction to Organic Geochemistry* (pp. 166–245). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118697214.ch5>
- Kumar, M., Boski, T., Lima-Filho, F.P., Bezerra, F.H.R., González -Vila, F.J., Alam Bhuiyan, M.K., González-Pérez, J.A., 2019. Biomarkers as indicators of sedimentary organic matter sources and early diagenetic transformation of pentacyclic triterpenoids in a tropical mangrove ecosystem. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 229. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106403>
- Larsen RK, Baker JE (2003) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ Sci Technol* 37:1873–1881.
- Lemos, R.T. de O., Carvalho, P.S.M. de, Zanardi-Lamardo, E., 2014. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. *Mar. Pollut. Bull.* 82, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.010>
- Lima, Ana Lúcia C.; Farrington, John W.; Reddy, Christopher M. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review 2005. *Environmental Forensics*. 109. 10.1080/15275920590952739
- Lima, M.B., Feitosa, E.A., Emídio, E.S., Dórea, H.S., Alexandre, M.R., 2012. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 1721–1725. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.025>
- Lima, M.F.B., Fernandes, G.M., Oliveira, A.H.B., Morais, P.C.V., Marques, E. V., Santos, F.R., Nascimento, R.F., Swarthout, R.F., Nelson, R.K., Reddy, C.M., Cavalcante, R.M., 2019. Emerging and traditional organic markers: Baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará coast, Northeast Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 139, 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.006>
- Lourenço, R.A., Araujo Júnior, M.A.G., Meireles Júnior, R.O., Macena, L.F., Eleine, E.F., Carneiro, M.E.R., 2013. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements as indicators of contamination status near oil and gas platforms in the Sergipe-Alagoas Basin

- (Southwest Atlantic Ocean). *Cont. Shelf Res.* 71, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.09.015>
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Westall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.* 31 (12), 3341–3347. <https://doi.org/10.1021/es970512m>.
- Maciel, D.C., de Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Schettini, C.A.F., Zanardi-Lamardo, E., 2016. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. *Mar. Pollut. Bull.* 113, 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.048>
- Maciel, D.C., de Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Zanardi-Lamardo, E., 2015. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 429–433. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>
- Magalhães, K.M., Barros, K.V.S., Lima, M.C.S., Rocha-Barreira, C.A., Filho, J.S.R., Soares, M.O., 2021. Oil spill + COVID-19: A disastrous year for Brazilian seagrass conservation. *Science of Total Environment* 764, 142872. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142872>
- Magris, R.A., Giarrizzo, T., 2020. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 153, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>
- Maioli, O.L.G., de Oliveira, C.R., Dal Sasso, M.A., Madureira, L.A. dos S., Azevedo, D. de A., de Aquino Neto, F.R., 2012. Evaluation of the organic matter sources using the $\delta^{13}\text{C}$ composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 114, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.09.001>
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Cont. Shelf Res.* 31, 1116–1127. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.04.004>
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2010a. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Org. Geochem.* 41, 966–970. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.03.013>
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2010b. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. *Microchem. J.* 96, 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.001>
- Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2010c. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 1543–1551. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000800020>
- Martins, Adrielle Beatrice do Ó; Assis, Arthur Henrique Silva de; Cardoso Filho, Milton Santos; Hatje, Vanessa; Moreira, Ícaro Thiago Andrade; Albergaria-Barbosa, Ana Cecília Rizzatti de. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, [S.L.], v. 151, p. 110781, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110781>.
- Martins, L. K. P., Nascimento, I. A., Fillmann, G., King, R., Evangelista, A. J. A., Readman, J. W., & Depledge, M. H. (2005). Lysosomal responses as a diagnostic tool for the detection of chronic petroleum pollution at Todos os Santos Bay, Brazil. *Environmental Research*, 99(3), 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.01.001>
- Miguel AH, Kirchstetter TW, Harley RA (1998) On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ Sci*

Technol 32:450–455

- Miranda, R.J., Almeida, E.C.G., Pinto, T.K., Sampaio, C.L.S., Pereira, P.H.C., Nunes, J.A.C.C., Ladle, R.J., 2020. Oil spill disaster in Brazil: impact assessment neglecting unique coral reefs. *Science*. <https://science.sciencemag.org/content/366/6466/672/tab-e-letters>
- Moreira, L. B., Braga Castro, Í., Fillmann, G., Peres, T. F., Cavalcante Belmino, I. K., Sasaki, S. T., Taniguchi, S., Bicego, M. C., Marins, R. V., Drude de Lacerda, L., Costa-Lotufo, L. V., & de Souza Abessa, D. M. (2021). Dredging impacts on the toxicity and development of sediment quality values in a semi-arid region (Ceará state, NE Brazil). *Environmental Research*, 193(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110525>
- Moreira, L.B., Castro, Í.B., Hortellani, M.A., Sasaki, S.T., Taniguchi, S., Petti, M.A.V., Fillmann, G., Sarkis, J.E.S., Bicego, M.C., Costa-Lotufo, L. V., Abessa, D.M.S., 2017. Effects of harbor activities on sediment quality in a semi-arid region in Brazil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 135, 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.020>
- Moreira, L.B., Sasaki, S.T., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Costa-Lotufo, L. V., Abessa, D.M.S., 2019. Impacts of dredging on biomarkers responses of caged bivalves in a semi-arid region (Ceará State, NE Brazil). *Mar. Environ. Res.* 151, 104784. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2019.104784>
- Moreira, L.B., Sasaki, S.T., Taniguchi, S., Figueira, R.C.L., Bicego, M.C., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2020a. Data on hydrocarbons in sediment samples, and its body burden levels in tissues of *Anomalocardia flexuosa* from toxicity testing. *Data Br.* 31, 105889. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105889>
- Moreira, L.B., Sasaki, S.T., Taniguchi, S., Peres, T.F., Lopes Figueira, R.C., Bicego, M.C., Marins, R.V., Costa-Lotufo, L.V., Souza Abessa, D.M., 2020b. Biomarkers responses of the clam *Anomalocardia flexuosa* in sediment toxicity bioassays using dredged materials from a semi-arid coastal system. *Heliyon* 6, e04030. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04030>
- Mulabagal, V.; Yin, F.; John, G.; Hayworth, J. and Clement, T. 2013. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline. *Marine Pollution Bulletin*. 70(1-2), 147-154.
- Nascimento, R.A., Almeida, M. De, Escobar, N.C.F., Ferreira, S.L.C., Queiroz, A.F.S., 2017. Sources and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organic Matter in Surface Sediments of an Estuary Under Petroleum Activity Influence, Todos os Santos Bay, Brazil. 119. pp. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069>. (March).
- Nelson, R.K.; Christoph Aeppli, J. Samuel Arey, Huan Chen, André H.B. de Oliveira, Christiane Eiserbeck, Glenn S. Frysinger, Richard B. Gaines, Kliti Grice, Jonas Gros, Gregory J. Hall, Hector H.F. Koolen, Karin L. Lemkau, Amy M. McKenna, Christopher M. Reddy, Ryan P. Rodgers, Robert F. Swarthout, David L. Valentine, Helen K. White. 8 - Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) in studying the source, transport, and fate of petroleum hydrocarbons in the environment, in: Scott A. Stout, Zhendi Wang, *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics* (Second Edition), Academic Press, 2016, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803832-1.00008-8>.
- Nicolas, J. M. (1999). Vitellogenesis in fish and the effects of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminants. *Aquatic Toxicology*, 45(2–3), 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(98\)00095-2](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(98)00095-2)
- Nunes, B.Z., Zanardi-Lamardo, E., Choueri, R.B., Castro, Í.B., 2021. Marine protected areas in Latin America and Caribbean threatened by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Pollut.* 269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116194>
- Oliveira, A.H.B., Cavalcante, R.M., Duaví, W.C., Fernandes, G.M., Nascimento, R.F., Queiroz, M.E.L.R., Mendonça, K.V., 2016. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. *Sci. Total Environ.* 2016 (542), 254–263.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.058>
- Opel, O., Palm, W.-U., Steffen, D., Ruck, W.K.L., 2011. Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods. *Environ. Pollut.* 159 (4), 924–931. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.014>.
- Paixão, J.F., De Oliveira, O.M.C., Dominguez, J.M.L., Almeida, E. dos S., Correia Carvalho, G., Magalhães, W.F., 2011. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.10.038>
- Pedreira, R.M.A., Barros, F., Farias, C. de O., Wagener, A.L., Hatje, V., 2017. A tropical bay as a reference area defined by multiple lines of evidences. *Mar. Pollut. Bull.* 123, 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.041>
- Peters, K. E.; Walter, C. C.; Moldowan, J. M. 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.* Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Readman, J. W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J. P., Catinni, C., & Mee, L. D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48–62. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8)
- Reddy, C.M., Eglinton, T.I., Palić, R., Benitez-Nelson, B.C., Stojanović, G., Palić, I., Djordjević, S., Eglinton, G., 2000. Even carbon number predominance of plant wax nalkanes: a correction. *Org. Geochem.* 31, 331–336. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00025-5)
- Régis, C.G., Souza-Santos, L.P., Yogui, G.T., Moraes, A.S., Schettini, C.A.F., 2018. Use of *Tisbe biminiensis* nauplii in ecotoxicological tests and geochemical analyses to assess the sediment quality of a tropical urban estuary in northeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 137, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.011>
- Reyes, C.Y., Moreira, Í.T.A., Oliveira, D.A.F., Medeiros, N.C., Almeida, M., Wandega, F., Soares, S.A.R. and Oliveira, O.M.C. (2014) Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. *Open Access Library Journal*, 1: e1004. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1101004>
- Santos, E., Souza, M.R.R., Vilela Junior, A.R., Soares, L.S., Frena, M., Alexandre, M.R., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 127, 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.014>
- Santos, E.C., Celino, J.J., Santos, V.L.C.S., Bispo De Souza, J.R., 2013. Source and distribution of organic matter in surface sediments from mangroves on the island of Itaparica, Bahia/Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 185, 9857–9869. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3297-x>
- Santos, F.R., Martins, D.A., Morais, P.C.V., Oliveira, A.H.B., Gama, A.F., Nascimento, R.F., Choi-Lima, K.F., Moreira, L.B., Abessa, D.M.S., Nelson, R.K., Reddy, C.M., Swarthout, R.F., Cavalcante, R.M., 2019. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). *Sci. Total Environ.* 656, 877–888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.380>
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, 3rd Edition. New Jersey, USA, Wiley-Interscience, 2017, 1026 pp., [10.1080/03067319.2017.1318869](https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1318869)
- Siebert, M. N., Mattos, J. J., Piazza, C. E., de Lima, D., Gomes, C. H. A. M., de Melo, C. M. R., & Bainy, A. C. D. (2017). Characterization of ethoxyresorufin O-deethylase activity (EROD) in oyster *Crassostrea brasiliana*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - B: Biochemistry and Molecular Biology*, 203, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.cbpb.2016.10.002>

- Silva, C.S., Moreira, I.T.A., De Oliveira, O.M.C., Queiroz, A.F.S., Garcia, K.S., Falcão, B.A., Escobar, N.F.C., Rios, M.C., 2014. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1271–1280. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3456-0>
- Silva, T.R., Lopes, S.R.P., Spörl, G., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2013. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. *Microchem. J.* 109, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>
- Silva, T.R., Lopes, S.R.P., Spörl, G., Knoppers, B.A., Azevedo, D.A., 2012. Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic composition of n-alkanes in sediment cores from the tropical Mundaú-Manguaba estuarine-lagoon system, Brazil. *Org. Geochem.* 53, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.05.009>
- Soares, M. O., Teixeira, C. E. P., Bezerra, L. E. A., Rossi, S., Tavares, T., Cavalcante, R. M., 2020a. Brazil oil spill response: Time for coordination. *Science* 367(6474), 155-155. doi: 10.1126/science. aaz9993
- Soares, M.O., Teixeira, C.E.P., Bezerra, L.E.A., Paiva, S.V., Tavares, T.C.L., Garcia, T.M., Araujo, J.T., Campos, C.C., Ferreira, S.M.C., Matthews-Cascon, H., Frota, A., Mont’Alverne, T.C.F., Silva, S. T., Rabelo, E.F., Barroso, C.X., Freitas, J.E.P., Melo-Junior, M., Campelo, R.P.S., Santana, C.S., Carneiro, P.B.M., Meirelles, A. J., Santos, B.A., Oliveira, A.H.B., Horta, P., Cavalcante, R. M., 2020b. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governamental disaster. *Marine Policy* 115, 103879. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103879>.
- Sola, M.C.R., Santos, A.G., Martinez, S.T. *et al.* Occurrence of 3-nitrobenzanthrone and other powerful mutagenic polycyclic aromatic compounds in living organisms: polychaetes. *Sci Rep* 10, 3465 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60369-9>
- Souza, M.R.R., Santos, E., Suzarte, J.S., Carmo, L.O., Frena, M., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., 2018. Concentration, distribution, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Poxim River sediments, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 127, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.045>
- Stogiannidis, E., Laane, R., 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. In: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. vol. 234. Springer International Publishing, Switzerland.
- Szczybelski, A. S., Diepens, N. J., van den Heuvel-Greve, M. J., van den Brink, N. W., & Koelmans, A. A. (2019). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by arctic and temperate benthic species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(4), 883–895. <https://doi.org/10.1002/etc.4366>
- Takada, H., Eganhouse, R.P., 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 2883–2940.
- Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., & Cattini, C. (2004). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1–2), 44–60. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00255-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00255-8)
- Torres, R. J., Cesar, A., Pereira, C. D. S., Choueri, R. B., Abessa, D. S., Nascimento, M. R. L. do, ... A.Mozeto, A. (2012). Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Mercury in Oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from Two Brazilian Estuarine Zones. *International Journal of Oceanography*, 2012(Article ID 838320), 8 pages. <https://doi.org/doi:10.1155/2012/838320>
- Tsapakis, M., Dakanali, E., Stephanou, G., Karakassis, I., 2010. PAHs and n-Alkanes in Mediterranean Coastal Marine Sediments: Aquaculture as a Significant Point Source. pp. 958–963. <https://doi.org/10.1039/b922712a>.

- Venturini, N., Bicego, M. C., Taniguchi, S., Sasaki, S. T., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., & Muniz, P. (2015). A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, 91(2), 461–475. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.056>
- Venturini, N., Tommasi, L. R., Bicego, M. C., & Martins, C. C. (2004). CHARACTERIZATION OF THE BENTHIC ENVIRONMENT OF A COASTAL AREA ADJACENT TO AN OIL REFINERY , TODOS OS SANTOS BAY (NE-BRAZIL) The benthic environment is a fundamental compartment within any aquatic ecosystem . Bottom organic material that reaches the sedi. *Brazilian Journal of Oceanography*, 52(2), 123–134. <https://www.scielo.br/j/bjoce/a/LghBFB79G9czMySprMg7Bth/?lang=en>
- Venturini, N; TOMMASI, L.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, [S.L.], v. 48, n. 1-2, p. 97-107, jan. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x\(03\)00331-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(03)00331-x).
- Venturini, Natalia; MUNIZ, Pablo; BÍCEGO, Márcia C.; MARTINS, César C.; TOMMASI, Luiz Roberto. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: integrating chemical and biological multivariate data. *Estuarine, Coastal And Shelf Science*, [S.L.], v. 78, n. 3, p. 457-467, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2008.01.008>.
- Volkman, J. K., Holdsworth, D. G., Neill, G. P., & Bavor, H. J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment*, 112(December 1989), 203–219.
- Volkman, J.K., Revill, A. T. (1996). Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in the marine environment. *ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints*, 36(2), 204–205.
- Wagener, A. de L.R., Carreira, R.S., Hamacher, C., Scofield, A. de L., Farias, C.O., Cordeiro, L.G.M.S., Luz, L.G., Baêta, A.P., Kalas, F.A., 2011. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1877–1882. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>
- Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Mar. Chem.* 121, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.005>
- Wagener, A.R., Carreira, R.S., Hamacher, C., Scofield, A.L., 2006. Hidrocarbonetos em água do mar: resultado do monitoramento em área de produção de petróleo na Bacia do Ceará. *Geochim. Bras.* 20, 119–126.
- Wang, C.; Chen, B.; Zhang, B.; Guo, P; and Zhao, M. 2014. Study of weathering effects on the distribution of aromatic steroid hydrocarbons in crude oils and oil residues. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 16(10), 2408-2414.
- Wang, H.-S., Cheng, Z., Liang, P., Shao, D.-D., Kang, Y., Wu, S.-C., ... Wong, M.H., 2010. Characterization of PAHs in surface sediments of aquaculture farms around the Pearl River Delta. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73 (5), 900–906. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.04.010>.
- Wang, Z., Stout, S.A., Fingas, M., 2006. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environ. Forensics* 7, 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
- Wang, Z.; Fingas, M.; Owens, E.; Sigouin, L; and Brown, C. 2001. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment: Degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A*. 926(2), 275-290.
- Wang Z, Fingas M, Shu YY, Sigouin L, Landriault M, Lambert P, Turpin R, Campagna P, Mullin J (1999) Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and

- differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 mobile burn study. *Environ Sci Technol* 33:3100–3109.
- Wang, Z., & Fingas, M. (1995). Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 712(2), 321–343. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00546-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00546-Y)
- WHO, W. H. O. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In WHO Regional Office for Europe (Vol. 3). Copenhagen, Denmark.
- Ximenes Neto, A. R.; de Moraes, J. O.; Ciarlini, C. Modern and relict sedimentary systems of the semi-arid continental shelf in NE Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*, 84, 2018, 56-68. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.03.004>
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 489-515, 2002.
- Zanardi-Lamardo, E., Schettini, C.A.F., Vieira-Campos, A.A., Cabral, C.B., Silva, M.S., 2018. Intratidal variability and transport of petroleum aromatic hydrocarbons in an anthropized tropical estuarine system: the Suape estuary (8.4S 35W). *Brazilian J. Oceanogr.* 66, 47–57. <https://doi.org/10.1590/s1679-87592018148006601>
- Zeng EY, Vista CL (1997) Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Toxicol Chem* 16:179–188.

CAPITULO 3

3 OCORRÊNCIA, FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS MARINHOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA

3.1 Introdução

A costa nordeste do Brasil tem recebido a chegada de petróleo desde agosto de 2019 até outubro de 2022, com aparecimentos e avistamentos intermitentes de óleo na costa durante esse período (G1, 2022; REDDY *et al.*, 2022; De AZEVEVEDO *et al.*, 2022, LOURENÇO *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Num cenário de derramamento de petróleo um fato que dificulta a avaliação desses eventos é a questão desse material sofrer diversos processos quando é exposto ao meio ambiente. A desagregação e decomposição desse produto por meio físico, químico ou biológico trazem mais dificuldades na sua identificação, pois o intemperismo altera a composição desse óleo - sendo o espalhamento, dissolução, evaporação, biodegradação e fotoxidação alguns dos processos sofridos (STOUT; WANG, 2007).

No momento de realizar uma avaliação ambiental e identificar a fonte do material, uma ferramenta importante são os marcadores ambientais, os quais são introduzidos no ambiente por atividades antropogênicas ou processos naturais (PETERS *et al.*, 2004). Como já abordado, são inúmeras as fontes de hidrocarbonetos: desde as fontes naturais, aos de origem na queima incompleta da biomassa e acidentes envolvendo petróleo que incluem sua obtenção e transporte. Os eventos de derramamento de óleo no mar causam diversos impactos negativos aos ecossistemas aquáticos, pois prejudicam as atividades náuticas como: transporte, pesca e turismo – o que impacta diretamente na economia da região – além de causar efeitos negativos a vida marinha. Como forma emergencial de atenuar esse problema são utilizados diversos recursos que incluem, por exemplo, os dispersantes, as queimadas controladas e retirada do óleo superficial. (colocar referencia)

No Brasil, ocorreu o maior evento de derramamento de óleo quando se considera a extensão do acidente - tendo o início do seu registro em 2019. O material atingiu 11 estados - compreendendo 2890 km de costa, o qual a maior parte atingiu o nordeste brasileiro (SOARES *et al.*, 2020).

Esse desastre trouxe um impacto negativo no âmbito social, ambiental e econômico – com efeitos na pesca e no turismo. Os estados da Bahia, Pernambuco e Ceará, por exemplo, possuem o turismo como um dos seus principais recursos econômicos (CÂMARA *et al.*, 2021).

Este setor foi afetado diretamente, pois existe o receio das pessoas em visitar locais com risco de contato com o óleo e seus possíveis efeitos à saúde humana, além da poluição visual.

Vale ressaltar que as pessoas mais afetadas pela crise foram as que fizeram o máximo para resolver o problema. As comunidades locais criaram rapidamente uma rede de apoio para retirar os resíduos de óleo da praia. Desta feita, os voluntários e as Organizações Não Governamentais (ONGs) foram responsáveis por remover a maior quantidade de produto – apesar de não terem o suporte prévio do governo (LOURENÇO *et al.*, 2020).

Barbosa e colaboradores (2021) fizeram uma crítica ao governo vigente na época relatando a questão da falta de ações para diminuir os efeitos causados pelo derramamento de óleo – bem como lembra o desmanche da política ambiental no país evidenciado pelo desmatamento da Amazônia e a liberação de agrotóxicos. Os autores chamam a atenção para as falhas na gestão da crise que ocorreu com o evento de derrame, ao não acionamento do Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo – previsto no decreto nº 8.127 de 22 de outubro de 2013 – ação importante para evitar maiores desastres.

Soares *et al.* (2020) também destacaram os danos que essa tragédia pode causar nas atividades humanas, bem como a ecologia dos ecossistemas marinhos, enfatizando que o evento representa um dos piores cenários de um desastre ambiental e governamental. Já que houve uma lentidão na coordenação por parte do governo federal em articular organizações não governamentais, sociedade civil e militar; e os estados atingidos. Por fim, salientam a urgência em estudos que foquem no nível e efeitos da contaminação ambiental, envolvendo a toxicidade do óleo bruto, sua degradabilidade e a manutenção de um monitoramento que abranja os impactos negativos na biota marinha e na população que depende diretamente dos recursos naturais.

A contínua atenção para esse caso é importante, pois se trata de uma fonte difusa de hidrocarbonetos que pode impactar as áreas atingidas por tempo indeterminado – dois anos após o primeiro aparecimento, ainda é possível encontrar petróleo nos recifes de arenitos ou nas dunas (SOARES *et al.*, 2022).

Desta maneira, o objetivo deste capítulo é avaliar os impactos causados nos sedimentos superficiais pelo derramamento de óleo na plataforma continental interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Ceará e Rio Cocó. Para tal, os níveis de concentração dos hidrocarbonetos de petróleo na região serão quantificados e a composição analisada em amostras de sedimentos superficiais antes e 6 meses após o derramamento de óleo de 2019. Além disso, as diferentes áreas da plataforma estudadas foram comparadas com base nas razões diagnósticas para avaliar o grau em que elas foram impactadas e se houve mudança na fonte predominante dos

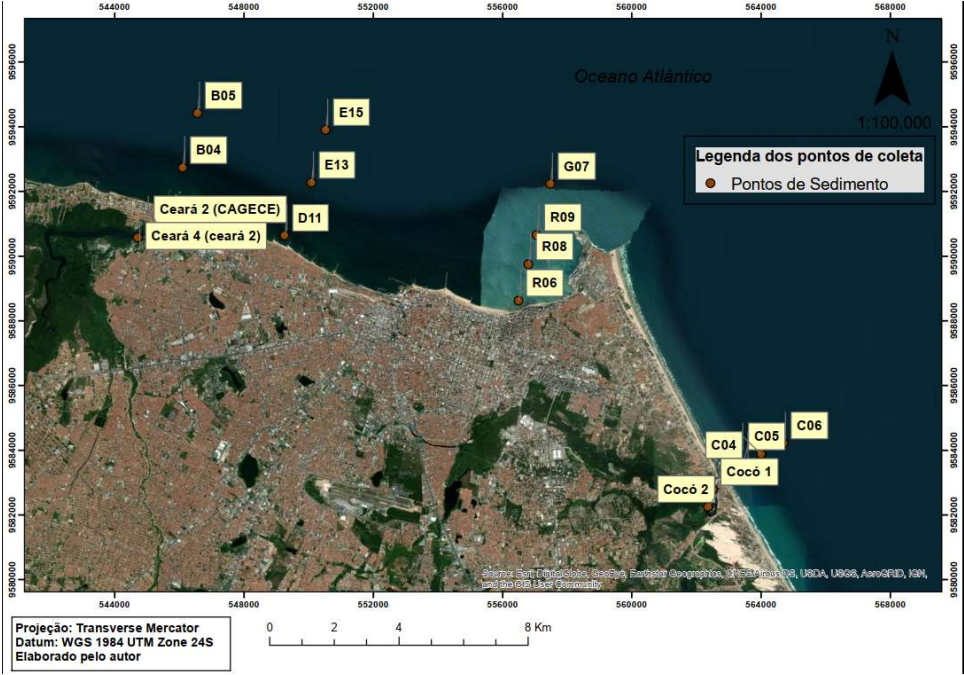
hidrocarbonetos. E, por fim, o risco ecológico e para a saúde humana dos sedimentos superficiais da zona costeira de Fortaleza será avaliado.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Coletas das amostras de sedimento

Foram realizadas duas campanhas de amostragem (Nov/2018 e Jan/2020) com 12 amostras cada na plataforma continental interna de Fortaleza, abrangendo desde a foz do rio Cocó até a foz do rio Ceará, além de 4 estações de amostragem dentro dos estuários dos Rios Cocó e Ceará (Figura 16 e Tabela 16).

Figura 16. Localização dos pontos de amostragem na plataforma interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Ceará e rio Cocó.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 16. Localização geográfica das estações de amostragem na plataforma interna de Fortaleza e nos estuários do Rio Cocó e Rio Ceará.

Estações	Longitude	Latitude
----------	-----------	----------

B4	-38,585313	-3,684085
B5	-38,580263	-3,669291
C4	-38,428495	-3,766661
C5	-38,423591	-3,764194
C6	-38,417276	-3,761084
R6	-38,491212	-3,720560
R8	-38,488544	-3,710905
R9	-38,486135	-3,702121
G7	-38,482397	-3,688188
E13	-38,547815	-3,688588
E15	-38,544480	-3,676839
D11	-38,556319	-3,702698
CEARA2	-38,591383	-3,701191
CEARA4	-38,597373	-3,704191
COCO1	-38,437891	-3,773073
COCO2	-38,438509	-3,779932

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de sedimento superficial foram coletadas com o auxílio de uma draga do tipo “*van veen*” (Figura 17) ao longo da zona costeira de Fortaleza e nos estuários. Em seguida, as amostras utilizadas para a análise de contaminantes orgânicos foram homogeneizadas, identificadas e armazenadas em recipientes de vidro sob baixa temperatura em caixas de isopor até o transporte para o laboratório de avaliação de contaminantes orgânicos (LACOR-LABOMAR). No laboratório, elas foram acondicionadas em *freezer* até o início das análises. Apenas utensílios metálicos, de vidro ou teflon foram usados durante as etapas de campo (coleta) e análise em laboratório, a fim de evitar contaminação por interferentes orgânicos.

Figura 17. Recipiente de vidro etiquetado usado para armazenamento da amostra e draga

utilizada para a coleta de sedimento da plataforma.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2 *Análise de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*

3.2.2.1 Reagentes e material

Os solventes hexano, acetona, acetato de etila, diclorometano e metanol foram adquiridos da Tedia[®]. Os padrões utilizados para a construção da curva de calibração foram uma solução mix de 18 HPAs (Z-014G-FL e H-117N da AccuStandard[®] e b10102 e p11204 da Sigma-Aldrich[®]). O padrão surrogate dos HPAs foi o p-terfenil-d14 e foi adquirido da AccuStandard[®]. Os padrões internos utilizados foram o naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 (CRM46955, da Sigma-Aldrich[®]). A sílica (70-230 mesh) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄) são da VETEC[®], enquanto a alumina e o cobre utilizados são da MERCK[®] e da SYNTH[®], respectivamente.

3.2.2.2 Extração, clean-up e análise instrumental

O sedimento liofilizado foi peneirado (malha de 2mm) para a retirada de material grosseiro como folhas e cascalhos. O procedimento descrito a seguir foi baseado em Cavalcante e colaboradores (2008), com pequenas modificações. Adicionou-se 50µL de padrão *surrogate* (solução trabalho de 20 ppm) a 15g de sedimento peneirado que então foi submetido ao processo de extração sólido-líquido assistida por sonicação em uma série de soluções extratoras, com decrescente constante eluotrópica. O volume de cada solução extratora foi de 25 mL e a série de soluções utilizadas foi acetona, acetona/diclorometano (1:1), diclorometano,

diclorometano/hexano (1:1) e, finalmente, hexano. O extrato foi transferido para tubos de fundo redondo de vidro e levado a centrífuga a 2500 RPM por 15min. (centrífuga HermLee Z 360K). As partículas de sedimento decantam no fundo restando a fase líquida sobrenadante, sendo esta recolhida em um balão de fundo redondo de 250 mL e rotaevaporado (Rotaevaporador FISATOM 801) até atingir 1mL.

Então, os extratos foram purificados por cromatografia de coluna, usando-se uma coluna (1,2 x 50 cm) preenchida com 8g de sílica e 4g de alumina, que são adsorventes polares; 0,5g de cobre, que remove compostos sulfurados (interferentes comuns na determinação de hidrocarbonetos) (POTTER; SIMMONS, 1998) e 1g de sulfato de sódio, que elimina possíveis moléculas de água.

Essa purificação (*clean-up*) foi obtida através da eluição sucessiva de 40 mL de hexano que resultou na fase 1 (F1) e 60 mL de hexano:diclorometano:acetato de etila (3:3:1 v/v) que resultaram na fase 2 (F2). A F1 corresponde aos hidrocarbonetos alifáticos (HA) e a F2 corresponde aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Esse eluato foi rotaevaporado até a redução do seu volume para ~1 mL. Então, esse volume foi transferido para vials de 1,5 mL através de criteriosa limpeza do balão original com uma mistura de solvente hexano:diclorometano (1:1). As amostras foram então reduzidas para 1mL, usando-se nitrogênio gasoso.

A extração e a purificação das amostras foram realizadas para um conjunto de 16 amostras, entre elas 12 da plataforma e quatro do estuário do rio Ceará.

3.2.2.3 Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos de petróleo

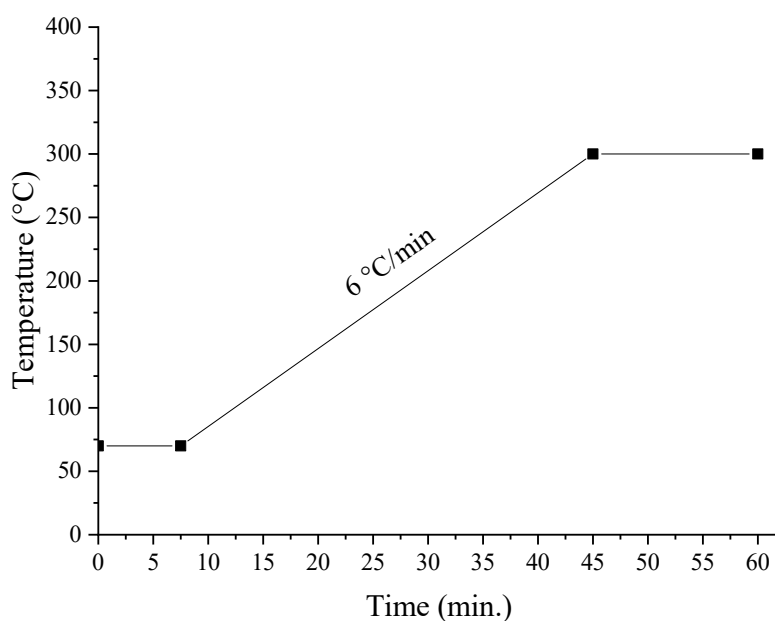
Para a identificação dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides) foi utilizado cromatografia gasosa unidimensional. Os extratos foram injetados em um cromatógrafo gasoso (Shimadzu 17 A) acoplado a um detector de ionização de chamas (CG-DIC). A fase estacionária foi constituída por uma coluna capilar DB-5 (5% Difenil – 95% Dimetil Polisiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm espessura de filme. O gás hidrogênio foi utilizado como gás de arraste, referente a fase móvel, com fluxo na coluna de 1,5 mL/min. A temperatura do injetor foi 200°C e o volume injetado foi de 2µL no modo *splitless*. A temperatura da interface (DIC) foi 300°C. As condições de operação do CG-DIC podem ser visualizadas na Tabela 16 e Figura 18.

Tabela 16. Condições de operação do CG-DIC
Condições cromatográficas

Temperatura do forno	70 °C
Temperatura do injetor	200 °C
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Gás de arraste	Hidrogênio
Pressão	66 kPa
Vazão da coluna	1,5 mL/min

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18. Condições cromatográficas CG-DIC.



Fonte: AZEVEDO *et al.* (2022).

Os hidrocarbonetos alifáticos foram identificados com base no tempo de retenção (Tabela 17). As identidades foram analisadas de interesse por validação cromatográfica usando o Guia de Laboratório para Validação de Métodos e Tópicos Relacionados (EURACHEM, 2022).

Tabela 17. Parâmetros de identificação e quantificação para os 28 HAs analisados nesse estudo (PI-Padrão Interno; PS-Padrão Surrogate; Analito-Analito de Interesse).

Composto	Sigla	Classificação	TR
<i>n</i> -Nonano	C9	Analito	6,31
<i>n</i> -Decano	C10	Analito	10,20
<i>n</i> -Undecano	C11	Analito	13,69
<i>n</i> -Dodecano	C12	Analito	16,74
<i>n</i> - Tridecano	C13	Analito	19,43
<i>n</i> -Tetradecano	C14	Analito	21,89
<i>n</i> -Pentadecano	C15	Analito	24,16
<i>n</i> -Hexadecano	C16	Analito	26,29

<i>n</i> -Heptadecano	C17	Analito	28,29
Pristano	Pr	Analito	28,50
<i>n</i> -Octadecano	C18	Analito	30,19
Fitano	Fit	Analito	30,45
<i>n</i> -Nonadecano	C19	Analito	32,00
<i>n</i> -Eicosano	C20	Analito	33,72
<i>n</i> -Heneicosano	C21	Analito	35,37
<i>n</i> -Docosano	C22	Analito	36,94
<i>n</i> -tricosano	C23	Analito	38,45
<i>n</i> -Tetracosano	C24	PI	39,34
<i>n</i> -Tetracosano	C24	Analito	39,90
<i>n</i> -Pentacosano	C25	Analito	41,29
<i>n</i> -Hexacosano	C26	Analito	42,63
<i>n</i> -Heptacosano	C27	Analito	43,92
<i>n</i> -Octacosano	C28	Analito	45,16
<i>n</i> -Nonacosano	C29	Analito	46,44
<i>n</i> -triacontano	C30	PS	47,12
<i>n</i> -triacontano	C30	Analito	47,88
<i>n</i> -hentriacontano	C31	Analito	49,54
<i>n</i> -dotriacontano	C32	Analito	51,47
<i>n</i> -tritriacontano	C33	Analito	53,76
<i>n</i> -tetratriacontano	C34	Analito	56,48

Fonte: Elaborado pela autora.

Os extratos referentes a fração 2, em que estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), foram injetados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG -EM) (Shimadzu- modelo QP2010). A coluna cromatográfica utilizada foi a capilar DB-5 (5% Difenil – 95% Dimetil Polissiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm espessura de filme. As condições de análise do equipamento podem ser visualizadas na Tabela 18 e Figura 19.

O gás hélio foi utilizado como a fase móvel com fluxo na coluna de 1,1 mL/min. A temperatura do injetor foi 260°C e o volume injetado foi de 2µl no modo *splitless*. A temperatura da interface (EM) foi 300°C.

Tabela 18. Condições cromatográficas do CG-EM.

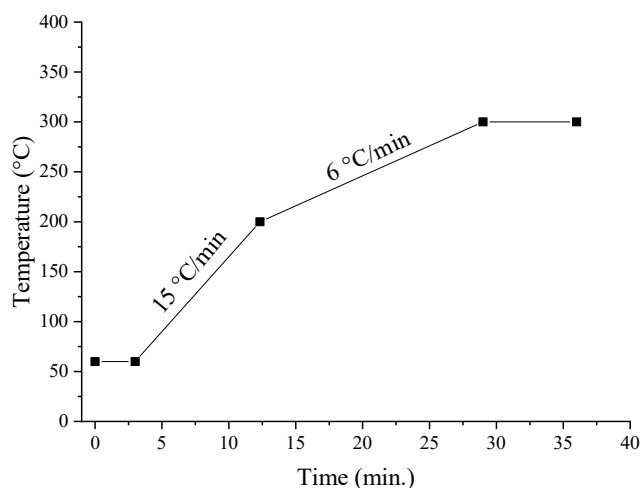
Condições cromatográficas	
Temperatura do forno	60 °C
Temperatura do injetor	260 °C
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Tempo de amostragem	1 min
Gás de arraste	Hélio
Pressão	65,2 kPa
Vazão total	15 mL/min
Vazão da coluna	1,1 mL/min
Temperatura da fonte de íons	300 °C
Temperatura da interface	300 °C

Modo de operação SIM

Fonte: Elaborado pela autora.

Os marcadores moleculares de interesse foram identificados com base no tempo de retenção e na razão carga/massa do íon monitorado (Tabela 19).

Figura 19. Rampa de temperatura utilizada no método cromatográfico da fração 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 19: Parâmetros de identificação e quantificação para os 18 HPAs analisados nesse estudo (PI-Padrão Interno; PS-Padrão Surrogate; Analito-Analito de Interesse).

Composto	Sigla	Classificação	TR	Íon de	Íon de
				quantificação	confirmação
Naftaleno- d8	Naf-D8	PI	8,871	136	68,44
Naftaleno	Naf	Analito	8,883	128	
Acenaftileno	Aci	Analito	11,707	152	150,151
Acenaftileno -d10	Ace-D10	PI	11,980	162	164,160
Acenafteno	Ace	Analito	12,037	153	154,152
Fluoreno	Fl	Analito	12,940	165	166,163
Fenantreno - d10	Fen-D10	PI	14,867	188,	160,80
Fenantreno	Fen	Analito	14,920	178	176,152
Antraceno	Ant	Analito	15,023	178	176,152
Pireno	Pir	Analito	18,133	202	200,101
Fluoranteno	Fltr	Analito	18,813	202	101,100
p-Terphenyl- d14	p-Terf	PS	19,520	244	122,212

Benzo(a)antraceno	BaA	Analito	23,020	228	226,113
Criseno - d12	Cri-D12	PI	23,067	240	236,118
Criseno	Cri	Analito	23,163	228	226,113
Benzo(b)fluoranteno	BbF	Analito	26,933	252	250,126
Benzo(k)fluoranteno	BkF	Analito	27,020	252	250,126
Benzo(e)pireno	BeP	Analito	27,847	252	250,125
Benzo(a)pireno	BaP	Analito	28,003	252	250,126
Perileno - d12	Per-D12	PI	28,207	264	260,130
Perileno	Per	Analito	28,287	252	250,125
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IcdP	Analito	31,987	276	138,137
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	Analito	32,113	278	139,279
Benzo[ghi]perileno	BghiP	Analito	33,007	276	137,138

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.3 Avaliação de risco ecológico dos sedimentos

A avaliação da qualidade do sedimento foi desenvolvida considerando os efeitos carcinogênicos dos HPAs para a saúde humana por contato direto através do cálculo do Benzo(a)Pireno Equivalente (BaP Equi), o qual é o produto concentração de cada HPA parental não-substituído potencialmente carcinogênico na amostra e o fator de potência equivalente ao BaP (CCME, 2010) (

Tabela 20).

Tabela 20. Fator de potência equivalente (FPE) ao BaP usados nos cálculos para estimar o BaP equivalente (CCME, 2010).

HPAs Carcinogênicos	FPE BaP
Benz[a]antraceno	0.1
Criseno	0.01
Benzo[b]fluoranteno	0.1
Benzo[k]fluoranteno	0.1
Benzo[a]pireno	1
Dibenz[a,h]antraceno	1
Indeno[c,d]pireno	0.1
Benzo[g,h,i]perileno	0.01

Fonte: Elaborada pela autora.

Outro parâmetro para a avaliação de risco ambiental dos sedimentos foi baseada em valores regionais de HPAs totais propostos por Moreira *et al.* (2021). Eles calcularam o

quociente das diretrizes da qualidade do sedimento (qDQS) a partir da divisão das concentrações totais de HPAs nos sedimentos pela sua respectiva concentração de efeito provável que foi proposta a partir de ensaios toxicológicos com organismos e sedimentos do Porto do Mucuripe. O qDQS médio foi classificado baseado em Fairey *et al.* (2001) e Moreira *et al.* (2021): 0 a 0,1 = contaminação mínima com baixo risco de toxicidade; 0,1 a 0,25 = contaminação moderada que pode ser tóxica; e >0,25 = contaminação severa e é tóxico.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Composição e nível de concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na região

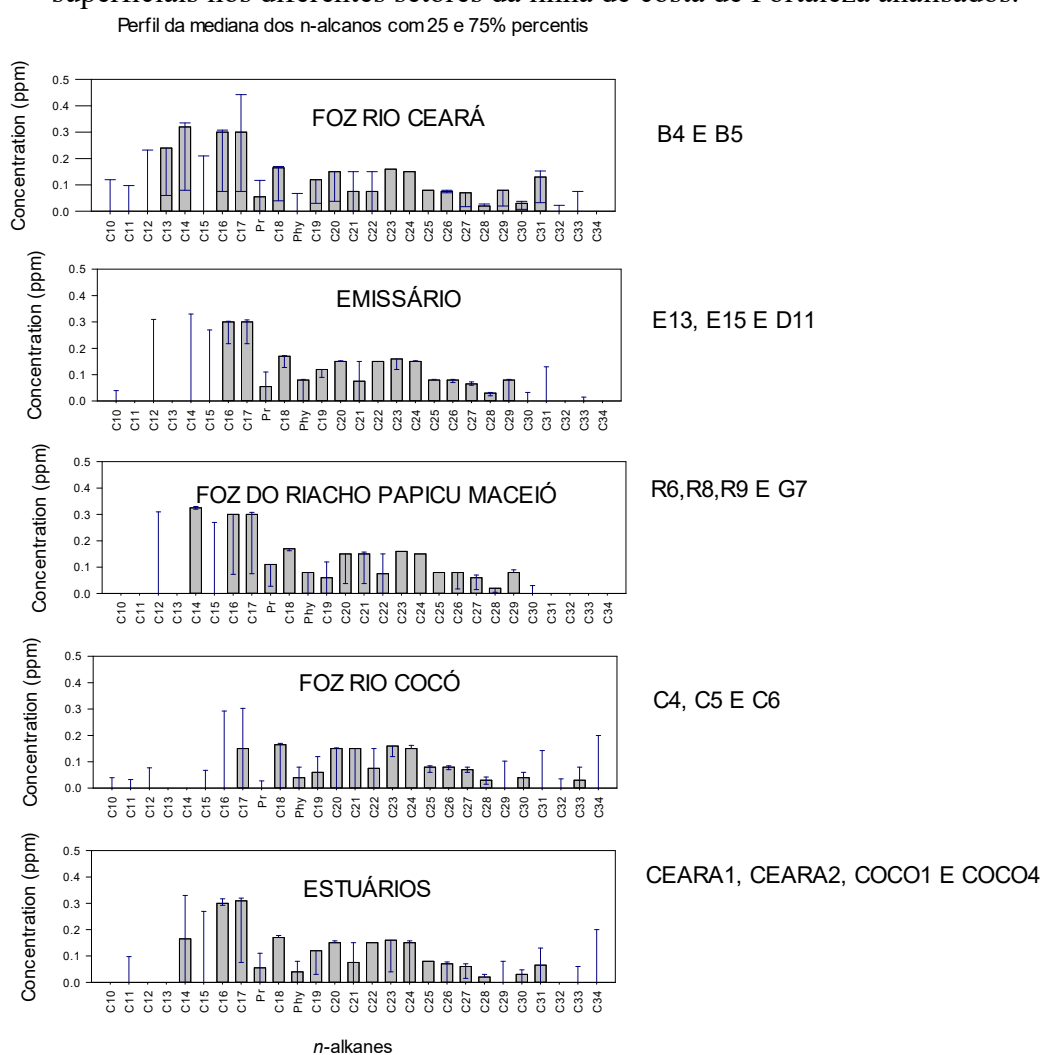
As concentrações totais de *n*-alcanos e isoprenóides e as razões diagnósticas utilizadas para identificar as origens naturais e antropogênicas dos hidrocarbonetos alifáticos estão na Tabela 22.

Baseado no tempo de retenção dos padrões utilizados, os *n*-alcanos com número de carbonos do *n*-C₉ ao *n*-C₃₄ foram detectados nas amostras. A concentração total de *n*-alcanos ($\sum n\text{-alc}$), considerando pristano e fitano, variou de 0,8 a 5,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média=2,6 $\pm$ 1,2) em 2018 e de 0,4 a 3,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média=2,0 $\pm$ 0,9) em 2020. O $\sum n\text{-alc}$ obtido nesse estudo é comparável com áreas moderadamente afetadas pela atividade antrópica, como o sistema estuarino Capibaribe e sua plataforma adjacente (n.d – 9,5 $\mu\text{g g}^{-1}$) (MACIEL *et al.*, 2016) e a bacia potiguar (0,01 – 7,97 $\mu\text{g g}^{-1}$) (WAGENER *et al.*, 2011). No entanto, com concentrações menores do que áreas afetadas por intensa urbanização e atividade portuária, como a maioria dos portos do sudeste brasileiro (22,9 – 113 $\mu\text{g g}^{-1}$, (PINHEIRO; MASSONE; CARREIRA, 2017). As concentrações de alcanos encontradas nos anos de 2018 e 2020 nos sedimentos superficiais na costa fortalezense é da mesma magnitude do que as reportadas por Moreira *et al.* (2017) (0,1 – 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ - coleta em 2007) e por Moreira *et al.* (2020) (0,01-3,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ - coleta em 2011) no porto do Mucuripe em coletas anteriores e menores do que os valores encontrados por Oliveira *et al.* (2023) (17.91 a 197.29 $\mu\text{g g}^{-1}$ - coleta em 2013).

O fitoplâncton marinho sintetiza *n*-alcanos com cadeias de carbono menores do que *n*-C₂₃, com predominância dos carbonos ímpares (COLOMBO *et al.*, 1989). Os *n*-alcanos em algas e bactérias aquáticas fotossintetizantes são comumente dominados pelo hómologo *n*-C₁₇ (GAO *et al.*, 2008), já os *n*-alcanos de macrófitas flutuantes ou submersas apresentam um máximo nas cadeias carbônicas *n*-C₂₁, *n*-C₂₃ ou *n*-C₂₅ (FICKEN *et al.*, 2000). Por outro lado, as plantas vasculares terrestres geralmente contêm maiores proporções de *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ nas

ceras epicuticulares (GAO *et al.*, 2008). Para os sedimentos superficiais da plataforma interna de Fortaleza e dos estuários dos rios Cocó e Ceará, os picos dominantes da distribuição dos *n*-alcanos ocorreram no *n*-C₁₄ ou *n*-C₁₇ e *n*-C₂₃ para os *n*-alcanos de cadeia curta (*n*-C₁₅–*n*-C₂₀) e longa (*n*-C₂₁–*n*-C₃₅), respectivamente. A predominância de cadeias carbônicas ímpares (*n*-C₁₇ e *n*-C₂₃) nas amostras da plataforma (Figura 20) sugere uma associação com a contribuição marinha e autóctone como o fitoplâncton e as algas (COMMENDATORE E ESTEVES, 2004; GAO E CHEN, 2008).

Figura 20. Perfil de distribuição das cadeias carbônicas dos *n*-alcanos nos sedimentos superficiais nos diferentes setores da linha de costa de Fortaleza analisados.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2 Composição e nível de concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na região

A concentração total dos 16 HPAs prioritários pela USEPA ($\Sigma 16\text{HPAs}$) variou de 8,0 ng g⁻¹ a 458,1 ng g⁻¹ no ano de 2018 e de 5,3 a 147,3 ng g⁻¹ no ano de 2020 (Tabela 21 Tabela Suplementar 1) nos sedimentos superficiais da plataforma interna de Fortaleza e dos estuários dos rios Ceará e Cocó. As maiores concentrações dos $\Sigma 16\text{HPAs}$ foram observadas próximo a uma saída de esgoto da Companhia de Água e Esgoto do Estado do Ceará (CAGECE), no estuário do rio Ceará (CEARA2), e próximo ao píer do porto do Mucuripe (R09) em 2018 e 2020, respectivamente. Ao comparar o conjunto de dados de 2018 e de 2020 pelo teste-t pareado não houve diferença significativa entre os dois anos.

A Figura 21 mostra a distribuição dos valores do $\Sigma 16\text{HPAs}$ nas dezesseis estações de amostragem, 12 na plataforma e 4 no estuário. De uma forma geral, pode-se observar o predomínio de valores mais baixos dos somatórios dos 16 HPAs na plataforma e nos estuários com 75% das estações com valores menores do que 40 ng g⁻¹. Segundo Benlahcer e colaboradores (1997), os sedimentos com ΣHPAs até 250 ng g⁻¹ são considerados como levemente poluídos, entre 250 e 2000 ng g⁻¹ são considerados moderadamente poluídos e acima de 2000 ng g⁻¹ são considerados altamente poluídos. Desta forma, podemos classificar os sedimentos da plataforma continental interna e no estuário do rio Cocó como levemente poluídos e da estação CEARA2 no estuário do rio Ceará como moderadamente poluída.

A estação CEARA2 no estuário do rio Ceará é caracterizada pela entrada de esgoto doméstico não tratado, pois localiza-se na saída do canal de drenagem da empresa responsável pelo tratamento de água e esgoto do estado (CAGECE) no estuário do Rio Ceará. Dessa forma, essa fonte crônica de poluição pode ser o principal contribuinte para os valores mais elevados nesse ponto.

Ao compararmos as concentrações dos 16 HPAS nos anos de 2018 e 2020 (Figura 21) pelo teste t-pareado, as estações CEARA2 e B04 apresentaram maiores concentrações de HPAs no ano de 2018, enquanto as estações D11 e COCO2 apresentaram maiores concentrações em 2020. Esse comportamento é atribuído a proximidade a diferentes fontes de HPAs para as estações em questão. Como já foi discutido, as estações CEARA2 e B04 são influenciadas pela hidrodinâmica do rio Ceará, com possível contribuição de hidrocarbonetos de entradas que desaguam no rio. Essa influência do rio Ceará na exportação de material para essa porção da plataforma interna de Fortaleza também foi observada por Lima Filho *et al.* (2019a), ao estudar

as características sedimentológicas da região.

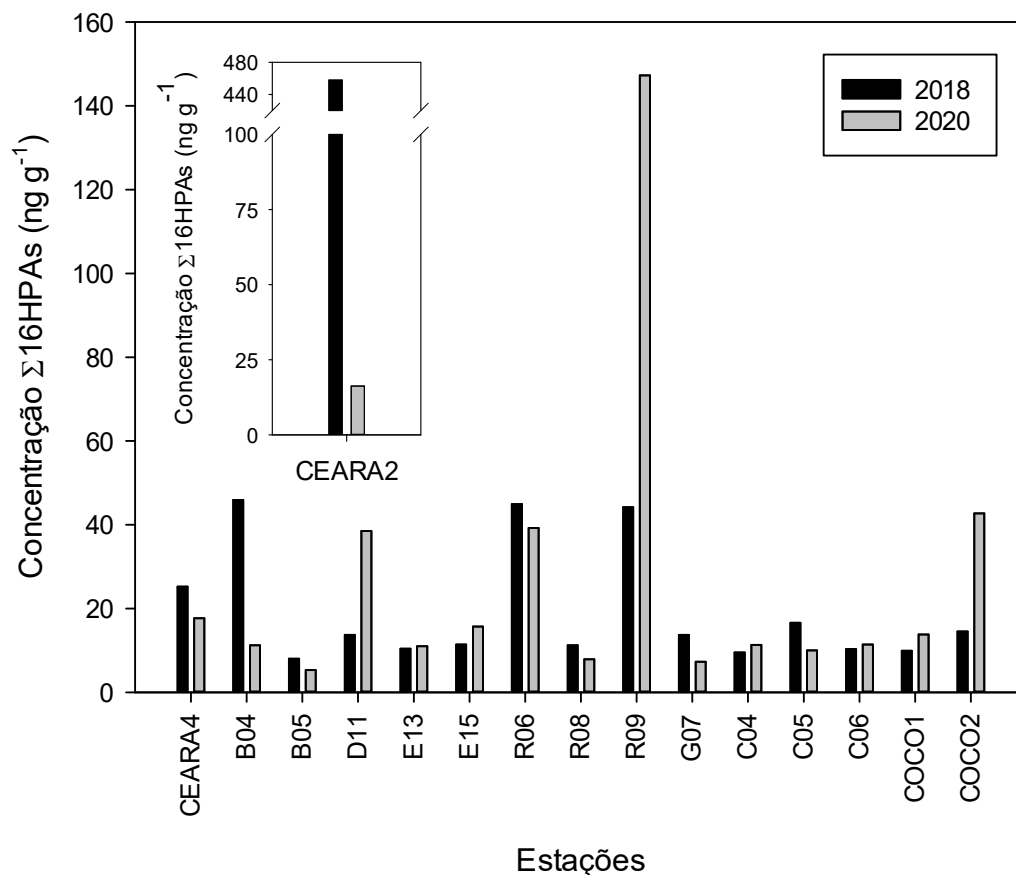
Tabela 21. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹ peso seco) nos sedimentos superficiais na zona costeira de Fortaleza em 2020 e 2018 (continua).

2020										
Barra			Emissário		Riacho		Cocó		Estuários	
HPAs	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP
Naf	<LD	<LD	<LD - 1,79	1,15 ± 1,00	<LD - 1,66	1,20 ± 0,80	<LD - 1,74	0,58 ± 1,00	<LD - 1,84	0,85 ± 0,99
2-MNaf	<LD	<LD	<LD - 0,15	0,05 ± 0,09	<LD - 0,25	0,15 ± 0,11	<LD - 0,17	0,06 ± 0,10	<LD - 0,20	0,09 ± 0,11
1-MNaf	<LD	<LD	0,20 - 0,23	0,21 ± 0,01	<LD - 0,37	0,20 ± 0,15	<LD - 0,41	0,20 ± 0,20	<LD - 0,32	0,14 ± 0,17
C2-N	<LD - 1,63	0,81 ± 1,15	<LD	<LD	<LD - 2,16	0,95 ± 1,11	<LD	<LD	<LD - 2,39	0,60 ± 1,19
C3-N	1,70 - 1,89	1,79 ± 0,13	1,96 - 2,36	2,20 ± 0,21	<LD - 3,50	1,81 ± 1,44	1,81 - 3,17	2,26 ± 0,78	1,68 - 2,58	2,02 ± 0,41
C4-N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Aci	<LD	<LD	<LD - 0,33	0,11 ± 0,19	<LD - 0,33	0,15 ± 0,17	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	0,01 - 0,07	0,04 ± 0,04	0,08 - 0,12	0,09 ± 0,02	<LD - 0,10	0,05 ± 0,04	0,08 - 0,11	0,10 ± 0,02	0,05 - 0,13	0,11 ± 0,04
Fl	<LD	<LD	0,89 - 0,99	0,95 ± 0,05	<LD - 1,21	0,57 ± 0,66	<LD - 1,11	0,67 ± 0,59	<LD - 0,97	0,70 ± 0,47
C1-F	<LD - 1,10	0,55 ± 0,78	0,94 - 1,43	1,25 ± 0,27	0,89 - 1,66	1,19 ± 0,36	0,98 - 1,52	1,28 ± 0,28	0,89 - 1,25	1,06 ± 0,15
C2-F	<LD	<LD	0,86 - 0,96	0,92 ± 0,05	<LD - 4,62	2,48 ± 2,38	<LD - 3,34	1,43 ± 1,72	<LD - 3,63	1,36 ± 1,57
C3-F	<LD - 0,88	0,44 ± 0,62	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C3-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C4-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	<LD - 1,37	0,69 ± 0,97	1,44 - 1,69	1,55 ± 0,13	<LD - 7,50	2,91 ± 3,26	1,37 - 1,81	1,52 ± 0,25	1,37 - 2,52	1,72 ± 0,54
Ant	<LD	<LD	0,88 - 1,06	0,98 ± 0,09	<LD - 2,24	1,09 ± 0,93	<LD - 0,99	0,64 ± 0,55	<LD - 0,95	0,24 ± 0,48
C1-FA	1,51 - 1,93	1,72 ± 0,30	1,79 - 1,95	1,85 ± 0,09	1,44 - 35,72	18,53 ± 19,59	1,34 - 2,06	1,63 ± 0,38	1,64 - 4,56	2,42 ± 1,43
C2-FA	2,67 - 4,35	3,51 ± 1,18	2,88 - 3,23	3,07 ± 0,17	1,66 - 14,26	6,27 ± 5,55	2,17 - 2,70	2,41 ± 0,27	2,22 - 13,54	5,63 ± 5,37
C3-FA	1,43 - 1,48	1,46 ± 0,03	1,42 - 1,56	1,47 ± 0,08	1,40 - 2,91	1,93 ± 0,71	1,32 - 1,40	1,35 ± 0,05	1,36 - 1,60	1,47 ± 0,11
C4-FA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fltr	<LD - 1,82	0,91 ± 1,29	1,81 - 2,84	2,19 ± 0,56	<LD - 26,36	8,26 ± 12,47	<LD - 1,90	1,26 ± 1,09	1,93 - 6,64	3,24 ± 2,28
C1-Fltr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pir	2,40 - 2,48	2,44 ± 0,06	2,41 - 4,21	3,06 ± 1,00	2,38 - 16,71	6,86 ± 6,77	2,59 - 3,43	2,92 ± 0,45	2,65 - 17,85	6,67 ± 7,47
C1-P	<LD - 2,41	1,21 ± 1,71	2,45 - 2,98	2,64 ± 0,30	2,35 - 10,64	4,87 ± 3,92	<LD - 2,42	1,60 ± 1,38	2,49 - 2,66	2,56 ± 0,07
C2-P	2,45 - 2,52	2,48 ± 0,05	2,54 - 2,87	2,67 ± 0,17	2,46 - 13,58	5,63 ± 5,35	2,42 - 2,50	2,46 ± 0,04	2,57 - 4,90	3,23 ± 1,12
BaA	2,70 - 2,87	2,79 ± 0,12	2,72 - 3,81	3,21 ± 0,55	2,51 - 14,44	5,96 ± 5,69	2,71 - 2,75	2,73 ± 0,02	3,01 - 3,68	3,37 ± 0,30
Cri	<LD	<LD	<LD - 2,20	1,36 ± 1,19	<LD - 11,71	3,54 ± 5,57	<LD	<LD	1,89 - 2,48	2,21 ± 0,26
C1-C	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

[illegible]

C2-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C3-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C4-DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	1,38 - 4,88	3,13 ± 2,47	1,34 - 1,46	1,38 ± 0,07	1,38 - 3,30	2,22 ± 0,95	1,34 - 1,42	1,38 ± 0,04	1,36 - 18,44	5,80 ± 8,43
Ant	1,00 - 2,29	1,64 ± 0,91	<LD - 0,96	0,32 ± 0,55	0,89 - 1,64	1,26 ± 0,41	0,88 - 0,96	0,91 ± 0,05	<LD - 13,90	3,93 ± 6,66
C1-FA	1,71 - 5,81	3,76 ± 2,90	1,55 - 1,57	1,56 ± 0,01	1,31 - 71,18	29,05 ± 33,83	1,47 - 1,56	1,52 ± 0,04	1,36 - 43,63	14,18 ± 19,81
C2-FA	4,80 - 6,41	5,61 ± 1,14	3,02 - 3,12	3,08 ± 0,05	1,73 - 17,90	7,77 ± 7,25	2,16 - 4,06	3,17 ± 0,95	1,84 - 9,12	6,10 ± 3,08
C3-FA	1,33 - 1,37	1,35 ± 0,03	1,31 - 1,39	1,36 ± 0,04	1,31 - 2,77	2,04 ± 0,81	1,31 - 1,39	1,34 ± 0,04	1,31 - 3,66	1,94 ± 1,15
C4-FA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fltr	<LD - 8,79	4,39 ± 6,21	1,81 - 1,96	1,87 ± 0,08	<LD - 7,84	2,90 ± 3,41	<LD - 1,84	1,22 ± 1,06	1,83 - 66,98	18,75 ± 32,18
C1-Fltr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pir	2,65 - 7,30	4,98 ± 3,29	2,40 - 2,67	2,53 ± 0,13	2,40 - 8,72	4,84 ± 2,99	2,45 - 2,71	2,55 ± 0,14	2,43 - 62,38	17,94 ± 29,64
C1-P	<LD - 3,39	1,69 ± 2,40	2,36 - 2,41	2,39 ± 0,02	<LD - 6,27	3,75 ± 3,03	2,37 - 2,45	2,41 ± 0,04	<LD - 29,85	8,94 ± 14,02
C2-P	2,44 - 3,08	2,76 ± 0,45	2,42 - 2,58	2,47 ± 0,09	<LD - 15,16	5,91 ± 6,58	2,38 - 2,48	2,44 ± 0,05	2,41 - 18,39	8,15 ± 7,04
BaA	2,85 - 5,31	4,08 ± 1,74	2,49 - 3,21	2,84 ± 0,36	2,70 - 5,58	4,03 ± 1,41	2,58 - 3,43	2,90 ± 0,46	2,48 - 40,42	12,47 ± 18,65
Cri	<LD - 2,81	1,41 ± 1,99	<LD - 1,81	0,60 ± 1,04	<LD - 5,59	3,00 ± 2,59	<LD - 2,03	0,68 ± 1,17	<LD - 32,56	9,17 ± 15,63
C1-C	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2-C	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C3-C	1,69 - 1,69	1,69 ± <LD	<LD - 1,69	0,56 ± 0,98	<LD - 3,97	1,53 ± 1,92	<LD	<LD	<LD - 3,03	1,63 ± 1,24
C4-C	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BbF	<LD - 3,87	1,94 ± 2,74	<LD	<LD	<LD - 4,53	1,60 ± 2,14	<LD	<LD	<LD	<LD
BkF	<LD - 2,22	1,11 ± 1,57	<LD - 0,24	0,14 ± 0,12	<LD - 5,25	1,96 ± 2,51	<LD - 0,61	0,20 ± 0,35	<LD - 86,94	22,29 ± 43,11
BeP	0,75 - 1,94	1,35 ± 0,85	<LD	<LD	<LD - 3,64	1,76 ± 1,63	<LD - 0,88	0,29 ± 0,51	<LD	<LD
BaP	<LD - 2,23	1,11 ± 1,57	<LD - 0,85	0,54 ± 0,47	<LD - 5,92	2,47 ± 2,96	<LD	<LD	<LD - 62,27	16,31 ± 30,66
Per	1,17 - 1,48	1,32 ± 0,22	<LD - 1,17	0,39 ± 0,68	<LD - 2,01	0,82 ± 1,00	<LD - 1,28	0,43 ± 0,74	<LD - 2,59	1,58 ± 1,11
IcdP	<LD - 2,22	1,11 ± 1,57	<LD - 0,73	0,24 ± 0,42	<LD - 1,45	0,76 ± 0,59	<LD - 0,89	0,30 ± 0,51	<LD - 11,13	3,00 ± 5,43
DahA	<LD - 1,03	0,52 ± 0,73	<LD	<LD	<LD - 0,88	0,22 ± 0,44	<LD	<LD	<LD - 19,60	5,15 ± 9,64
BghiP	<LD - 2,01	1,00 ± 1,42	<LD - 0,43	0,14 ± 0,25	<LD - 4,25	1,57 ± 1,86	<LD - 0,52	0,17 ± 0,30	<LD - 36,00	9,09 ± 17,94
Σ16HPAs	8,04 - 45,92	26,98 ± 26,78	10,39 - 13,73	11,83 ± 1,72	11,17 - 44,93	28,52 ± 18,59	9,51 - 16,56	12,12 ± 3,87	9,91 - 458,11	126,93 ± 220,88
Σalquil HPAs	19,60 - 24,85	22,22 ± 3,71	12,84 - 15,40	14,51 ± 1,44	7,13 - 106,51	58,65 ± 51,51	13,37 - 14,43	13,79 ± 0,57	13,43 - 121,87	48,75 ± 49,41
Σ2-3 aneis HPAs	2,54 - 8,13	5,34 ± 3,95	2,35 - 3,35	2,92 ± 0,52	2,44 - 7,07	5,17 ± 2,04	2,28 - 5,20	4,09 ± 1,58	2,34 - 39,83	12,77 ± 18,08
Σ4-6 aneis HPAs	5,50 - 37,79	21,64 ± 22,83	8,02 - 10,66	8,91 ± 1,52	8,73 - 38,59	23,35 ± 16,79	5,08 - 11,76	8,02 ± 3,41	7,58 - 418,28	114,16 ± 202,84
Σ42HPAs	29,56 - 74,19	51,87 ± 31,56	23,23 - 29,02	26,73 ± 3,08	22,86 - 155,08	89,75 ± 70,48	22,88 - 32,28	26,62 ± 4,98	25,09 - 579,98	177,26 ± 268,86

Figura 21. Somatório dos 16 HPAs prioritários pela agência ambiental dos Estados Unidos nos sedimentos superficiais da região costeira de Fortaleza.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação ao somatório dos HPAs alquilados, que são compostos que estão mais relacionados aos hidrocarbonetos de origem petrogênica, os valores do Σ alquil HPAs (2018) variou de 7,13 a 121,87 ng g⁻¹, enquanto o Σ alquil HPAs (2020) variou de 12,87 a 91,01 ng g⁻¹. Ao comparar o conjunto de dados do Σ alquil HPAs de 2018 e de 2020 pelo teste-t pareado, não houve diferença significativa entre os dois anos.

Existem poucos estudos prévios sobre os níveis de hidrocarbonetos na área de estudo (BURUAEM *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2020). Em 2007, foram analisados 10 pontos na região do porto do Mucuripe, na área dos píers e das docas, e valores de 36,7 a 107 ng g⁻¹ foram observados, enquanto em 2011 foram analisados 3 pontos na mesma região resultando em valores de <LD até 1160 ng g⁻¹, valor elevado que foi relacionado as atividades de dragagem que ocorreram durante o estudo. No entanto, essas amostragens anteriores na região observaram

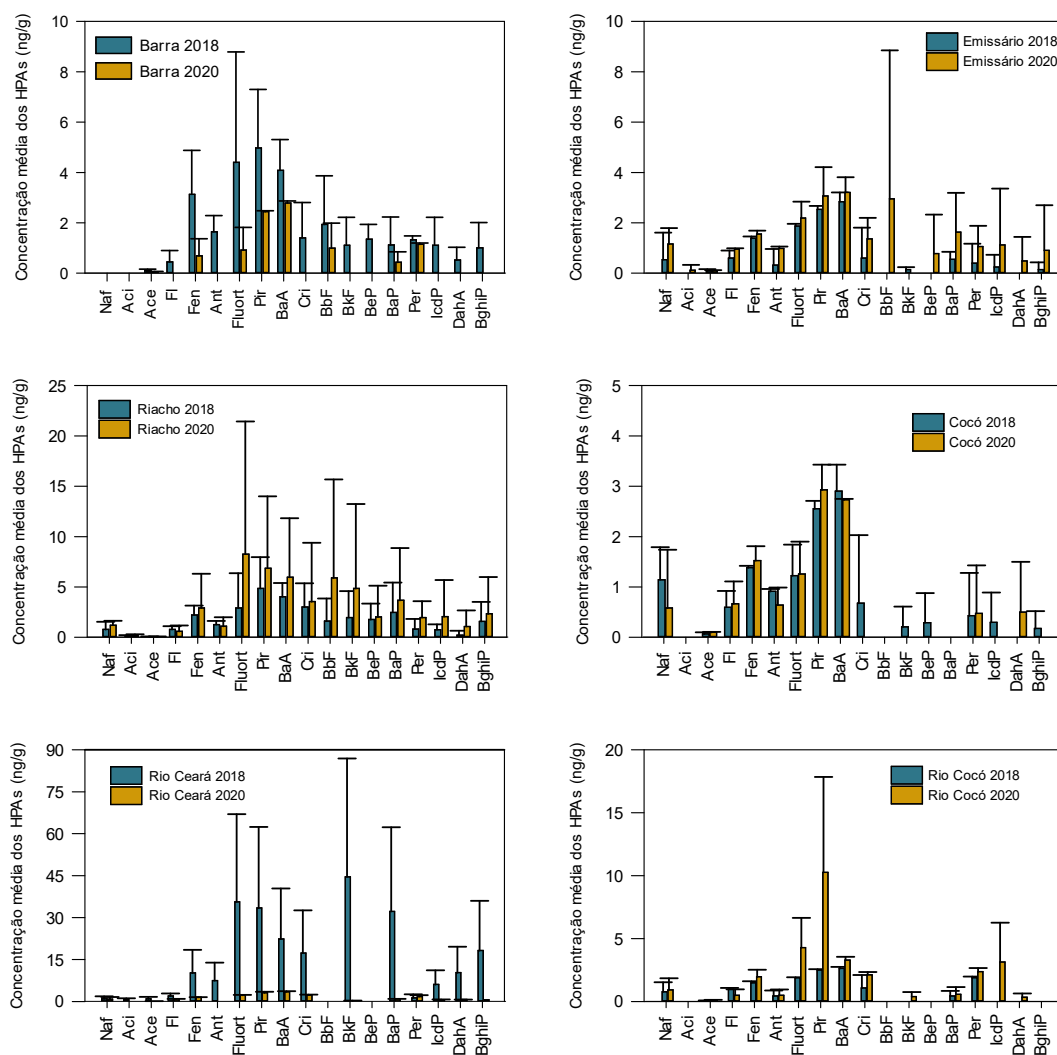
valores baixos para os Σ HPAs alquilados, com níveis menores do que os limites de detecção na maioria das amostras nos anos de 2007 e 2011 (Buruaem *et al.*, 2016; Moreira *et al.*, 2020).

Uma pesquisa conduzida na costa francesa em 1999 a 2000, área afetada pelo derramamento Erika, mostrou uma concentração mediana de HPAs parentais de 381 ng g⁻¹, a qual foi atribuída a contaminação crônica principalmente relacionada a fontes pontuais urbanas e industriais (TRONCZYNSKY *et al.*, 2004). Valores na faixa de 1 a 422 ng g⁻¹ foram encontrados em sedimentos superficiais na região subtidal da região costeira da Galicia (FRANCO *et al.*, 2006) e de 22 -47528 ng g⁻¹ na plataforma continental espanhola (VIÑAS *et al.*, 2010), ambos estudos após o derramamento de óleo Prestige em 2002.

Ao observarmos a composição dos HPAs totais em cada estação através do perfil de distribuição, podemos observar que a região do riacho Papicu-Maceió possui uma maior concentração média de todos os HPAs, o que pode ser atribuído pelas características locais de hidrodinâmica baixa e aporte de matéria orgânica pelo riacho (LIMA FILHO, 2019b) (Figura 22). Além disso, as concentrações médias mais elevadas no estuário do rio Ceará em 2018 refletiram nas concentrações médias mais elevadas na foz do Rio Ceará em 2018, como já foi discutido anteriormente.

Figura 22. Perfil de distribuição dos HPAs nos sedimentos superficial da plataforma costeira

de Fortaleza e no estuário do rio Ceará.



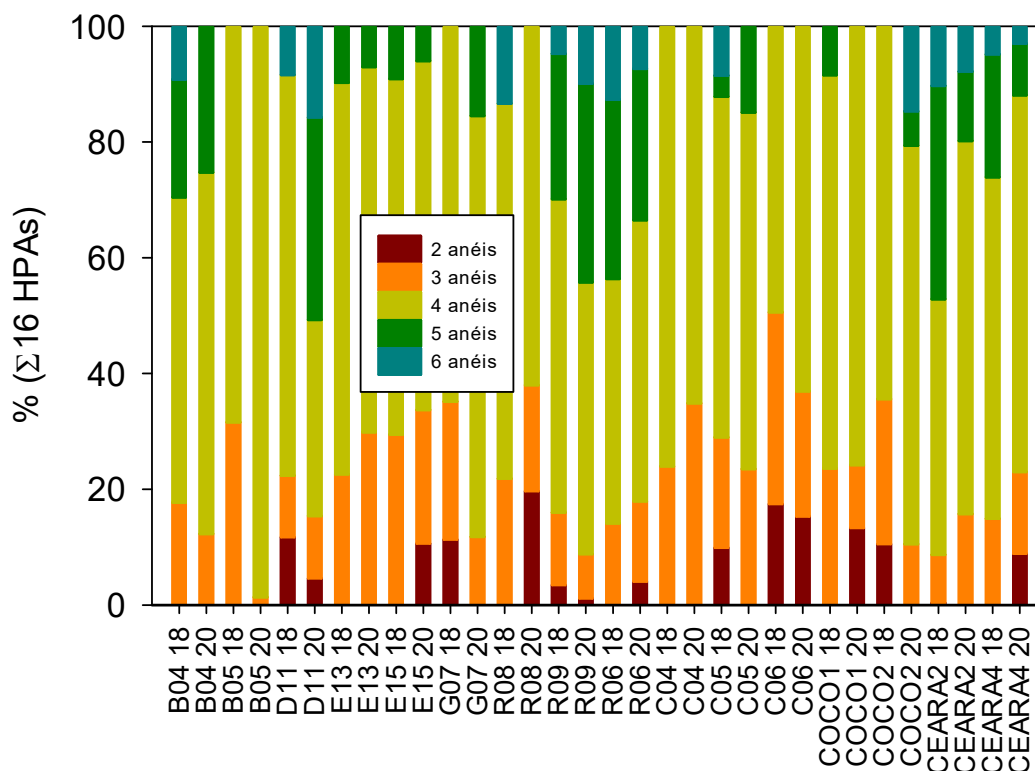
Fonte: Elaborado pela autora.

O padrão de composição dos compostos com 2 a 6 anéis encontrados nos sedimentos superficiais da região é mostrado na Figura 23. Os HPAs de 4 anéis foram os compostos mais abundantes nos sedimentos da plataforma e dos estuários, representando uma média de $60,3 \pm 9,5\%$ e $63,3 \pm 13,9\%$ dos $\Sigma 16\text{HPAs}$ em 2018 e 2020, respectivamente. Seguido pelos HPAs de 3 anéis, com uma média de $20,8 \pm 7,4\%$ e $16,3 \pm 8,5\%$ dos $\Sigma 16\text{HPAs}$ em 2018 e 2020, respectivamente.

Estatisticamente, pode-se afirmar que a percentagem de HPAs de 4 anéis é maior

nos sedimentos estuarinos desde 2018, enquanto as proporções dos HPAs de outros anéis permaneceram as mesmas. O padrão de composição dos HPAs não mostra variação na predominância do tamanho dos anéis ao longo da região da plataforma estudada, o que indica fontes similares para a área. Uma possível explicação é que a deposição atmosférica e a água da chuva podem ser as fontes de entrada de HPAs predominantes que regem os níveis de contaminação e a distribuição de HPAs nesse ecossistema aquático (LIM *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008), e os HPAs na atmosfera são geralmente bem distribuídos em uma região relativamente pequena devido a convecção advectiva atmosférica (WANG *et al.*, 2008). BaA, Pir e Fltr foram os compostos com maior predominância na plataforma, representando 21,9%, 21,2% e 12,1% dos HPAs em 2018 e 24,9%, 23,9% e 10% dos HPAs em 2020, respectivamente. Enquanto no estuário, os compostos com maior predominância foram Pir, BaA e Fltr correspondendo a 18,3%, 17,4% e 15,8% dos HPAs em 2018 e 24,3%, 18,4% e 13,8% dos HPAs em 2020, respectivamente. Estatisticamente, não houve diferenças entre as médias das concentrações de cada composto nos dois anos ($p>0,05$) tanto na plataforma quanto no estuário.

Figura 23. Distribuição relativa dos HPAs em grupos de 2, 3, 4, 5 e 6 anéis.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.3 Estimativa de fontes de hidrocarbonetos na zona costeira de Fortaleza

As razões diagnósticas ou índices diagnósticos são utilizados para avaliar as fontes de hidrocarbonetos no ambiente, por meio da “assinatura” dos compostos. Esses índices, necessitam de um olhar crítico devido a fatores que dificultam a interpretação dos resultados, como a coexistência de muitas formas de aporte, e os processos que antecedem a deposição nos sedimentos. Assim, informações preliminares como possíveis fontes no ambiente estudado e quais possíveis razões serão utilizadas devem ser consideradas.

3.3.3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

A estimativa de fontes dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada com base nas seguintes razões: $\sum n\text{-alc}/n\text{-C}_{16}$, IPC, RTA, BPM/APM, Prist/Fit, Prist/ $n\text{-C}_{17}$, Fit/ $n\text{-C}_{18}$, além da presença ou ausência de MCNR.

A razão da soma de $n\text{-alcanos}/n\text{-C}_{16}$ ($\sum n\text{-alc}/n\text{-C}_{16}$) pode ser utilizada como um índice que indica a poluição por óleo e valores dessa razão menores do que 30 nos sedimentos indicam poluição por petróleo bruto, enquanto valores maiores do que 50 sugerem sedimentos não poluídos com entrada relevante de alcanos de origem biogênica (COLOMBO *et al.*, 1989). Os valores calculados para essa razão nos sedimentos estudados em 2018 e 2020 variaram de 2,3 a 12,7 (média=4,8±3,0) e de 2,2 a 37,1 (média=12,0±11,8), respectivamente (Tabela 22). Com base nesse critério, os sedimentos superficiais em quase todas as estações apresentaram razões que indicam a possibilidade de poluição por petróleo.

Outra razão é índice preferencial de carbono (IPC) é um parâmetro que frequentemente vem sendo utilizado como um indicador da origem de $n\text{-alcanos}$ em sedimentos marinhos (e.g. BRAY AND EVANS, 1961; BOEHM AND REQUEJO, 1986; COLOMBO *et al.*, 1989). Ele baseia-se na observação de que a predominância de cadeias ímpares nos sedimentos recentes indica a origem biogênica dos $n\text{-alcanos}$, enquanto a não preferência entre cadeias ímpares ou pares de carbono sugere a presença de óleo (BRAY AND EVANS, 1961). Para ceras epicuticulares de plantas terrestres, valores típicos de IPC variam de 4 a 10 (TULLOCH, 1976); os $n\text{-alcanos}$ provenientes do petróleo ou de atividades antrópicas como emissões veiculares, combustão de combustíveis fósseis e de biomassa apresentam valores de

IPC próximos a 1 (SIMONEIT, 1984; SEKI *et al.*, 2006). Uma maior contribuição biogênica é representada por valores de IPC mais elevados (RIELEY *et al.*, 1991). Nesse trabalho, os *n*-alcanos dos sedimentos superficiais da plataforma interna e dos estuários apresentaram valores de IPC variando de 0,3 a 3,6 (média=1,3±0,8) em 2018 e de 0,4 a 4,6 (média=1,5±1,1) em 2020 (Tabela 22). A maioria das estações da plataforma interna de Fortaleza possui IPC ≈ 1 indicando a presença de fontes petrogênicas, como por exemplo as estações E13_18, R08_18, B05_20, D11_20, E13_20, E15_20, G07_20, C05_20. Por outro lado, uma pequena parte das estações apresentaram IPC mais alto com valores que sugerem uma maior contribuição terrestre, como a estação R06 que está sob a influência direta do Riacho Papicu Maceió e a estação B04 que recebe material terrígeno do estuário do Rio Ceará. A presença petrogênica nessas estações pode ter sido diluída pela entrada de material biogênico das fontes terrestres. No entanto, alguns valores observados de IPC são menores dos aqueles relacionados com entrada de material biogênico de plantas terrestres e maiores do que os relacionados com a entrada de petróleo, como observado nas estações Ceara4_20, R06_20, R09_18e20, C06_18 e Coco1_20. Esse resultado pode refletir a mistura das séries de *n*-alcanos de origem fóssil com aqueles *n*-alcanos de plantas superiores terrestre em diferentes proporções (GAO E CHEN, 2008).

Tabela 22. Dados característicos da fração alifática dos sedimentos superficiais da linha de costa de Fortaleza, Ceará

Estações	$\Sigma n\text{-alc}$ (2018)	RTA (2018)	IPC (2018)	$\Sigma n\text{-alc}/n\text{-C}_{16}$ (2018)	BPM/APM (2018)	Prist/ Fit (2018)	Prist/ <i>n</i> -C ₁₇ (2018)	Fit/ <i>n</i> -C ₁₈ (2018)	$\Sigma n\text{-alc}$ (2020)	RTA (2020)	IPC (2020)	$\Sigma n\text{-alc}/n\text{-C}_{16}$ (2020)	BPM/APM (2020)	Prist/ Fit (2020)	Prist/ <i>n</i> -C ₁₇ (2020)	Fit/ <i>n</i> -C ₁₈ (2020)
CEARA2	5.4	0.3	1.6	5.9	1.4	1.0	0.2	0.3	1.6	--	0.5	2.4	4.5	--	--	--
CEARA4	1.4	0.1	--	6.3	6.4	0.4	0.2	2.6	3.4	0.2	1.9	23.7	1.3	--	--	0.6
B04	3.3	--	1.3	2.8	7.8	--	--	1.5	2.6	0.1	4.6	27.2	4.8	--	0.1	--
B05	1.5	0.2	0.7	2.3	1.9	--	--	--	0.6	--	0.9	--	--	--	--	--
D11	1.9	0.3	0.3	5.4	0.5	0.3	1.2	--	1.4	0.2	1.0	--	1.4	--	--	--
E13	3.1	2.1	0.9	3.8	1.0	--	--	0.2	3.0	0.5	1.0	37.1	0.5	1.1	0.1	0.6
E15	4.1	--	1.3	2.7	1.1	--	--	--	2.0	0.4	0.9	7.1	1.6	0.8	0.6	0.2
R06	2.7	0.1	3.6	--	1.7	0.4	0.2	1.0	1.5	1.7	1.8	8.8	0.3	0.4	1.0	8.9
R08	2.3	1.0	1.1	3.1	1.3	--	--	--	0.4	--	--	3.0	3.0	--	--	--
R09	3.4	0.8	2.0	12.7	0.9	0.6	0.2	0.4	1.4	0.8	2.5	--	0.3	0.7	0.5	--
G07	1.3	--	1.3	2.6	1.8	--	--	--	3.4	0.3	0.8	4.5	1.9	0.6	0.2	0.3
C04	0.8	--	0.6	--	--	--	--	--	2.0	11.6	1.2	--	--	--	--	--
C05	1.8	--	0.6	--	0.1	--	--	--	1.3	0.7	0.9	5.9	1.1	--	--	0.2
C06	2.3	0.5	1.9	--	1.6	--	0.2	--	1.9	0.8	0.4	10.0	1.0	--	--	0.2
COCO1	3.1	0.2	0.6	3.4	2.3	--	0.6	--	2.3	1.8	2.3	2.2	3.0	--	--	--
COCO2	2.7	0.4	1.6	7.2	1.5	0.9	0.1	0.1	2.7	0.3	1.0	--	0.1	--	--	--

a Pri/ Fit: razão Pristano/Fitano (UNEP/IOC/IAEA, 1992).

b RTA: Razão terrigena/aquática ($n\text{-C}_{27}+n\text{-C}_{29}+n\text{-C}_{31}$) / ($n\text{-C}_{15}+n\text{-C}_{17}+n\text{-C}_{19}$) (Silliman *et al.*, 1998).

c $\Sigma n\text{-alcanos}/n\text{-C}_{16}$: $\Sigma(n\text{-C}_{15-35})/n\text{-C}_{16}$. (Gao e Chen, 2008)

d BPM/APM: $\Sigma n\text{-}C_{15-20}/\Sigma n\text{-}C_{21-35}$ (Gao and Chen, 2008)

e IPC: Índice Preferencial de Carbono, $IPC = 0.5[(C_{25}+C_{27}+C_{29} + C_{31}+C_{33}/C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}/C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]$ (Bray and Evans, 1961).

Fonte: Elaborado pela autora.

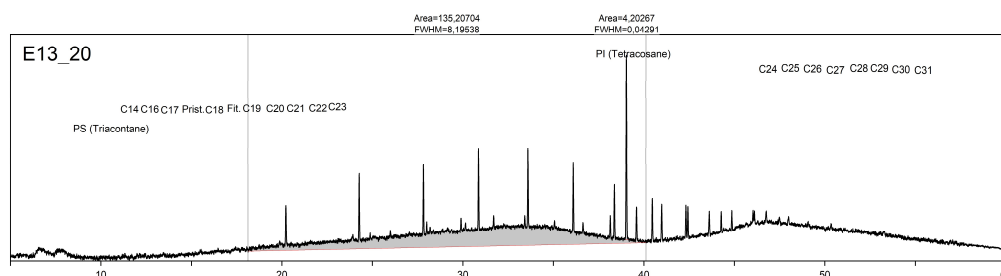
A razão terrígena/aquática estima a influência da matéria orgânica terrígena e aquática no sedimento (PETERS *et al.*, 2005). O índice é calculado por meio da divisão das concentrações do somatório dos *n*-alcanos de cadeia longa derivados de plantas terrestres (*n*- C_{27} , *n*- C_{29} e *n*- C_{31}) sobre os *n*-alcanos de cadeia curta derivados de algas (*n*- C_{15} , *n*- C_{17} e *n*- C_{19}). Resultados de $RTA > 1$ indicam fontes terrígenas e valores < 1 indicam fontes aquáticas. Nesse trabalho o RTA variou de 0,1 a 2,1 (média=0,6±0,6) em 2018 e de 0,1 a 11,6 (média=1,5±3,1) em 2020 nos sedimentos superficiais estudados. A grande maioria das amostras de sedimento indicou que a contribuição de matéria orgânica de origem autóctone aquática está prevalecendo sobre a contribuição terrestre, até mesmo nos próprios estuários.

Outros índices são empregados por pesquisadores para diferenciar as fontes de *n*-alcanos, a razão entre os *n*-alcanos de baixo peso molecular (BPM) e os de alto peso molecular (APM) é uma delas (GEARING *et al.*, 1976; MOLDOWAN *et al.*, 1985; SIMONEIT *et al.*, 1990). Os valores da razão BPM/APM menores do que 1 são comumente relacionados com *n*-alcanos produzidos por plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares (GAO E CHEN, 2008), enquanto valores próximos a 1 podem sugerir *n*-alcanos de origem petrogênica e valores > 2 frequentemente indicam a presença de óleo recente nos sedimentos (COMMENDATORE *et al.*, 2000). Alguns derivados do petróleo também podem apresentar BPM/APM bem menores do 1 (STOUT *et al.*, 2002; WANG E FINGAS, 2005). Nos sedimentos superficiais desse estudo, a razão BPM/APM variou de 0,1 a 7,8 (média=2,1±2,1) em 2018 e de 0,1 a 4,8 (média=1,8±1,5) em 2020 (Tabela 22). É interessante observar também que essas razões devem ser interpretadas com cautela, pois as concentrações encontradas para os *n*-alcanos são muito baixas. A maioria das estações na região do emissário submarino (E13, E15 e D11) e na desembocadura do rio Cocó (C04, C05 e C06) apresentaram valores da razão BPM/APM ~ 1 , indicando a presença de *n*-alcanos de origem petrogênica, o que está de acordo com a razão IPC calculada. No entanto, algumas estações apresentaram valores bem altos da razão BPM/APM como no estuário do rio Ceará (Ceara2_20 (4,5) e Ceará4_18 (6,4)) e na desembocadura do rio Ceará (B04) que apresentou os valores mais elevados observados nos dois períodos. No ponto B04 em 2018, as razões IPC e BPM/AMM são concordantes quanto a possível origem dos *n*-

alcanos como sendo petrogênica; porém em 2020, as razões são conflitantes, onde a razão IPC indica a entrada de material biogênico e a razão BPM/APM indica a entrada de petróleo, o que possivelmente sugere uma mistura de fontes de *n*-alcanos na estação. Outra explicação seria que a razão IPC indica uma maior contribuição de plantas superiores, o que é plausível devido à proximidade da influência do estuário do rio Ceará; enquanto a razão BPM/APM tem valores mais elevados devido a maior concentração do homólogo *n*-C₁₇ que, individualmente, é característico de fitoplâncton e não está relacionado com a presença de óleo recente. Por outro lado, a maior contribuição dos *n*-alcanos de cadeias carbônicas longas em relação as cadeias carbônicas curtas em algumas estações é bem visível, como nas estações R06_20, R09_20 e Coco2_20. Os valores de IPC nessas estações são mais altos e indicam a influência de *n*-alcanos originários das ceras epicuticulares das plantas terrestres superiores-

A presença de mistura complexa não resolvida (MCNR) é uma indicação de resíduos de petróleo intemperizados ou degradados bem estabelecida (VENKATESAN *et al.*, 1980; READMAN *et al.*, 2002). A MCNR é mais resistente a biodegradação do que os *n*-alcanos e, assim, tem maior tendência de permanecer e ser acumulada nos sedimentos (ABOUL-KASSIM AND SIMONEIT, 1995). Nos sedimentos superficiais da plataforma de Fortaleza, a baixa concentração ou ausência de mistura complexa não-resolvida (MCNR) nas amostras analisadas pode reforçar a alternativa da origem de fontes biogênicas para os *n*-alcanos. Nos cromatogramas das amostras estudadas, a MCNR foi detectada em apenas 5 amostras, como uma elevação entre o *n*-C₁₄ e o *n*-C₂₄ (Figura 24). As concentrações de MCNR nos sedimentos superficiais estudados variaram de 36,5 a 51,8 µg g⁻¹ (média=44,7±7,4).

Figura 24. MCNR encontrada na amostra E13_20, localizada próximo a um ponto de drenagem na orla de Fortaleza.



Fonte: Elaborado pela autora.

A detecção de um amplo número de hidrocarbonetos isoprenóides no petróleo e em carvões foi considerado uma grande descoberta para a geoquímica orgânica (WANG *et al.*, 2006). Em sedimentos não-contaminados, o isoprenóide fitano é praticamente ausente e concentrações elevadas de pristano podem ser derivadas do zooplâncton e alguns outros animais marinhos (BLUMER *et al.*, 1963; VOLKMAN *et al.*, 1992), o que resulta em uma razão de pristano/fitano (Pri/Fit) maior do que 1, comumente entre 3 e 5 (STEINHAUER AND BOEHM, 1992). Valores da razão Pri/Fit menores ou próximos a 1 indicam a contaminação por petróleo (BROMAN *et al.*, 1987; STEINHAUER AND BOEHM, 1992). Os compostos pristano e fitano não foram encontrados em metade das amostras, o que aponta para a baixa concentração desses isoprenóides nos sedimentos superficiais de Fortaleza. Nas amostras com valores quantificáveis para ambos, os valores obtidos para a razão Pri/Fit estão entre 0,3 e 1,0 (média=0,6±0,3) em 2018 e entre 0,4 e 1,1 (média=0,7±0,3) in 2020, sugerindo a contaminação por petróleo (Tabela 22).

Além dos isoprenóides serem usados como marcadores da poluição por petróleo, nas razões Pri/*n*-C₁₇ e Fit/*n*-C₁₈ eles são frequentemente usados para avaliar o grau de biodegradação do petróleo (COMMENDATORE AND ESTEVES, 2004). Os hidrocarbonetos isoprenóides (Pri e Fit) são mais resistentes a biodegradação em comparação aos seus homólogos alcanos (*n*-C₁₇ e *n*-C₁₈), o que resulta em valores das razões Pri/*n*-C₁₇ e Fit/*n*-C₁₈ muito maiores do que 1 quando os óleos estão em processo de biodegradação elevado (UNEP, 1992; HWANG *et al.*, 2002; GONZALEZ-VILA *et al.*, 2003). Dessa forma, a contaminação de petróleo em algumas amostras analisadas de Fortaleza pode ser considerada relativamente recente, porque ambas as razões estão próximas ou menores do 1. Nas estações Ceara4_18 e R06_20, a razão Fit/*n*-C₁₈ exibiu um valor maior do que 1, indicando a presença de óleo degradado.

Diferentes parâmetros, além da concentração absoluta, devem ser analisados para avaliar a provável origem de hidrocarbonetos (antrópicos ou biogênicos) devido à alta complexidade das amostras naturais. Além disso, a combinação de diferentes índices aplicados para a mesma amostra reforça essa avaliação. A fonte antropogênica pode vir do petróleo, mas também pode vir da matéria orgânica reciclada de origem diferente, como esgoto, matéria orgânica do solo carregada pelas chuvas ou efluentes de estações de tratamento. As fontes

biogênicas podem ser, por exemplo, algas, plâncton, animais marinhos, plantas ou bactérias vasculares terrestres.

3.3.3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

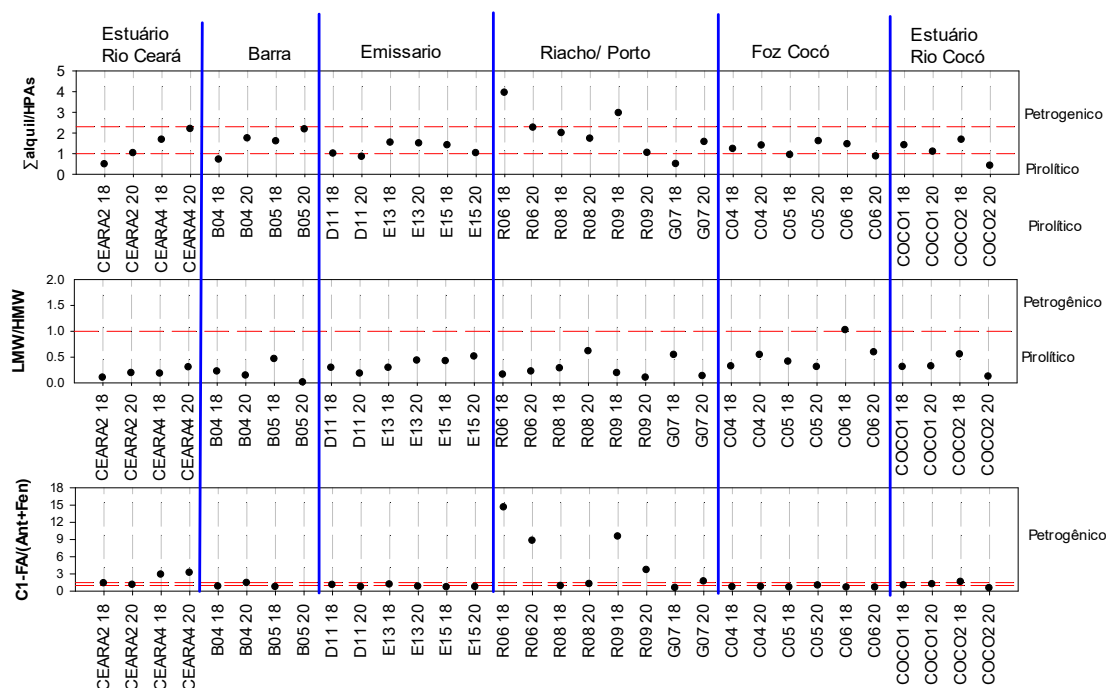
As razões diagnósticas que utilizam HPAs são baseadas na estabilidade termodinâmica relativa entre diferentes compostos de mesmo molecular e estimam a origem referente a fontes petrogênicas, pirolíticas ou diagenéticas (COLOMBO *et al.*, 1989). A estimativa da estabilidade termodinâmica relativa dos HPAs (ΔH_f) é obtida por meio de modelos cinéticos e matemáticos em função da diferença entre calores de formação entre os compostos (YUNKER *et al.*, 2002).

A estimativa de fontes predominantes de HPAs ao longo da plataforma continental interna de Fortaleza e nos estuários dos Rio Ceará e rio Cocó foi feita utilizando razões diagnósticas com as concentrações de pares de HPAs isômeros (YUNKER *et al.*, 2002; YUNKER *et al.*, 2014; GHETU *et al.*, 2021). Nesse estudo, as seguintes razões foram aplicadas Ant/(Fen+Ant), Fltr/(Fltr+Pir), C1-FA/(Ant+Fen), BaA/(BaA + Cri), IcdP/(IcdP +BghiP), Σ alquil/HPAs e BMM/AMM (Figura 25 e Figura 26).

Os sedimentos com matéria orgânica de origem predominantemente petrogênica são dominados por HPAs de baixo peso molecular (BMM), enquanto os de alto peso molecular (AMM) são predominantes em amostras de origem pirolítica (WANG *et al.*, 1999). Os HPAs de baixo peso molecular, isto é, os HPAs formados por 2 - 3 anéis benzênicos, contribuíram, em média, com 24,8% e 21,1% dos HPAs nos anos de 2018 e 2020, respectivamente. Já os HPAs de alto peso molecular, ou seja, os HPAs formados por 4 a 6 anéis benzênicos contribuíram, em média, com 75,2 e 78,9 % dos HPAs nos anos de 2018 e 2020, respectivamente. A razão BMM/AMM indicou que a maioria das estações estava contaminada por fontes pirolíticas nas duas campanhas, exceto a C06_18 (Figura 25). Ao levarmos em conta os HPAs alquilados nas razões C1-FA/(Ant+Fen) e Σ alquil/HPAs, a maioria das estações é classificada como recebendo aporte de HPAs oriundos de atividades de combustão (pirolítica) ou recebendo fontes mistas, ou seja, tanto de fontes petrogênicas quanto pirolíticas (Figura 25).

Figura 25. Razões diagnósticas de HPAs usadas para caracterizar as fontes de matéria orgânica

sedimentar.



Fonte: Elaborado pela autora.

Por outro lado, ao analisarmos os gráficos *cross-plot* das razões $Ant/(Fen+Ant)$, $Fltr/(Fltr+Pir)$, $BaA/(BaA + Cri)$ e $IcdP/(IcdP + BghiP)$ (Figura 26) podemos diferenciar as fontes de combustão quanto a queima de combustíveis fósseis ou de biomassa, ou até mesmo entre fontes de combustão e fontes petrogênicas. De acordo com Ghetu *et al.* (2021), as razões baseadas em HPAs de baixo peso molecular e em HPAs de 4 anéis se mostraram mais eficazes como indicadoras de fontes de HPAs.

De acordo com a interpretação dos gráficos *cross-plot* entre as razões $Ant/(Fen+Ant)$ e $Fltr/(Fltr+Pir)$, $BaA/(BaA + Cri)$ e $Fltr/(Fltr+Pir)$ e $IcdP/(IcdP + BghiP)$ e $Fltr/(Fltr+Pir)$, as fontes predominantes de HPAs são pirolíticas tanto no ano de 2018 quanto no ano de 2020. Os valores dessas razões demonstram que os sedimentos contêm uma significativa proporção de HPAs derivados de processos de combustão, o que pode ser atribuído a entrada de escoamento superficial de área urbanas e industriais (STOUT *et al.*, 2004, VIÑAS *et al.*, 2010). Esses resultados estão em acordo com as atividades desenvolvidas no centro urbano nas proximidades da plataforma e dos estuários, apresentando uma mistura de possíveis fontes às estações,

indicando majoritariamente fontes pirogênicas relacionadas principalmente ao processo de combustão de combustíveis fósseis derivada da atividade veicular (DE SANTIAGO, 2020) e produção de energia para atividades econômicas urbanas (CAVALCANTE, 2008). Segundo Cavalcante e colaboradores (2017), os HPAs de baixo peso molecular (2 e 3 anéis) não foram encontrados no material particulado suspenso analisado na cidade de Fortaleza, o que é esperado uma vez que a maior volatilidade desses compostos favorece a partição com a fase gasosa na atmosfera (TASDEMIR AND ESEN, 2006). Além disso, os veículos leves foram apontados como a maior fonte de emissão de HPAs na região metropolitana de Fortaleza, seguido pelas emissões industriais (produção de asfalto e aço), queima de biomassa (carvão e madeira) e pavimento asfáltico (CAVALCANTE *et al.*, 2017). A predominância de HPAs de alto peso molecular (4 a 6 anéis) pode também estar relacionada ao escoamento urbano (WANG *et al.*, 1999; GARCIA *et al.*, 2019). Por outro lado, os HPAs petrogênicos podem estar relacionados a vazamentos de óleo de embarcações náuticas e drenagem urbana.

A presença do óleo derramado em 2019 sobre a assinatura da poluição de *background* nesses sedimentos não foi detectada, apesar da dispersão dele na região. Essa falta de evidência também foi observada na costa Galícia e costa espanhola após o derramamento Prestige (FRANCO *et al.*, 2006 e VIÑAS *et al.*, 2010) e na costa francesa após o acidente Erika (TRONCZYNSKY *et al.*, 2004) e foi considerado como uma característica comum do derramamento de óleos pesados, os quais além de olear as linhas de costa e os sedimentos entremarés, podem submergir longe da costa levando a uma contaminação desigual mais difícil de verificar por uma amostragem aleatória.

Não houve uma variação de fontes de HPAs para os sedimentos superficiais entre os dois anos de amostragem como era de se esperar após o derramamento de 2019. Dessa forma, a poluição crônica advinda da cidade teve uma contribuição maior para a contaminação dos sedimentos superficiais da plataforma de Fortaleza do que o desastre ambiental do derramamento de óleo em 2019 até o momento.

Figura 26. Gráfico de dispersão para as razões de hidrocarbonetos aromáticos nos sedimentos

3.3.4 Avaliação do risco ecológico dos sedimentos

A avaliação de risco ecológico dos sedimentos superficiais aos organismos aquáticos foi conduzida de acordo com a abordagem proposta (*screening*) por Macdonald *et al.* (1992). Comparando as concentrações de HPAs individuais e do somatório de HPAs com o nível limiar de efeito (TEL) proposto por Macdonald *et al.* (1992), nenhuma estação excedeu os níveis de TEL tanto para as concentrações individuais quanto para o $\sum 16\text{HPAs}$ nos dois anos de amostragem (Tabela 23).

Tabela 23. Valores para PEL (nível provável de efeito) e TEL (nível limiar de efeito) para os HPAs (ng g^{-1} , peso seco) em sedimentos marinhos e estuarinos, segundo o CCME (1999).

HPAs	TEL	PEL	Conc _{max} (2020)	Conc _{max} (2018)	Moreira <i>et al.</i> , 2021
Naf	34,6	391	1,8	1,8	-
2-MNaf	20,2	201	0,3	0,5	-
Aci	5,87	128	0,3	1,1	-
Ace	6,71	88,9	0,1	1,7	-
Fl	21,2	144	1,2	2,9	-
Fen	86,7	544	7,5	18,4	-
Ant	46,9	245	2,2	13,9	-
Fltr	113	1494	26,4	67,0	-
Pir	153	1398	17,8	62,4	-
BaA	74,8	693	14,4	40,4	-
Cri	108	846	11,7	32,6	-
BaP	88,8	763	11,0	62,3	-
DahA	6,22	135	3,2	19,6	-
$\sum 16\text{HPAs}$	1684	16770	147,3	458,1	925,66 (nível 1 - TEL) e 1957,02 (nível 2 - PEL)

Fonte: Elaborado pela autora.

Da mesma forma, ao comparar o $\sum 16\text{HPAs}$ com os valores de referência de qualidade do sedimento regionais (MOREIRA *et al.*, 2021), não foi observada nenhuma indicação de efeito tóxico causado pelos HPAs tanto em 2018 quanto em 2020. A legislação brasileira também estabelece diretrizes para os sedimentos dragados sob jurisdição nacional (CONAMA, 2012). De acordo com esse critério, os sedimentos também são classificados com baixa ou nenhuma toxicidade.

De acordo com Moreira *et al.* (2021), os valores para os quocientes das diretrizes da qualidade do sedimento (qDQS) entre 0,1 e 0,25 representam moderada contaminação, podendo produzir toxicidade. Os valores de qDQS nos sedimentos amostrados variaram de 0 a 0,27 (média=0,03±0,06) em 2018 e de 0 a 0,09 (média=0,01±0,02) em 2020 (Tabela 24) e somente

uma estação (CEARA2_18) foi classificada com contaminação moderada, enquanto as outras estações foram classificadas com contaminação mínima, com baixa ou sem toxicidade.

Tabela 24. Risco ambiental dos sedimentos com relação aos HPAs pelos parâmetros de qualidade do sedimento e pela potência de equivalência tóxica ao BaP

Estações	qDQS ^a	EPT BaP ^b
B04 18	0.03	4.67
B04 20	0.01	1.34
B05 18	0.00	0.31
B05 20	0.00	0.32
D11 18	0.01	0.43
D11 20	0.02	6.29
E13 18	0.01	1.11
E13 20	0.01	1.07
E15 18	0.01	1.15
E15 20	0.01	1.28
G07 18	0.01	0.33
G07 20	0.00	1.45
R08 18	0.01	0.38
R08 20	0.00	0.28
R09 18	0.03	5.30
R09 20	0.09	20.08
R06 18	0.02	8.28
R06 20	0.02	4.86
C04 18	0.01	0.30
C04 20	0.01	0.30
C05 18	0.01	0.53
C05 20	0.01	1.80
C06 18	0.01	0.29
C06 20	0.01	0.30
COCO1 18	0.01	1.11
COCO1 20	0.01	0.38
COCO2 18	0.01	0.30
COCO2 20	0.03	2.82
CEARA2 18	0.27	96.11
CEARA2 20	0.01	2.13
CEARA4 18	0.02	3.90
CEARA4 20	0.01	1.94

^aQuociente das Diretrizes da Qualidade do Sedimento(qDQS): concentrações medidas em cada amostra foram divididas pela concentração de efeito provável (Nível 2=1957 ng g⁻¹; Moreira *et al.*, 2021)

^bEquivalente da Potência Total de Benzo(a)Pireno (EPT BaP): produto de cada concentração dos HPAs parentais potencialmente carcinogênicos na amostra pelos fatores equivalentes de potência do BaP (CCME, 2010).

Fonte: Elaborado pela autora.

É importante notar que a comparação das concentrações observadas nos sedimentos estudados com diretrizes específicas locais oferecem indicadores mais eficazes e precisos da presença ou da ausência de efeitos tóxicos do que diretrizes baseadas em base de dados internacionais (LONG, INGERSOLL E MACDONALD, 2006). Dessa forma, a avaliação do risco ecológico baseado nas diretrizes de qualidade (qDQS) mostrou que não é esperado que as concentrações causem efeitos tóxicos sobre a biota.

O Equivalente da Potência Total de Benzo(a)Pireno (EPT BaP) calculado para os sedimentos da plataforma de Fortaleza variou de 0,29 a 36,11 ng g⁻¹ (média= 7,78±23,67) em 2018 e de 0,28 a 20,08 ng g⁻¹ (média= 2,91±4,88) em 2020 (Tabela 24). De acordo com os padrões de qualidade do solo canadenses para a proteção da saúde humana, os valores do EPT BaP até 600 ng g⁻¹ são considerados seguros (CCME, 2010). Todas as estações na plataforma de Fortaleza e nos estuários apresentaram valores de EPT BaP menores do que o limite estabelecido canadense.

Ao comparar os valores de EPT com outras localidades, é necessário ter atenção se os fatores de equivalência de toxicidade (FET) diferem. Alguns estudos usam valores dos FET para o Cri e o BbF como 0,001 e 0,01 (EPA, 1993), enquanto outros estudos empregam os valores 0,01 e 0,1 (NISBET; LAGOY, 1992). O risco de contaminação por HPAs para a saúde humana na zona costeira de Fortaleza por meio de contato com os sedimentos superficiais é menor do que outros ambientes costeiros brasileiros, como a Baía de Todos os Santos (Bahia) que obteve valores variando de 0 a 104 EPT ng g⁻¹ (DE ALMEIDA *et al.*, 2018) e oito portos no sudeste do Brasil com EPT variando de ~10 a 330 ng g⁻¹ (PINHEIRO; MASSONE; CARREIRA, 2017). Os valores mostrados nesse estudo também são similares a outros locais como a península de Shandong, no mar Amarelo, China (com EPT variando de 30,2 a 35,9 ng g⁻¹ (LI *et al.*, 2014)). Em geral, o risco potencial de exposição ambiental aos HPAs calculado para as amostras de sedimento superficial na costa de Fortaleza comparados com outros locais são baixos para a saúde humana.

3.4 Conclusão

Este capítulo investigou as fontes e a composição dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e a estimativa de risco para a saúde humana e para a biota dos HPAs nos sedimentos superficiais na zona costeira de Fortaleza, incluindo os dois estuários do Rio Cocó e Ceará.

A concentração total de *n*-alcanos ($\sum n\text{-alc}$), considerando pristano e fitano, variou de 0,8 a 5,4 µg g⁻¹ (média=2,6±1,2) em 2018 e de 0,4 a 3,4 µg g⁻¹ (média=2,0±0,9) em 2020. As concentrações de MCNR nos sedimentos superficiais estudados variaram de 36,5 a 51,8 µg g⁻¹. Os perfis dos cromatogramas da fração de alifáticos não indicam a presença de óleo na maioria das amostras da plataforma de 2020, tanto pelo padrão de distribuição dos *n*-alcanos quanto pela ausência de MCNR na maioria das estações. Os *n*-alcanos da plataforma interna de Fortaleza

são de origem prioritariamente autóctone aquática, com algumas estações com indícios de fontes mistas.

A concentração total dos 16 HPAs prioritários pela USEPA ($\Sigma 16\text{HPAs}$) variou de $8,0 \text{ ng g}^{-1}$ a $458,1 \text{ ng g}^{-1}$ no ano de 2018 e de $5,3$ a $147,3 \text{ ng g}^{-1}$ no ano de 2020. As maiores concentrações dos $\Sigma 16\text{HPAs}$ foram observadas próximo a uma saída de esgoto da CAGECE, no estuário do rio Ceará, e próximo ao píer do porto do Mucuripe em 2018 e 2020, respectivamente. Os sedimentos superficiais da plataforma continental interna e no estuário do Rio Cocó podem ser classificados como levemente poluídos e do estuário do Rio Ceará como moderadamente poluídos.

Os HPAs de 4 anéis foram os compostos mais abundantes nos sedimentos da plataforma e dos estuários, representando uma média de $60,3 \pm 9,5\%$ e $63,3 \pm 13,9\%$ dos $\Sigma 16\text{HPAs}$ em 2018 e 2020, respectivamente. Além disso, as razões diagnósticas indicaram que as fontes predominantes de HPAs são pirolíticas tanto no ano de 2018 quanto no ano de 2020 e que não ocorreu uma mudança na origem dos HPAs para sedimento na coleta de 2020, como era de se esperar após o derramamento de 2019. A poluição crônica advinda da cidade teve uma contribuição maior para a contaminação dos sedimentos do que o desastre ambiental de 2019 até o momento.

A avaliação do risco ecológico baseado no índice de qualidade (qDQS) mostrou que o risco associado com a contaminação de HPAs foi baixa nos sedimentos da plataforma interna de Fortaleza e no rio Cocó. No estuário do Rio Ceará, o risco associado aos sedimentos foi moderado, o que pode ter sido afetado pelo sistema sanitário precário no entorno do estuário. Em geral, o risco potencial de exposição ambiental aos HPAs calculado com base nas potências relativas ao BaP para as amostras de sedimento superficial na costa de Fortaleza é baixo para a saúde humana.

3.5 Material Suplementar

Tabela Suplementar 1. Concentrações individuais em ng g^{-1} dos HPAs parentais e alquilados e razões diagnósticas usadas para a estimativa de fonte

[illegible]

BaP	2.23	0.85	<LD	<LD	<LD	3.19	0.78	0.77	0.85	0.94	5.92	2.55	<LD	<LD	3.98	10.97	<LD	1.13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.84	<LD	<LD	1.14	62.27	0.95	2.12	0.91
Per	1.48	1.20	1.17	1.09	<LD	1.88	<LD	<LD	1.17	1.27	<LD	1.84	1.29	<LD	<LD	4.18	2.01	1.83	<LD	1.43	1.28	<LD	<LD	<LD	1.75	2.05	1.98	2.66	<LD	1.15	2.59	2.24
IcdP	2.22	<LD	<LD	<LD	0.73	3.36	<LD	<LD	<LD	<LD	1.45	0.92	0.78	<LD	0.79	7.29	<LD	<LD	<LD	<LD	0.89	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6.26	11.13	0.74	0.86	<LD
DahA	1.03	<LD	<LD	<LD	<LD	1.44	<LD	<LD	<LD	<LD	0.88	1.11	<LD	<LD	<LD	3.20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.64	19.60	0.67	1.01	0.68
BghiP	2.01	<LD	<LD	<LD	0.43	2.70	<LD	<LD	<LD	<LD	4.25	1.96	0.71	<LD	1.31	7.33	<LD	<LD	<LD	<LD	0.52	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	36.00	0.53	0.35	0.53
<i>Razões diagnósticas</i>																																
Σ16HPAs	45.92	11.22	8.04	5.34	13.73	38.54	10.39	11.00	11.37	15.67	44.93	39.20	11.17	7.89	44.24	147.34	13.72	7.31	9.51	11.34	16.56	10.04	10.28	11.37	9.91	13.82	14.50	42.69	458.11	16.30	25.20	17.75
Σalquil HPAs	24.85	15.64	19.60	14.04	15.29	18.76	12.84	17.46	15.40	18.17	106.51	63.23	21.69	16.02	99.26	91.01	7.13	13.11	13.37	16.58	13.55	18.12	14.43	12.87	13.43	18.75	27.05	17.42	121.87	14.89	32.66	38.69
Σ2-3 ancis HPAs	8.13	1.38	2.54	0.07	3.07	5.93	2.35	3.28	3.35	5.28	6.33	7.03	2.44	3.00	7.07	12.97	4.82	0.86	2.28	3.95	4.80	2.36	5.20	4.20	2.34	3.34	5.16	4.50	39.83	2.56	3.76	4.08
Σ4-6 ancis HPAs	37.79	9.84	5.50	5.27	10.66	32.60	8.04	7.72	8.02	10.39	38.59	32.17	8.73	4.89	37.18	134.37	8.89	6.45	7.23	7.39	11.76	7.68	5.08	7.17	7.58	10.48	9.34	38.19	418.28	13.74	21.44	13.67
Σ42HPAs	74.19	28.06	29.56	20.47	29.02	61.52	23.23	28.46	27.94	35.11	155.08	106.06	35.05	23.91	146.02	248.78	22.86	22.26	22.88	29.34	32.28	28.16	24.71	24.24	25.09	34.62	43.53	62.78	579.98	32.35	60.45	58.67
Ant/(Ant+Fen)	0.32	-	0.42	-	-	0.38	-	0.38	0.42	0.40	0.32	0.32	0.38	-	0.37	0.23	0.40	1.00	0.39	0.34	0.40	-	0.40	0.41	-	-	0.35	0.27	0.43	-	0.35	-
C1-FA/(Ant+Fen)	0.81	1.41	0.72	-	1.06	0.71	1.16	0.79	0.68	0.71	14.57	8.76	0.87	1.23	9.51	3.67	0.57	1.67	0.69	0.75	0.66	0.98	0.64	0.63	0.99	1.19	1.59	0.52	1.35	1.08	2.86	3.18
Fitr/(Fitr+Pir)	0.55	0.42	-	-	0.44	0.40	0.43	0.43	0.41	0.43	-	0.53	0.43	-	0.58	0.61	0.43	-	0.40	0.41	0.43	-	-	0.42	0.43	0.42	0.43	0.27	0.52	0.44	0.49	0.40
BaA/(BaA+Cri)	0.65	1.00	1.00	1.00	0.64	0.63	1.00	1.00	1.00	0.62	0.54	0.62	1.00	1.00	0.47	0.55	0.63	1.00	1.00	1.00	0.63	1.00	1.00	1.00	1.00	0.60	0.57	0.61	0.55	0.63	0.68	0.57
Σalquil/HPAs	0.71	1.74	1.59	2.17	1.00	0.84	1.53	1.49	1.40	1.02	3.94	2.25	1.99	1.72	2.96	1.03	0.49	1.56	1.22	1.39	0.93	1.60	1.45	0.86	1.40	1.09	1.67	0.41	0.48	1.02	1.67	2.19
LMW/HMW	0.22	0.14	0.46	0.01	0.29	0.18	0.29	0.43	0.42	0.51	0.16	0.22	0.28	0.61	0.19	0.10	0.54	0.13	0.32	0.54	0.41	0.31	1.02	0.59	0.31	0.32	0.55	0.12	0.10	0.19	0.18	0.30

3.6 Referências

- AGUIRRE-RUBÍ, J. R.; LUNA-ACOSTA, A.; ETXEBARRÍA, N.; SOTO, M.; ESPINOZA, F.; AHRENS, M. J.; MARIGÓMEZ, I. Chemical contamination assessment in mangrove-lined Caribbean coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae* as biomonitor species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13396–13415, 1 maio 2022.
- ALLEN, G.R. **FAO species catalogue: Vol. 6. Snappers of the world: An annotated and illustrated catalogue of Lutjanid species known to date**. v. 6, 1985.
- ALLEN, G.R., 1985. Snappers of the world. An annotated and illustrated catalogue of lutjanid species known to date. **FAO Species Catalogue**, Vol. 6. FAO Fish. Synop. 125, pp. 1–208.
- ALMEIDA, Z. da S. de; SILVA, C.M.L. da; CAVALCANTE, A. do N.; PAZ, A.C.; SANTOS, N.B.; GONÇALVES, F.S. 2007 Growth and first sexual maturation size of *Scomberomorus brasiliensis* (OSTEICHTHYES; SCOMBRIDAE - Collette Russo & Zavalla-Camin, 1978) on the Maranhão coast west - Brazil. **Boletim Técnico-Científico do CEPENE**, 15(2): 87-97.
- ALMEIDA, Z. da S. de; SILVA, C.M.L. da; CAVALCANTE, A. do N.; PAZ, A.C.; SANTOS, N.B.; GONÇALVES, F.S. Growth and first sexual maturation size of *Scomberomorus brasiliensis* (OSTEICHTHYES; SCOMBRIDAE-Collette Russo & Zavalla-Camin, 1978) on the Maranhão coast west-Brazil. **Boletim do Laboratório de Hidrologia**, v. 22, n. 1, p. 39-44, 2009.
- ANASTASSIADES, Michelangelo; LEHOTAY, Steven J; IFAJNBAHER, Darinka; SCHENCK, Frank J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 86, n. 2, p. 412-431, 1 mar. 2003. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.
- ANDRADE, M. V. F.; SANTOS, F. R.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, n. July, p. 703–710, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.027>>.
- ANGIONI, ALBERTO; GARAU, VINCENZO L.; REAL, ANA AGUILERA DEL; MELIS, MARINELLA; MINELLI, ELIZABETH V.; TUBEROSO, CARLO; CABRAS, PAOLO. GC-ITMS Determination and Degradation of Captan during Winemaking. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 51, n. 23, p. 6761-6766, 3 out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0342876>.
- ANVISA. **Nota técnica nº 27/2019 -Riscos à saúde humana decorrentes do consumo de pescados oriundos das praias contaminadas por óleo cru na região Nordeste do Brasil**. [s.l.: s.n.].
- ARAÚJO, A. S. de; CHELLAPPA, S. Estratégia reprodutiva do peixe voador, *Hirundichthys affinis* Günther (Osteichthyes, Exocoetidae). **Revista Brasileira de zoologia**, v. 19, p. 691-702, 2002.
- ATTRILL, M. J.; STAFFORD, R.; ROWDEN, A. A. Latitudinal diversity patterns in estuarine

tidal flats: indications of a global cline. **Ecography**, v. 24, n. 3, p. 318-324, 2001.

BARBOSA, L. G.; ALVES, M. A. S.; GRELLE, C. E. V. Actions against sustainability: Dismantling of the environmental policies in Brazil. **Land Use Policy**, v. 104, n. March, p. 105384, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2021.105384>>.

BASU, N.; SCHEUHAMMER, A. M.; BURSIA, S. J.; ELLIOTT, J.; ROUVINEN-WATT, K.; CHAN, H. M. Mink as a sentinel species in environmental health. **Environmental Research**, v. 103, n. 1, p. 130–144, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77-90, 1998

BEEBY, A. What do sentinels stand for? **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 285–298, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.

BEIRÃO, L. H., TEIXEIRA, E., MEINERT, E. M., & SANTO, M. L. P. E. Processamento e industrialização de moluscos. In: **SEMINARIO E WORKSHOP: TECNOLOGIA PARA APROVEITAMENTO INTEGRADO DO PESCADO**, Campinas. *Anais*. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, p. 38-84, 2000.

BEIRAO, L.H. *et al.* Processamento e industrialização de moluscos. In: SEMINARIO E WORKSHOP: TECNOLOGIA PARA APROVEITAMENTO INTEGRADO DO PESCADO, 2000, Campinas. *Anais*. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, 2000.p. 38-84.

BILTON, D. T.; PAULA, J.; BISHOP, J. D. D. Dispersal, genetic differentiation and speciation in estuarine organisms. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 6, p. 937-952, 2002.

BOEHM, P. D.; REQUEJO, A. G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 23, n. 1, p. 29–58, 1986.

BORTONE, S. A.; WILLIAMS, J. L. **Species Profiles: Life Histories and Environmental Requirements of Coastal Fishes and Invertebrates (South Florida): Gray, Lane, Mutton and Yellowtail Snappers**. UNIVERSITY OF WEST FLORIDA PENSACOLA DEPT OF BIOLOGY, 1986.

BRASIL, Resolução CONAMA N° 454, DE 1° DE NOVEMBRO DE 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, Brasil.

BRASIL. Instrução Normativa no. 5, de 21 de maio de 2004. 2004. Estabelece a lista das espécies ameaçadas de extinção e espécies sobreexplotadas ou ameaçadas de sobreexploração, p. 136-142. In **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, n. 102. Brasília, DF, Brasil.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2–15, 1961.

BURTON, M. L. Age, growth and mortality of mutton snapper, *Lutjanus analis*, from the east coast of Florida, with a brief discussion of management implications. **Fisheries Research**, v. 59, n. 1–2, p. 31–41, 2002.

BUTLER, M.; COCKROFT, A.; MCDIARMID, A.; WAHLE, R. Panulirus Argus, Caribbean Spiny Lobster. **The IUCN Red List of Threatened Species 2011: e. T169976A6697254**, 2013.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. **Boletim Técnico** 106, p. 94, 2009.

CARDOSO. Dissertação de Mestrado Dissertação de Mestrado. p. 1–108, 2016.

CARR, Brigid E. **Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Snapper (Family Lutjanidae) from Cuba and the Wider Gulf of Mexico**. University of South Florida, 2020.

CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. 2007. 2007.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M. de; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. TÉCNICAS DE EXTRAÇÕES E PROCEDIMENTOS DE CLEAN-UP PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM SEDIMENTOS DA COSTA DO CEARÁ. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M.; ROCHA, C. A.; DE SANTIAGO, Í. S.; DA SILVA, T. F. A.; CATTONY, C. M.; SILVA, M. V. C.; SILVA, I. B.; THIERS, P. R. L. Influence of urbanization on air quality based on the occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a tropical semiarid area (Fortaleza-CE, Brazil). **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 10, n. 4, p. 437–445, 2017.

CCME, 2010. Canadian Soil Quality Guidelines: Carcinogenic and Other PAHs (Environmental and Human Health Effects). **Scientific Criteria Document** (revised)., Canadian Council of Ministers of the Environment.

CLARO R. Changes in fish assemblage structure by the effects of intense fisheries activities. **Tropical Ecology**. v. 32 p. 36–46, 1991.

CIAIS, P. *et al.* Current systematic carbon-cycle observations and the need for implementing a policy-relevant carbon observing system. **Biogeosciences**, [s.l.], v. 11, n. 13, p.3547-3602, 3 jul. 2014. Copernicus GmbH. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-11-3547-2014>.

COLLETTE, B. B.; RUSSO, J.L. An introduction to the Spanish mackerels, genus *Scomberomorus*. In: **Proceedings of Colloquium on the Spanish and King Mackerel Resources of the Gulf of Mexico**, p. 3-16, 1979.

COLLETTE, BRUCE B.; RUSSO, JOSEPH L.; ZAVALA-CAMIN, LUIS ALBERTO. *Scomberomorus brasiliensis*, a new species of Spanish mackerel from the western Atlantic. **Fishery Bulletin**, v. 76, n. 1, p. 273-280, 1978.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALLI, M.; CATOGGLO, J. A. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888–894, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 9–10, p. 910–918, 2004.

COSTA, B. G.; LACERDA, L. D. **Concentração de mercúrio total em Cavala, *Scomberomorus cavalla*, e Serra, *Scomberomorus brasiliensis*, comercializadas nas bancas de pescado do Mucuripe, Fortaleza, Ceará.** 2009.

COSTA, R. S. da; ALMEIDA, H.T. de. Notas sobre a pesca da cavala e da serra no Ceará: Dados de 1971 a 1973. **Arquivo de Ciências do Mar.** v. 14, n. 2 -, p. 115-122, 1974.

CRUZ, R.; SILVA, K. C. A.; CINTRA, I. H. A. Assessment of wild spiny lobster stocks on the Brazilian continental shelf. **Crustaceana**, v. 86, n. 3, p. 336-356. 2013a.

CÂMARA, Samuel Façanha; PINTO, Francisco Roberto; SILVA, Felipe Roberto da; SOARES, Marcelo de Oliveira; PAULA, Thiago Matheus de. Socioeconomic vulnerability of communities on the Brazilian coast to the largest oil spill (2019–2020) in tropical oceans. **Ocean & Coastal Management**, [S.L.], v. 202, p. 105506, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2020.105506>.

OLIVEIRA, Olívia M.C. de; QUEIROZ, Antônio F. de S.; CERQUEIRA, José R.; SOARES, Sarah A.R.; GARCIA, Karina S.; PAVANI FILHO, Aristides; ROSA, Maria de L. da S.; SUZART, Caroline M.; PINHEIRO, Liliane de L.; MOREIRA, Ícaro T.A.. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 160, p. 111597, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111597>.

REDDY, Christopher M.; NELSON, Robert K.; HANKE, Ulrich M.; CUI, Xingqian; SUMMONS, Roger E.; VALENTINE, David L.; RODGERS, Ryan P.; CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; NILES, Sydney F.; TEIXEIRA, Carlos E.P.. Synergy of Analytical Approaches Enables a Robust Assessment of the Brazil Mystery Oil Spill. **Energy & Fuels**, [S.L.], p. XXX-XXX, 21 jul. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00656>.

SOARES, Marcelo Oliveira; TEIXEIRA, Carlos Eduardo Peres; BEZERRA, Luis Ernesto Arruda; RABELO, Emanuelle Fontenele; CASTRO, Italo Braga; CAVALCANTE, Rivelino Martins. The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 29, n. 13, p. 19869-19877, 21 jan. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-18710-4>.

DA SILVA, P. P.; DA PAZ, J. R. L.; DO ROSÁRIO, D. D. J.; PESO-AGUIAR, M. C. (2022). Crescimento populacional, biometria e variação conchiliológica de *Iphigenia brasiliensis* (Bivalvia: Donacidae) na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. *Heringeriana*, 16, e917986-e917986.

DE AZEVEDO, R. N. A.; BEZERRA, K. M. M.; NASCIMENTO, R. F.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; DO NASCIMENTO, A. P.; OLIVEIRA, A. H. B.; MARTINS, L. L.; CAVALCANTE, R. M. Is there a similarity between the 2019 and 2022 oil spills that occurred on the coast of Ceará (Northeast Brazil)? An analysis based on forensic environmental geochemistry. **Environmental Pollution**, v. 314, n. May, p. 120283, 2022.

DIAS NETO, J. Plano de gestão para o uso sustentável de Lagostas no Brasil: *Panulirus argus* (Latreille, 1804) e *Panulirus laevicauda* (Latreille, 1817). **Retrieved April**, v. 20, n. 2018, p. 121, 2008.

DIAS-NETO J. 2008. Plano de gestão para o uso sustentável de Lagostas no Brasil: *Panulirus argus* (Latreille, 1804) e *Panulirus laevicauda* (Latreille, 1817). Brasília: IBAMA. p. 121. (Acessado em abril, 2018. <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/biodiversidade/biodiversidadeaquatica/gestao-pesqueira/publicacoes/2008-livroplano-gestao-uso-sustentavel-lagostas.pdf>).

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 5650, p. 216–222, mar. 1978. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/272216a0>>.

D'OLIVEIRA, R. G. **A pesca e o pescador de lagosta em setor do litoral oriental do Nordeste do Brasil**. 2017.

Domaneschi, O. & Lopes, S. (1989) Informativo da SBMa – *Sociedade Brasileira de Malacologia* 87, 88 e 93. <https://doi.org/10.1242/jeb.203.17.2603>

EÇA, G. F.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; DE SOUZA, M. M.; COSTA, P. G.; LEITE, A. S.; FILLMANN, G.; HATJE, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, n. PA, p. 112944, 2021.

EGANHOUSE, R. P. Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview. **ACS Symposium Series**, v. 671, p. 1–20, 1997.

EIRAS, J. C.; LIMA, J. T. X.; CRUZ, C. F.; SARAIVA, A. A note on the infection of *Scomberomorus brasiliensis* (Osteichthyes, Scombridae) by *Kudoa* sp. (Myxozoa: Multivalvulida). **Brazilian Journal of Biology**. v. 74, n. 3, p. 164-166, 2014.

EPA, U.S., 1993. **Provision Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAHs EPA 1993**.

EU. **Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs.Regulation**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://data.europa.eu/eli/reg/2011/835/oj>>.

EURACHEM, 2022. **A Focus for Analytical Chemistry in Europe**. Disponível em: <https://www.eurachem.org>.

FAO (2018) **Fishery and aquaculture statistics. Global capture production 1950–2016** (Fishstat J). In: FAO Fisheries and Aquaculture Department. Rome. (Acessado em: abril, 2019 www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstat/en).

FERREIRA, M. S. N.; DUARTE, M. R.; DA SILVA, E. P. Recursos pesqueiros de mariscagem: uma revisão da literatura sobre *Iphigenia brasiliensis*. **Ensaio e Ciência C Biológicas Agrárias e da Saúde**, v. 23, n.1, p. 24-34, 2019.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7–8, p. 745–749, 2000.

FIGUEIREDO, J.L de; MENEZES, N. A. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil: Teleostei**. Universidade de São Paulo, 1980.

FONTELES-FILHO, A. A. Population dynamics of spiny lobsters (Crustacea: Palinuridae) in Northeast Brazil. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 44, n. 2/3, p. 191-196, 1992.

FONTELES-FILHO, A. A. Spatial distribution of the lobster species *Panulirus argus* and *P. laeviscauda* in northern and northeastern Brazil in relation to the distribution of fishing effort. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 49, n. 3, p. 172-176, 1997.

FONTELES-FILHO, A. A.; XIMENES, M. O. C.; MONTEIRO, P. H. M. Sinopse de informações sobre as lagostas *Panulirus argus* e *Panulirus laeviscauda*, no Nordeste do Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 27, p. 1-19, 1988.

FRANCIONI, E.; WAGENER, A. de L. R.; SCOFIELD, A. de L.; DEPLEDGE, M. H.; CAVALIER, B.; SETTE, C. B.; CARVALHOSA, L.; LOZINSKY, C.; MARIATH, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space-time observations, source investigation and genotoxicity. **Science of The Total Environment**, v. 372, n. 2-3, p. 515-531, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.

FRANCO, M.A., Vinãas, L., Soriano, J.A., de Armas, D., Gonza'lez, J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona, J.M., Albaige's, J., 2006. Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. *Mar. Pollut. Bull.* 53, 260-271

FRÉDOU, T.; FERREIRA, B. P. Bathymetric trends of northeastern Brazilian snappers (Pisces, Lutjanidae): implications for the reef fishery dynamic. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 787-800, 2005

FROESE, R.; PAULY, D. FishBase. World Wide Web electronic publication. Available from: www.fishbase.org,

G1, 2022. **Cinco toneladas de 'bolotas' de óleo são recolhidas em duas cidades do litoral de Pernambuco.** Disponível em: <https://g1.globo.com/pe/pernambuco/noticia/2022/10/04/toneladas-de-bolotas-de-oleo-sao-recolhidas-em-duas-cidades-do-litoral-de-pernambuco.ghtml>

GALTSOFF, P. S; SPARKS, Albert K. 1964. The American Oyster *Crassostrea virginica* Gmelin. *Fishery Bulletin*, v. 64. United States Government Printing Office, Washington, D. C. iii + 480 p, \$2.75. **Limnology And Oceanography**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 312-312, abr. 1966. Wiley. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.1966.11.2.0312>.

GALTSOFF, P.S. **The American oyster, *Crassostrea virginica* gmelin.** US Government Printing Office, 1964.

GAO, X.; CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 80, n. 1, p. 95-102, 2008.

GARCIA, M. R.; CATTANI, A. P.; DA CUNHA LANA, P.; FIGUEIRA, R. C. L.; MARTINS, C. C. Petroleum biomarkers as tracers of low-level chronic oil contamination of coastal environments: A systematic approach in a subtropical mangrove. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 1060-1070, 2019.

GEORGE, R. W. Tethys sea fragmentation and speciation of *Panulirus* spiny lobsters. **Crustaceana**, v. 78, n. 11, p. 1281-1309, 2006.

GERVIS, M.H; SIMS, N.A. **The biology and culture of pearl oysters (*Bivalvia: Pteriidae*).**

2. ed. Londres: Iclarm Studies And Reviews, 1992.

GHETU, C. C.; SCOTT, R. P.; WILSON, G.; LIU-MAY, R.; ANDERSON, K. A. Improvements in identification and quantitation of alkylated PAHs and forensic ratio sourcing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 6, p. 1651–1664, 2021.

GIRALDES, B. W.; SILVA, A.Z.; CORRÊA, F.M.; SMYTH, D.M. Artisanal fishing of spiny lobsters with gillnets—A significant anthropic impact on tropical reef ecosystem. **Global Ecology and Conservation**, v. 4, p. 572-580, 2015.

GIRALDES, B. W.; SMYTH, D. M. Recognizing *Panulirus meripurpuratus* sp. nov. (Decapoda: Palinuridae) in Brazil - Systematic and biogeographic overview of panulirus species in the Atlantic ocean. **Zootaxa**, v. 4107, n. 3, p. 353–366, 2016.

GIRALDES, Br. W.; COELHO FILHO, P. A.; SMYTH, D. M. Decapod assemblages in subtidal and intertidal zones—Importance of scuba diving as a survey technique in tropical reefs, Brazil. **Global Ecology and Conservation**, v. 3, p. 163-175, 2015a.

GOLDEBERG, E.D., 1975. The mussel watch- a first step in global marine monitoring. **Mar. Pollut. Bull.** 6 (7), 111–114. <https://doi.org/10.1007/BF00398031>.

HOLTHUIS, L. B.. Marine lobsters of the world. An annotated and illustrated catalogue of species of interest to fisheries known to date. **FAO Fisheries Synopsis**, Roma, v. 13, n. 125, p. 292-452, nov. 1991.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (Acessado em: julho, 2021 <https://www.ibge.gov.br/busca.html?searchword=nordeste&searchphrase=all>).

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos Inmetro**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>.

IVO, C. T. C.; PEREIRA, J. A. Sinopse das principais observações sobre as lagostas *Panulirus argus* (Latreille) e *Panulirus laevicauda* (Latreille), capturadas em águas costeiras do Brasil, entre os estados do Amapá e do Espírito Santo. **Boletim Técnico Científico do CEPENE**, v. 4, n. 1, p. 7-94, 1996.

JAMES, M. O.; ALTMAN, A. H.; LI, C. L. J.; BOYLE, S. M. Dose-and time-dependent formation of benzo [a] pyrene metabolite DNA adducts in the spiny lobster, *Panulirus argus*. **Marine environmental research**, v. 34, n. 1-4, p. 299-302, 1992.

JAMES, M. O.; SHERMAN, B.; FISHER, S. A.; AND BEND, J. R. Benzo(a)pyrene metabolism in reconstituted monooxygenase systems containing cytochrome P-450 from lobster (*Homarus americanus*) hepatopancreas fractions and NADPH cytochrome P-450 reductase from pig liver. **Bull. MI. Desert Isl. Biol. Lab.** v. 22, p. 37-39, 1982

KAMARA, A. B.; MCNEIL, K.; QUAYLE, D. B. Tropical mangrove oyster culture: problems and prospects. In: **FAO, Rome (Italy). Fishery Resources and Environment Div. FAO Technical Conference on Aquaculture. Kyoto (Japan).** 26 May 1976.

KANCIRUK, P. Ecology of juvenile and adult Palinuridae (spiny lobsters). In: COBB, J. S.; PHILLIPS, B. F. (Ed.). **The biology and management of lobsters, volume 2: Ecology and management**. New York: Academic Press, 1980. p. 59-96.

KANHAI, L. D. K.; GOBIN, J. F.; BECKLES, D. M.; LAUCKNER, B.; MOHAMMED, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Crassostrea rhizophorae* and *Cathorops spixii*

from the Caroni Swamp, Trinidad, West Indies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 1366–1379, 1 jan. 2015.

KRUVE, A.; KÜNNAPAS, A.; HERODES, K.; LEITO, I. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1187, n. 1-2, p. 58-66, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.077>.

LAMAS, F.; IRIGARAY, C.; OTEO, C.; CHACÓN, J. Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. **Engineering Geology**, v. 81, n. 1, p. 32–41, 2005.

LEHOTAY, S.J.; MASTOVSKÁ, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *J AOAC Int.* 2005 Mar-Apr;88(2):615-29. Erratum in: **Journal Of Aoac International**. 2005 May-Jun;88(3):60A. PMID: 15859090.

LEHOTAY, S.J.; MASTOVSKÁ, K.; YUN, S. J. Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrixes. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 630-638, 1 mar. 2005. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/88.2.630>.

LEHOTAY, Steven J.; LIGHTFIELD, Alan R.; HARMAN-FETCHO, Jennifer A.; DONOGHUE, Dan J.. Analysis of Pesticide Residues in Eggs by Direct Sample Introduction/Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 49, n. 10, p. 4589-4596, 11 set. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0104836>.

LESSA, R.; NÓBREGA, M.F. de. Guia de identificação de peixes marinhos da região Nordeste. **Programa REVIZEE, Score-NE. Recife, PE, Brazil**, v. 128, 2000.

LI, G. LIANG; LANG, Y. HAI; GAO, M. SHENG; YANG, W.; PENG, P.; WANG, X. mei. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, p. 418–423, 2014.

LIM, L., WURL, O., KARUPPIAH, S., OBBARD, J.P., 2007. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin* 54, 1212–1219

LIMA FILHO, R. P.; BRANCO, M. P. N. C.; PINHEIRO, L.S. **Contribuição do Rio Ceará na sedimentação na plataforma continental interna de Fortaleza-CE**. XVIII Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada. 2019a

LIMA FILHO, R. P.; CASTELO BRANCO, M. P. N.; PINHEIRO, L. S. Contribuição do rio Cocó e riacho Maceió na sedimentação da plataforma interna de Fortaleza-CE. **REGNE**, Vol. 5, Nº Especial (2019b)

LIMA, S. F. B.; LUCENA, R. A.; SANTOS, G. M.; SOUZA, J. W.; CHRISTOFFERSEN, M. L.; GUIMARÃES, C. R.; OLIVEIRA, G. S. Inventory of mollusks from the estuary of the paraíba river in northeastern Brazil. **Biota Neotropica**, v. 17, n. 1, p. 1–12, 2017.

LITTLE, P. J.; JAMES, M. O.; PRITCHARD, J. B.; BEND, J. R. Temperature-dependent disposition of [¹⁴C] benzo (a) pyrene in the spiny lobster, *Panulirus argus*. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 77, n. 2, p. 325-333, 1985.

LONG, E.R.; INGERSOLL, C.G.; MACDONALD, D.D. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review, **Environ. Sci. Technol.** 40 (2006) 1726–1736

LOURENÇO, R. A.; COMBI, T.; ALEXANDRE, M. da R.; SASAKI, S. T.; ZANARDI-LAMARDO, E.; YOGUI, G. T. 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>>.

MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; WONG, M.P.; MUDROCH, P. **The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines**, C.C.o.M.o.t.E.E. Canada, Canadian, Ottawa, Ontario, Can. Underwrit., 1992, pp. 32.

MAGALHÃES, K. M.; CARREIRA, R. S.; ROSA FILHO, J. S.; ROCHA, P. P.; SANTANA, F. M.; YOGUI, G. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. **Marine Pollution Bulletin**, v. 175, n. January, 2022.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, n. February, p. 110961, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>>.

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 966–970, 2010.

MARINHA DO BRASIL, 2021. Disponível em: https://www.marinha.mil.br/cpba/sites/www.marinha.mil.br/cpba/files/06jul_nota_a_imprensa_ressurgimento_de_fragmentos_de_oleo.pdf, 49 pp

MARTINS, A. B. D. O.; ASSIS, A. H. S.; CARDOSO-FILHO, M. S.; HATJE, V.; MOREIRA, I. T. A.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine pollution Bulletin**, 151, 110781–110787, 2020.

MASHROOFEH, A.; BAKHTIARI, A. R.; POURKAZEMI, M. Distribution and composition pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in different tissues of sturgeons collected from Iranian coastline of the Caspian Sea. **Chemosphere**, v. 120, p. 575–583, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.071>>.

MASSON, S.; COUILLARD, Y.; CAMPBELL, P. G. C.; OLSEN, C.; PINEL-ALLOUL, B.; PERCEVAL, O. Responses of two sentinel species (*Hexagenia limbata*-mayfly; *Pyganodon grandis*-bivalve) along spatial cadmium gradients in lakes and rivers in northwestern Quebec. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 143–158, 2010. Disponível em: <www.rsc.org/jem>.

MASSONE, C. G.; SANTOS, A. A.; FERREIRA, P. G.; CARREIRA, R. S. A baseline evaluation of PAH body burden in sardines from the southern Brazilian shelf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, n. January, p. 111949, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111949>>.

MCFIELD, M., KRAMER, P., ALVAREZ-FILIP, L., DRYSDALE, I., RUEDA FLORES, M., GIRÓ PETERSEN, A., SOTO, M., 2018. **Mesoamerican Reef Report Card 2018, an Evaluation of Ecosystem Health**. Fort Lauderdale, USA, pp. 15.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. Grupos de Produtos: Exportação. Retrieved June 11, 2018. <http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>.

MDIC. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. 2018. (sem data, on line) **Grupos de Produtos: Exportação**. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>.)

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11–12, p. 892–899, 2004.

MELO, G.A.S. Manual de Identificação dos Crustacea Decápodo do Litoral Brasileiro: Anomura, Thalassinidea, Palinuridea e Astacidea. FAPESP. Ed. **Plêiade**, Museu de Zoologia. Universidade Estadual de São Paulo. 1999.

MENEZES, M. F. DE. Alimentação da serra, *Scomberomorus maculatus* (Mitchill), em águas costeiras do Estado do Ceará. **Arquivo de Ciências do Mar**. v. 10, n. 2, p. 171-176, 1970

MOREIRA, A. da S.; LEÃO, M. V. P.; SANTOS, S. S. F. dos; JORGE, A. O. C.; SILVA, C. R. G. Qualidade sanitária da água e de bivalves *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) na praia do Jabaquara, Paraty, RJ. **Revista Biociências**, v. 17, p. 66–71, 2011. Disponível em: <<http://revistas.unitau.br/ojs-2.2/index.php/biociencias/article/view/1252/844>>.

MOREIRA, C.M. Espécies de arsênio em moluscos bivalves determinadas por LC-ICP-MS E LC-CVG-ICP-MS após extração assistida por microondas. 2013. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, A. C. M.; FALCÃO, B. A. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's) using *Avicennia schaueriana*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, n. 1–2, p. 130–136, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.024>>.

MOREIRA, L. B.; BRAGA CASTRO, Í.; FILLMANN, G.; PERES, T. F.; CAVALCANTE BELMINO, I. K.; SASAKI, S. T.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; MARINS, R. V.; DRUDE DE LACERDA, L.; COSTA-LOTUFO, L. V.; DE SOUZA ABESSA, D. M. Dredging impacts on the toxicity and development of sediment quality values in a semi-arid region (Ceará state, NE Brazil). **Environmental Research**, v. 193, n. August 2020, 2021a.

MOREIRA, L. B.; FERNANDES, G. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; DO NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M.; MACHADO, W. T. V.; DE SOUZA ABESSA, D. M. Sediment contamination and toxicity of Marine Protected Areas in southeastern Brazilian coast: A baseline for management planning. **Marine Pollution Bulletin**, v. 170, n. July 2020, p. 112613, 2021b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112613>>.

MOREIRA, L. B.; SASAKI, S. T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; BÍCEGO, M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Data on hydrocarbons in sediment samples, and

its body burden levels in tissues of *Anomalocardia flexuosa* from toxicity testing. **Data in Brief**, v. 31, p. 105889, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105889>>.

MOREIRA, L.B., CASTRO, Í.B., HORTELLANI, M.A., SASAKI, S.T., TANIGUCHI, S., PETTI, M.A.V., FILLMANN, G., SARKIS, J.E.S., BÍCEGO, M.C., COSTA-LOTUFO, L. V., ABESSA, D.M.S., 2017. Effects of harbor activities on sediment quality in a semi-arid region in Brazil. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 135, 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.020>

MURAWSKI, S. A.; FLEEGER, J. W.; PATTERSON, W. F.; HU, C.; DALY, K.; ROMERO, I.; TORO-FARMER, G. A. How did the Deepwater Horizon oil spill affect coastal and continental shelf ecosystems of the Gulf of Mexico? **Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 160–173, 2016.

NARCHI, W. On the biology of *Iphigenia brasiliensis* Lamarck, 1818 (Bivalvia, Donacidae). **Journal of Molluscan Studies**, 40(2), 79-91. 1972.

NASCIMENTO, I.A., 1991. *Crassostrea rhizophorae* (Guilding) and *Crassostrea brasiliana* (Lamarck) in South and Central America. In: Menzel, W. (Ed.), *Estuarine and Marine Bivalve Mollusk Culture*. **CRC Press**, Boca Raton, Florida, pp. 125–134.

NEFF, J. M.; STOUT, S. a; GUNSTER, D. G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. **Integrated environmental assessment and management**, v. 1, n. 1, p. 22–33, 2005.

NEVO E. Genetic variation in natural populations: patterns and theory. **Theoretical population biology**, v. 13, n. 1, p. 121-177, 1978.

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., NORDI, N., DA N’OBREGA ALVES, R.R., 2006. Mollusc gathering in Northeast Brazil: an ethnoecological approach. **Hum. Ecol.** 34 (1), 133–145. <https://doi.org/10.1007/s10745-005-9005-x>.

OLIVEIRA VS, ANDRADE HA, HAZIN FHV & VIEIRA AC. 2015. Pesca da lagosta com covos na costa central de Pernambuco: taxas de captura da lagosta e fauna acompanhante. **Bol Inst Pesca** 41: 373-385.

OLIVEIRA, A. H. B. de. Diagnóstico Da Contribuição De Fontes De Poluição Na Costa De Fortaleza Usando Marcadores Moleculares De Petróleo E Cromatografia Bidimensional Abrangente. p. 128, Tese. 2016.

OLIVEIRA, A.H.B *et al.*, (submetido) Insights about levels and source appointment of petroleum hydrocarbons in Brazilian semi-arid coastal: Baseline status assessment for ocean decade targets. **Environmental Science and Pollution Research**

OLIVEIRA, V. S.; Andrade, H. A.; Hazin, F. H. V.; & Vieira, A. C. Pesca da lagosta com covos na costa central de Pernambuco: taxas de captura da lagosta e fauna acompanhante. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 2, p. 373-385, 2018.

O POVO, 2019. Portal O POVO. Óleo preso às rochas da praia de Sabiaguaba está sendo retirado.Out. 2019 Disponível em: <https://www.opovo.com.br/noticias/ceara/2019/10/10/oleo-presas-rochas-da-praia-de-sabiaguaba-esta-sendo-retirado.html>.

PANG, G.-F.; FAN, C.-L.; LIU, Y.-M.; CAO, Y.-Z.; ZHANG, J.-J.; FU, B.-L.; LI, X.-M.; LI, Z.-Y.; WU, Y.-P. Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Additives And Contaminants**, [S.L.], v. 23, n. 8, p. 777-810, ago. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02652030600657997>.

PEREIRA, O. M.; MACHADO, I. C.; HENRIQUES, M. B.; YAMANAK, N. Crescimento da ostra *Crassostrea brasiliana* semeada sobre tabuleiro em diferentes densidades na região estuarino-lagunar de Cananéia-SP (25° S, 48° W). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 27, n. 2, p. 163–174, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.

PETERS, K. E.; WALTER, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. **Cambridge University Press**, Cambridge, UK.

PINHEIRO, P. P. O.; MASSONE, C. G.; CARREIRA, R. S. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: A regional assessment in SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 6–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.049>>.

PINTO PAIVA, M. On the spiny lobster fishing in Ceará. **Boletim de Antropologia**, Fortaleza, v. 2, n. 1, p. 63-70, 1958.

POTTER, D. L.; SIMMONS, K. E. **Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media**. [s.l: s.n.]v. 198 p.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000600046>.

PULSTER, E. L.; GRACIA, A.; ARMENTEROS, M.; CARR, B. E.; MROWICKI, J.; MURAWSKI, S. A. Chronic PAH exposures and associated declines in fish health indices observed for ten grouper species in the Gulf of Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135551, 2020a.

PULSTER, E. L.; GRACIA, A.; ARMENTEROS, M.; TORO-FARMER, G.; SNYDER, S. M.; CARR, B. E.; SCHWAAB, M. R.; NICHOLSON, T. J.; MROWICKI, J.; MURAWSKI, S. A. A First Comprehensive Baseline of Hydrocarbon Pollution in Gulf of Mexico Fishes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020b.

RAMOS MENEZES, C.; DE FREITAS DELGADO, J.; DA SILVA LIMA, L.; RIGHETI CORRÊA, T.; DE MATOS MELLO, S. L.; MONTEIRO DA FONSECA, E. Diagnóstico da pesca artesanal na área de influência do Porto do Mucuripe, em Fortaleza (CE): subsídios à gestão pesqueira regional. **Sistemas & Gestão**, v. 14, n. 3, p. 279–290, 2019.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48–62, 2002.

RESENDE, S. M.; FERREIRA, B. P.; FREDOU, T. A pesca de lutjanídeos no Nordeste do

Brasil: histórico das pescarias, características das espécies e relevância para o manejo. **Bol. Técn. Cient. CEPENE**, v. 11, n. 1, p. 257–270, 2003.

RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.

RIOS, E. C. Compendium of brazilian sea shells, Rio Grande, Brasil. **Evangraf, Rio Grande**, 676p, 2009

ROLIM, A. E.; ROCHA, C. A. S. Biometria de Lagostas Jovens do Gênero *Panulirus* Gray. **Arquivo de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 12, n. 2, p. 91-97, dez. 1972.

SCARABINO, F.; ZELAYA, D. G.; ORENSANZ, J.M.; ORTEGA, L.; DEFEO, O.; SCHWINDT, E.; CARRANZA, A.; ZAFFARONI, JC.; MARTÍNEZ, G.; SCARABINO, V.; GARCIA-RODRIGUES, F. Cold, warm, temperate and brackish: bivalve biodiversity in a complex oceanographic scenario (Uruguay, Southwestern Atlantic). **Amer Malac Bull.** 33 (2):1–18. 2015.

SCHENCK, F.J.; BROWN, A.N.; PODHORNIAK, L.V.; PARKER, A.; RELIFORD, M.; WONG, J.W. A rapid multiresidue method for determination of pesticides in fruits and vegetables by using acetonitrile extraction/partitioning and solid-phase extraction column cleanup. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 91, n. 2, p. 422-438, 1 mar. 2008. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/91.2.422>.

SHELBOURNE, J. E. The mangrove oyster of Brazil, Newslett., Ministry of Agriculture. **Fisheries, and Food, UK**, v. 6, 1977.

SIKKA, H. C.; RUTKOWSHI, J. P.; KANDASWAMI, C.; KUMAR, S.; EARLEY, K.; GUPTA, R. C. Formation and persistence of DNA adducts in the liver of brown bullheads exposed to benzo [a] pyrene. **Cancer letters**, v. 49, n. 1, p. 81-87, 1990.

SILVA, A. C.; FONTELES-FILHO, A. A. Avaliação do defeso aplicado à pesca da lagosta no nordeste do Brasil. **Editora Expressão Gráfica, Fortaleza**, 2011.

SILVA, G. C. da; CASTRO, A. C. L. de; GUBIANI, É. A. Estrutura populacional e indicadores reprodutivos de *Scomberomorus brasiliensis* Collette, Russo e Zavala-Camin, 1978 (Perciformes: Scombridae) no litoral ocidental maranhense. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 27, n. 4, p. 383–389, 2005.

SILVA, M. D.; MACÊDO, S. J.; SILVA, H. K. Avaliação das concentrações de metais-traço em moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) e *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) no estuário do rio Ipojuca–Ipojuca–PE, Brasil. **Trop. Oceanography Online**, v. 41, n. 1-2, p. 154-172, 2013.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178–188, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>>.

SOARES, E. C.; BISPO, M. D.; VASCONCELOS, V. C.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; DE OLIVEIRA, M. J.; DOS SANTOS, M. C.; DOS SANTOS FREIRE, E.; NOGUEIRA, A. S. P.; DA SILVA CUNHA, F. A.; SANDES, R. D. D.; DOS SANTOS, R. A. R.; NETA, M. T. S. L.; NARAIN, N.; GARCIA, C. A. B.; DA COSTA, S. S. L.; SANTOS, J. C. C. 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.

SOARES, M. de O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; DE ARAÚJO, J. T.; CAMPOS, C. C.; FERREIRA, S. M. C.; MATTHEWS-CASCON, H.; FROTA, A.; MONT'ALVERNE, T. C. F.; SILVA, S. T.; RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P. de; MELO JÚNIOR, M. de; CAMPELO, R. P. de S.; SANTANA, C. S. de; CARNEIRO, P. B. de M.; MEIRELLES, A. J.; SANTOS, B. A.; OLIVEIRA, A. H. B. de; HORTA, P.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, n. November 2019, 2020.

SORIANO, J. A.; VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; GONZÁLEZ, J. J.; ORTIZ, L.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. 2006. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/scitotenv>. Acesso em: 21 out. 2022.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33, n. 4, p. 223–253, 1992.

STOUT, S. A.; WANG, Z. Chemical Fingerprinting of Spilled or Discharged Petroleum - Methods and Factors Affecting Petroleum Fingerprints in the Environment. **Oil Spill Environmental Forensics**, p. 1–53, 2007.

SUZUKI, C.R. *Guia de peixes do litoral brasileiro*. Book's Edições Ltda., 349 p., Rio de Janeiro, 1983.

TASDEMIR Y, ESEN F (2006) Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. **Atmos Res** 84:1–12.
doi:10.1016/j.atmosres.2006.04.003

TESCHIMA, M. M.; JÚNIOR, E. F.; FREIRE, A. S. New records of marine mantis shrimp, crabs and lobsters (Crustacea) from Santa Catarina State, southern Brazil (27 15' S 48 25' W). **Marine Biodiversity Records**, v. 5, 2012.

TRONCZYNSKY, J., Munsch, C., He´as-Moisán, K., Guiot, N., Truquet, I., Olivier, N., Men, S., Furaut, A., 2004. Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V “Erika” oil spill. *Aquat. Living Resour.* 17, 243–259

UICN. 2022. IUCN red list of threatened species, Geneva, Switzerland. (Acessado em: Outubro, 2022 www.iucnredlist.org).

USEPA. National Guidance: Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories - Volume 1. **Volume 1: Fish Sampling and Analysis - Third Edition**, v. 1, n. 4305, 2000.

VAEZZADEH, V.; ZAKARIA, M. P.; SHAU-HWAI, A. T.; IBRAHIM, Z. Z.; MUSTAFA, S.; ABOOTALEBI-JAHROMI, F.; MASOOD, N.; MAGAM, S. M.; ALKHADHER, S. A. A. Forensic investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1,

p. 311–320, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.034>>.

VAN VALEN, L. A study of fluctuating asymmetry. **Evolution**, p. 125-142, 1962.

VARANASI, U., 1989. Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment, 1st ed. **CRC Press**.

VARANASI, U.; REICHERT, W. L.; LE EBERHART, B. T.; & STEIN, J. E. Formation and persistence of benzo [a] pyrene-diolepoxide-DNA adducts in liver of English sole (*Parophrys vetulus*). **Chemico-Biological Interactions**, v. 69, n. 2-3, p. 203-216, 1989.

VIDAL, J. L. Martínez; LIÉBANAS, F. J. Arrebola; RODRÍGUEZ, M. J. González; FRENICH, A. Garrido; MORENO, J. L. Fernández. Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. **Rapid Communications In Mass Spectrometry**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 365-375, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.2315>.

VIÑAS, L.; ANGELES FRANCO, M.; ANTONIO SORIANO, J.; JOSÉ GONZÁLEZ, J.; PON, J.; ALBAIGÉS, J. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1551–1560, 2010.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the total environment**, v. 112, n. December 1989, p. 203–219, 1992.

WAGENER, A. de L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. de L.; FARIAS, C. O.; CORDEIRO, L. G. M. S.; LUZ, L. G.; BAÊTA, A. P.; KALAS, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1877–1882, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>>.

WAKAMATSU, T.A. Ostra de Cananéia e Seu Cultivo, S. Paulo, **Superintendência do Litoral Paulista**, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 1974.

WANG, J.Z.; NIE, Y.F.; LUO, X.L.; ZENG, E.Y. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. **Mar Pollut Bull.** 2008;57(6-12):767-74. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.01.007. Epub 2008 Mar 4. PMID: 18289609.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, n. 1–2, p. 369–411, 1999.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environmental Forensics**, v. 7, n. 2, p. 105–146, 2006.

WEBBY, A.; LING, N. Acute sublethal toxicity of MV Rena contaminants (heavy fuel oil, oil dispersant and cryolite) to finfish and rock lobster. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 50, n. 1, p. 144–158, 2016.

WILLIAM, M. J. Biology, fisheries and culture of tropical groupers and snappers. 1996.

ZAPELINI DE MELO, A. P.; HOFF, R. B.; MOLOGNONI, L.; DE OLIVEIRA, T.; DAGUER,

H.; MANIQUE BARRETO, P. L. 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.

ZAVALA-CAMIN, L. A. Característica das espécies brasileiras da família scombridae (Osteichthyes Perciforme). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 10, n. Único, p. 73-94, 1983.

ZHANG, J. D.; WANG, Y. S.; CHENG, H.; JIANG, Z. Y.; SUN, C. C.; WU, M. L. Distribution and sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Pearl River estuary, China. **Ecotoxicology**, v. 24, n. 7–8, p. 1643–1649, 2015.

CAPÍTULO 4

4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NOS RECURSOS PESQUEIROS AFETADOS PELO DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO NORDESTE: IMPACTOS DE MÉDIO PRAZO NO MEIO AMBIENTE E SEGURANÇA ALIMENTAR

4.1 Introdução

A região nordeste do Brasil teve todos seus estados afetados pelo derramamento de óleo de 2019 (9 entre os 11 atingidos pelo óleo), com a maioria das capitais localizadas na região litorânea, além da diversidade dos ecossistemas tropicais associados ao turismo e a pesca de subsistência (SOARES *et al.*, 2020). Esse derramamento já está sendo considerado o maior em extensão e com maior número de impactos da zona costeira da América do Sul, devido a extensão geográfica atingida, e aos impactos sociais, econômicos e ecológicos causados (DE AZEVEDO *et al.*, 2022). Acidentes ambientais como esse de 2019 podem impactar gravemente o comércio e a produção de pescado, especialmente em relação a segurança sanitária e aos perigos químicos como os causados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (MAGALHÃES *et al.*, 2022; ZAPELINI DE MELO *et al.*, 2022).

Os HPAs representam uma pequena fração do petróleo bruto, porém são altamente tóxicos e têm sido relacionados com efeitos letais e subletais na biota (PULSTER *et al.*, 2020; USEPA, 2000; WEBBY; LING, 2016). Eles são considerados contaminantes ambientalmente prioritários, pois são altamente lipofílicos e possuem baixa solubilidade em água, o que favorece sua bioacumulação em organismos aquáticos (NEFF; STOUT; GUNSTER, 2005). Alguns efeitos a exposição aos HPAs observados no pescado após derramamentos de óleo incluem lesões epiteliais, diminuição na reprodução e mortalidade (MURAWSKI *et al.*, 2016; PULSTER *et al.*, 2020). A exposição crônica e aguda repetida do pescado a esses contaminantes ainda não é bem compreendida, por isso a necessidade do monitoramento contínuo para a avaliação da saúde ambiental e estabelecimento de valores antecedentes aos acidentes ou desenvolvimento de atividades petrolíferas (PULSTER *et al.*, 2020).

A pesca artesanal de pequena escala nos países em desenvolvimento é quase sempre relacionada a um regime de economia familiar (RAMOS MENEZES *et al.*, 2019). No estado

do Ceará, as comunidades pesqueiras da cidade de Fortaleza (no total, 7) encontram-se espalhadas ao longo da linha de costa do município, com a utilização de diferentes artes de pesca e embarcações. Além disso, a lagosta é o produto com maior valor comercial e o principal produto pescado e comercializado. Outras espécies incluem ariacó, guaiúba, sardinha, biquara, cavala, serra e pargo (RAMOS MENEZES *et al.*, 2019). Outra importante fonte de renda e de alimentação provém dos estuários, com a catação de bivalves nos bancos arenosos e retirada nas raízes e rochas expostas pela maré seca (FERREIRA; DUARTE; SILVA, 2019). Os estudos mostram que a pesca se faz necessária para a comunidade local, viabilizando ganhos provenientes da exploração de recursos pesqueiros.

As espécies avaliadas nessa pesquisa foram escolhidas pelo seu valor comercial, pelo seu habitat (com o objetivo de avaliar espécies bentônicas e pelágicas) e pela preferência da comunidade local. São elas: a ostra (*Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828), a taioba (*Iphigenia brasiliensis* Lamarck, 1818), a lagosta (*Panulirus meripurpuratus* Giraldez; Smyth, 2016), o peixe cioba (*Lutjanus analis* Cuvier, 1828) e o peixe serra (*Scomberomorus brasiliensis* Collette; Russo; Zavala-Camin, 1978)

Considerando a importância econômica das espécies analisadas, o presente estudo tem como objetivo avaliar os impactos a médio prazo causados pelo derramamento de óleo de 2019-2022 nos recursos pesqueiros e na segurança alimentar humana, com base em espécies marinhas e estuarinas comercializadas e consumidas na zona costeira de Fortaleza. Para isso, os níveis de concentração e a composição de HPAs são avaliadas em peixes, crustáceos e moluscos no ano de 2021 e 2022 e o potencial risco para a saúde humana é avaliado a partir de regulações sanitárias nacionais e internacionais.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Amostragem

A amostragem de biota foi feita em três locais diferentes como descrito no mapa apresentado na Figura 27. A lagosta foi coletada por meio de arrasto com rede em setembro/2021 no substrato do aterro da Praia de Iracema, foi acondicionada em papel alumínio e refrigerada até a chegada no laboratório. Os peixes foram obtidos diretamente dos pescadores artesanais no desembarque na Praia do Mucuripe em outubro de 2021 (cioba) e novembro de 2021 (serra),

local de comércio de pescado importante da região. Os peixes foram acondicionados em caixas de isopor forradas com papel alumínio e refrigerados até a chegada no laboratório. Por sua vez, os moluscos (taiobas e ostras) foram coletados no estuário do Rio Cocó com a ajuda de pescadores da região, embaixo da ponte da Sabiaguaba na margem direita que dá acesso a rodovia. As ostras foram coletadas na pilastra da ponte e as taiobas foram coletadas no banco arenoso próximo a margem do rio, durante a maré baixa em março de 2022.

Figura 27. Localização dos pontos de amostragem da biota na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Processamento da amostra

Os 50 indivíduos de ostras foram divididos em 2 grupos ($n=25$) e uma amostra composta foi feita. A partir disso, foi realizada a triplicata de cada grupo. Cada amostra composta foi reunida em um mesmo recipiente de alumínio limpo e pesada em uma balança analítica para se obter o peso total úmido deste grupo de ostras. Posteriormente, a amostra foi

levada ao processador até que esteja homogênea.

A análise da taioba também ocorreu por meio de amostragem composta de seus grupos, formados por 30 espécimes cada. Os tecidos moles de cada animal foram raspados com o auxílio do bisturi, reunidos em um recipiente de alumínio e pesados com o auxílio de uma balança analítica. Logo após isso, as amostras foram levadas ao processador até ficarem homogêneas.

Por sua vez, as lagostas foram separadas em três amostras compostas. Cada amostra composta continha 5 espécimes de lagosta. As lagostas foram abertas na região abdominal com o auxílio de uma tesoura cirúrgica limpa com solvente acetona, onde foram retiradas as amostras. Em seguida, as amostras foram levadas ao processador até a sua homogeneização.

Em relação ao peixe, cada órgão obteve uma preparação diferente: para as brânquias, é feita a remoção dos filamentos branquiais do arco branquial com o auxílio de uma tesoura cirúrgica esterilizada com acetona; para o músculo, foi retirada uma alíquota da porção posterior próximo a nadadeira caudal e a pele foi retirada com o auxílio de lâmina de bisturi também higienizada com acetona; e para o fígado é necessário apenas a homogeneização do órgão. No caso dos peixes, a análise se deu por indivíduo, ou seja, não foi realizada amostragem composta.

4.2.3 Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na biota

Com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se 5 gramas de cada amostra em um tubo Falcon de vidro de 50 ml. As ostras e as taiobas foram analisadas em triplicata para cada duas amostras compostas, totalizando 6 replicatas para cada organismo; para as lagostas foram 9 replicatas, sendo uma triplicada para cada grupo; e para os peixes foram 16 amostras individuais. Para o controle de qualidade, foram feitos também 2 brancos para cada dia de análise.

Após a pesagem, as amostras foram fortificadas com padrão *surrogate*, sendo este responsável por indicar a eficiência do método de extração através do estudo de recuperação dele. Cada amostra foi dopada com 50uL de padrão *surrogate* a uma concentração de 10 ppm, a fim de se obter uma concentração de $50\mu\text{g.L}^{-1}$ em 10 mL de solvente da extração.

Em seguida, cada tubo contendo a amostra e o padrão foi agitado no Vórtex por 2 minutos, e logo após deixado em repouso por 30 minutos, no intuito de aumentar a interação entre eles.

4.2.3.1 Extração e clean-up

Após o tempo de repouso, foi adicionado 10 mL de acetonitrila ao tubo contendo a amostra e agita-se novamente no Vórtex por 2 minutos. A utilização de acetonitrila como solvente no método QuEChERS para a análise de biota, possibilita a extração de uma menor quantidade de co-extrativos lipofílicos provenientes da amostra, como gorduras e pigmentos, que podem interferir posteriormente nos resultados (LEHOTAY *et al.*, 2001).

Na extração com acetonitrila, a adição de sais possui grande vantagem, uma vez que promove o efeito *salting out*, isto é, a adição de sais que irá diminuir a solubilidade dos compostos na fase aquosa bem como a quantidade de água na fase orgânica, além de não diluir o extrato da amostra (SCHENCK *et al.*, 2008).

A partir disso, foi adicionado ao tubo de análise 4 gramas de Sulfato de Magnésio (MgSO_4) e 1 grama de Acetato de Sódio (CH_3COONa). O MgSO_4 possui grande capacidade de remover água quando comparado a outros sais, ademais, sua hidratação é uma reação exotérmica que irá favorecer a extração, especialmente dos compostos apolares (PANG *et al.*, 2006). Já em relação ao CH_3COONa , algumas aplicações do método registraram problemas de estabilidade e recuperação de certos compostos de acordo com o pH da matriz (KRUIVE *et al.*, 2008; LEHOTAY *et al.*, 2005; ANGIONI *et al.*, 2003). Desta forma, a utilização de tampões (pH 5) promovem recuperações satisfatórias para compostos dependentes do pH independente da matriz utilizada, sendo o efeito tamponante promovido pelo acetato de sódio (LEHOTAY *et al.*, 2005).

Após a adição desses dois sais, os tubos foram levados para agitação em vórtex por 2 minutos e, posteriormente, centrifugados por 8 minutos à 2000 rpm. Depois da centrifugação, uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada extrato (fase orgânica) foi coletada e transferida para um tubo de vidro de 10 mL, onde será realizada a etapa de limpeza.

A purificação do extrato foi realizada em um tubo de vidro de 10 mL, contendo 150 mg de MgSO_4 e 150 mg de PSA. O MgSO_4 , como já citado anteriormente, irá promover a redução de água residual. Em relação ao PSA, este irá reter as interferências da matriz, através do efeito quelante da sua estrutura bidentada, devido à presença da amina primária e secundária (PRESTES *et al.*, 2009). No entanto, para a análise do fígado do peixe, foi realizada a adição de 25 mg de C_{18} e 25 mg de sílica ao tubo, devido ao maior teor de gordura presente nesses órgãos.

Após a adição da alíquota de 1 mL do extrato, o tubo foi agitado no vórtex por 2

minutos e, posteriormente, a mistura contendo o extrato foi levada a centrifuga por 10 minutos à 2000 rpm. O volume total de extrato limpo foi coletado com o auxílio de uma pipeta analítica e transferido para um *vial*, que posteriormente foi fechado, lacrado com *parafilm* e acondicionado na geladeira para posterior injeção no cromatógrafo.

4.2.4 *Análise instrumental: Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos de petróleo*

As análises para determinação de HPAs foram realizadas em um instrumento da Agilent Technologies modelo 7890B GC System/5977B GC/MSD (Figura 28). A coluna cromatográfica capilar utilizada foi a Agilent 19091S-433 HP-5ms (30 m x 250 μ m x 0.25 μ m). O gás de arraste era hélio de alta pureza a uma taxa de fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹. Foram feitas injeções de 1 μ L. As principais condições cromatográficas empregadas foram: temperatura do injetor a 290 °C, o quadrupolo foi mantido a 150 °C com a fonte de íons a 240 °C (Tabela 25).

Figura 28. Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrometria de massa da Agilent.



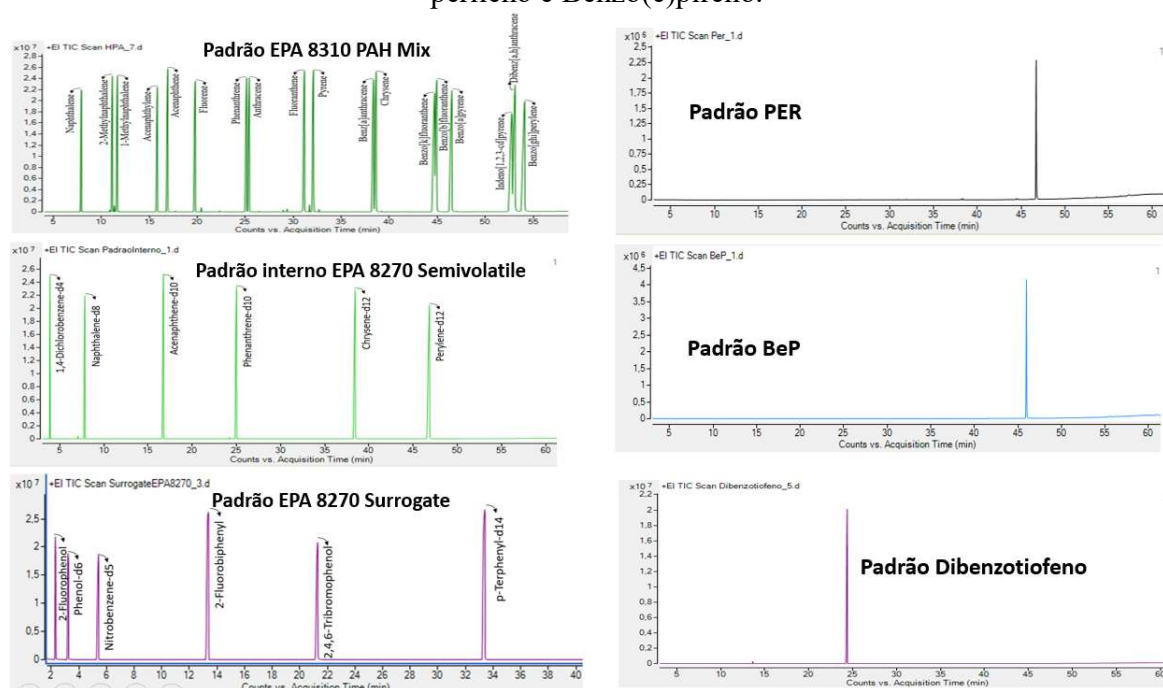
Fonte: Elaborada pela autora.

Os padrões certificados utilizados foram obtidos pela Sigma Aldrich (EPA 8310 PAH Mix, 2000 μ g mL⁻¹ em benzeno:diclorometano (50:50); EPA 8270 Semivolatile Internal Standart Mix, 2000 μ g mL⁻¹ em cloreto de metileno; EPA 8270 Padrão Surrogate, 4000 μ g mL⁻¹ em diclorometano). As curvas analíticas para os HPA compreenderam a faixa de 10 a 2000

ppm, enquanto os padrões surrogates ficaram entre 100 a 600 ppm e o padrão interno (p-terfenil-d14) na concentração de 500 ppb. Todos os experimentos utilizaram reagentes e solventes grau cromatográfico e água Milli-Q.

As condições cromatográficas foram verificadas nos padrões para estabelecer uma boa resolução dos picos, conforme podemos observar nos cromatogramas de íons totais (TIC) abaixo:

Figura 29. Cromatogramas de íons totais obtidos nas melhores condições para: padrão da mistura dos HPAs, padrão interno, padrão surrogate, padrão de dibenzotiofeno, padrão de perileno e Benzo(e)pireno.



Fonte: Elaborado pela autora

A metodologia de análise utilizada para a GC/MS foi o de monitoramento *Scan* (todos os íons presentes) e o modo de monitoramento de íon selecionado (SIM), onde os íons são selecionados pelo operador para cada composto de acordo com o tempo de retenção. Esses dois métodos em conjunto são fundamentais para a identificação, gerando dados de detecção e quantificação mais precisos.

A Tabela 25 abaixo, reúne todas as condições e parâmetros utilizados na identificação e quantificação de todos os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

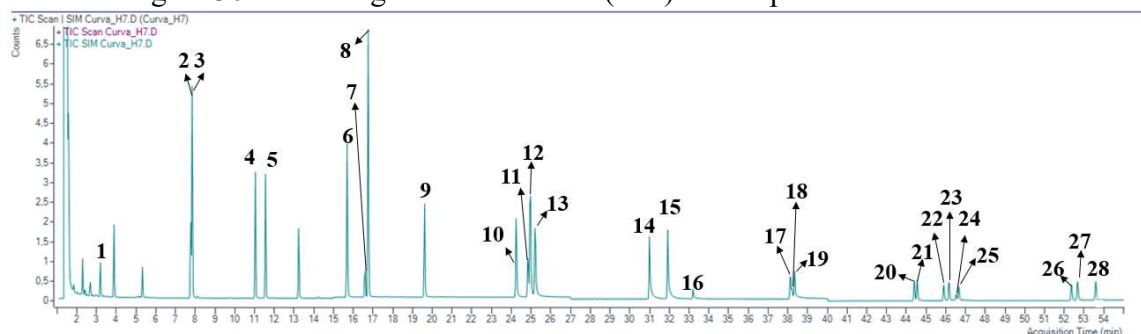
Tabela 25. Condições cromatográficas utilizadas para a determinação dos HPA e seus compostos alquilados.

Parâmetros	Condições			
Coluna	Agilent 19091S-433 HP-5ms 30 m x 250 μ m x 0.25 μ m			
Gás de arraste	Hélio com vazão de 1,0 mL min ⁻¹			
Modo de injeção	Splitless			
Temperatura de injeção	290 °C			
Volume de injeção	1 μ L			
Modo de aquisição	Scan 35 – 550			
	SIM Selected íons, m/z			
Tempo total de corrida	61,583 min			
	Taxa (°C/min)	Taxa (°C/min)	Valor (°C)	Tempo de espera (min)
Programa de temperatura do forno	cial	95	4	4
	mpa 1	4	180	0
	mpa 2	6	220	0
	mpa 3	3	300	3
Espectroscopia de massas	Modo de massa e alcance	Scan mode, solvent delay 1.0 min		
		TS1: 1,0 – 15,0 min		
		TS2: 15 – 27,0 min		
	SIM time segments	TS3: 27 – 40,0 min		
		TS4: 40 – 61,6 min		
	Temperatura do quad MS	150 °C		
	Temperatura da fonte MS	240 °C		

Fonte: Elaborado pela autora.

O cromatograma obtido para a determinação dos HPAs pode ser observado abaixo, apresentando boa resolução e separação dos picos cromatográficos referentes a cada padrão. Para obter melhores resultados o método SIM foi utilizado.

Figura 30. Cromatograma de íon total (TIC) obtido por análise de GC-MS:



*(1) 1,4-Diclorobenzeno-d4 (PS); (2) Naftaleno-d8 (PS); (3) naftaleno; (4) 2-metilnaftaleno; (5) 1-metilnaftaleno; (6) Acenaftileno; (7) Acenaftaleno-d10 (PS); (8) Acenafteno; (9) Fluoreno; (10) Dibenzotiofeno; (11) Fenantreno-d10 (PS); (12) Fenantreno; (13) Antraceno; (14) Fluoranteno; (15) Pireno; (16) p-Terfenil-d14 (PI); (17) Benz [a] antraceno; (18) Criseno-d12 (PS); (19) Criseno; (20) Benzo [k] fluoranteno; (21) Benzo [b] fluoranteno; (22) Benzo [e] pireno (BeP); (23) Benzo [a] pireno; (24) Perileno-d12 (PS); (25) PER; (26) Indeno [1,2,3-c, d] pireno; (27) Dibenz [a, h] antraceno; (28) Benzo [g, h, i] perileno.

Fonte: Elaborado pela autora.

Todos os compostos analisados e os compostos alquilados estão listados na Tabela 26, assim como suas respectivas m/z dos íons de identificação e íons de confirmação.

Tabela 26. Compostos HPA e alquilados analisados através de SIM e suas respectivas m/z

Composto	Íon identificação	Íon confirmação
1,4-Diclorobenzeno-d4 (PS)	150	115
Naftaleno-d8 (PS)	136	134
Naftaleno	128	127
2-Metilnaftaleno	142,2	
1- Metilnaftaleno	142,2	
Acenaftileno	152,2	151
Acenafteno – d10 (PS)	162,2	
Acenafteno	153,2	
Fluoreno	166,2	165
Dibenzothiopheno	184	152
Phenanthreno-d10 (PS)	188	184
Phenanthreno	178	176
Antraceno	178	176
Fluorantheno	202	101
Pireno	202	101
p-Terfenil-d14 (PI)	244	243
Benz[a]antraceno	228	226
Criseno-d12 (PS)	240	236
Criseno	228	226
Benzo[b]fluoranteno	252	253
Benzo[k]fluoranteno	252	253
Benzo[e]pireno	252	253
Benzo[a]pireno	252	253
Perileno -d12 (PS)	264	260
Perileno	252	253
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	277
Dibenz[a,h]antraceno	278	279

Benzo[g,h,i]perileno	276	277
----------------------	-----	-----

Fonte: Elaborado pela autora.

O limite de detecção foi calculado a partir da média de 7 vezes das áreas relativas do ruído do branco e seus desvios padrões ($LD = 7 \times DP$) e o de quantificação sendo como $3 \times LD$.

Os resultados obtidos para a validação da técnica de GC-MS para HPAs, os HPAs deuterados e os padrões surrogates incluindo a equação da curva analítica, coeficiente de determinação, limite de detecção e de quantificação podem ser conferidos na Tabela 27.

Todos os compostos apresentaram um excelente valor de coeficiente de correlação superior a 0,98 com limites de detecção variando de 0,09 a 8,53 mg L⁻¹ para o naftaleno-d8 e limites de quantificação variando entre 0,27 e 25,86 mg L⁻¹ para o perileno. Além disso, o método analítico foi submetido a um processo de controle de qualidade externo contínuo através da participação regular na Garantia de Qualidade da Informação para Monitorização do Ambiente Marinho na Europa desde 2020. Foram obtidos desempenhos satisfatórios ($|z| < 2$) em todas as "Rodadas de Testes Robin" realizados durante o estudo (QUASIMEME, 2020). Além dos Estudos de Desempenho do Laboratório QUASIMEME, a eficiência com que os PAHs foram extraídos das amostras também foi avaliada a partir de estudos de recuperação usando a adição de padrões surrogates deuterados (HPAs-D) no início do processo de extração da amostra e a recuperação variou de 71,4 a 98,8%.

Tabela 27. Figuras analíticas de mérito e dados dos HPAs estudados.

Compostos	Linearidade			Precisão (n=7)						
	Equação de regressão linear	Faixa de calibração	Coefficiente de correlação (R)	175	00	500	LD	LQ	R	
		(µg L ⁻¹)			(µg L ⁻¹)		(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	
1,4-Dichlorobenzene-d4	y = 39,0955x + 1203,1374	100-600	0,9911	1,93	1,62	1,81	0,12	0,37	91	
Naphthalene-d8	y = 78,3085x + 855,7639	100-600	0,9918	1,14	1,58	1,30	0,09	0,27	80	
Acenaphthalene-d10	y = 35,9329x + 102,6718	100-600	0,9915	1,67	1,55	1,447	0,14	0,43	500	
Phenanthrene-d10	y = 56,3728x – 982,4338	100-600	0,9916	1,46	2,05	1,01	0,21	0,62	874	
p-Terphenyl-d14	Padrão Interno	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	217	
Chrysene-d12	y = 12,4558x – 124,7379	100-600	0,9899	3,22	2,37	2,66	0,44	0,33	239	
Perylene-d12	y = 10,2531x – 5,7523	100-600	0,9934	2,37	2,77	2,27	0,52	0,58	559	
				5	100	10	00			
					(µg L ⁻¹)					
Naphthalene	y = 8,2025x – 0,1043	25-2000	0,9996	1	1,06	19	23	1,98	6,00	850
2-Methylnaphthalene	y = 4,9178x – 0,1570	25-2000	0,9991	2	1,37	93	23	2,37	7,18	043
1-Methylnaphthalene	y = 4,9060x – 0,1558	10-2000	0,9981	8	1,33	44	16	2,23	6,76	575
Acenaphthylene	y = 5,7808x – 0,2185	10-2000	0,9989	7	1,82	54	15	2,27	6,87	705
Acenaphthene	y = 4,3810x – 0,1525	10-2000	0,9989	1	0,842	18	36	2,71	1,22	777
Fluorene	y = 4,4233x – 0,3727	50-2000	0,9978	9	0,675	36	03	8,03	4,33	522
Dibenzothiophene	y = 4,0904x – 0,3692	10-2000	0,9958	0	1,73	52	86	1,81	1,48	310
Anthracene	y = 4,3287 x – 0,5424	25-2000	0,9923	7	0,888	42	52	6,16	8,67	234
C1-Phenanthrene-anthracene	y = 6,0121x – 0,4235	10-2000	0,9973	3	1,41	39	22	2,79	1,45	985
Fluoranthene	y = 4,2848x – 0,5962	50-2000	0,9933	1	1,87	75	02	6,05	8,35	030
Pyrene	y = 4,7759x – 0,6599	25-2000	0,9909	9	3,21	46	58	6,10	8,48	945
Benz(a)anthracene	y = 1,2539x – 0,0297	25-2000	0,9986	7	1,78	90	93	5,14	5,56	160
Chrysene	y = 2,0086x – 0,2720	25-2000	0,9851	2	2,90	34	73	7,75	3,48	368
Benzo(k)fluoranthene	y = 1,0735x – 0,0088	10-2000	0,9972	2	1,81	50	72	6,88	0,84	430
Benzo(b)fluoranthene	y = 11,3217x – 0,0751	10-2000	0,9923	1	3,86	30	95	2,25	1,81	598
Benzo(e)pyrene	y = 0,9197x – 0,0226	25-2000	0,9980	2	6,22	52	53	6,57	9,92	983
Benzo(a)pyrene	y = 1,1747x – 0,0478	10-2000	0,9953	5	3,60	11	31	5,13	5,54	195
PER	y = 0,8004x – 0,0141	25-2000	0,9958	6	3,16	35	28	8,53	5,86	586
[Indenol][1,2,3-cd]pyrene	y = 0,9716x + 0,0111	25-2000	0,9974	9	3,62	37	35	5,98	8,12	400
Dibenz[a,h]anthracene	y = 0,9290x + 0,0078	25-2000	0,9977	5	1,59	28	54	4,45	3,49	726
Benzo[ghi]perylene	y = 1,1461x + 0,0027	25-2000	0,9973	7	2,92	65	37	7,02	1,29	517

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.5 Avaliação de risco a saúde humana e risco alimentar

O impacto do derramamento de óleo tem consequências irremediáveis em diversas espécies aquáticas (CAMPELO *et al.*, 2021; MELO *et al.*, 2022; ZAPELINI DE MELO *et al.*, 2022). Além disso, a presença de manchas de óleo ou os seus componentes tornam esses organismos vulneráveis afetando toda a cadeia alimentar, incluindo o ser humano, uma vez que o consumo de pescado contaminado por óleo representa um risco a saúde humana (MELO *et al.*, 2022).

Os HPAs exibem diferentes toxicidades e fatores particulares de cada população e padrões de consumo de pescado devem ser considerados ao analisar a segurança alimentar (ANVISA, 2019). No Brasil, não havia regulamentação para níveis seguros de concentração de HPAs nos recursos pesqueiros até 2019. No entanto, após o evento de derramamento na costa do nordeste em 2019 e o aumento de possíveis riscos ambientais (LOURENÇO *et al.*, 2020), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu níveis de preocupação para HPAs em peixes, moluscos e crustáceos no país, por meio de uma nota técnica (ANVISA, 2019), baseado na regulamentação da agência ambiental americana. Esses níveis foram propostos para dois grupos de risco: o primeiro é um grupo de 7 HPAs não-carcinogênicos (naftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno), com menor peso molecular e os efeitos à saúde desse grupo compreendem danos aos sistemas respiratório, neurológico ou imune e o segundo grupo é um grupo de 8 HPAs carcinogênicos (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno), com maior peso molecular e tem um alto potencial de dano, em decorrência a um mecanismo de ação mutagênico (ANVISA, 2019; USEPA, 2000).

Os níveis de preocupação para os HPAs não-carcinogênicos foram calculados considerando a estimativa da dose diária de exposição segura (dose de referência – DR, retirado do banco de dados do Serviço de Informação de Risco Integrado (IRIS) da Agência Norte Americana de Proteção Ambiental) (Tabela 28), o peso corporal (PC) da população igual a 60 kg, o fator de conversão (FC=10⁶ ug/kg) e a taxa de consumo do pescado (TC) de 180g/dia para peixes e 60g/dia para moluscos e crustáceos.

$$\text{Nível de preocupação} \left(\frac{\text{ug}}{\text{g}} \right) = \frac{(\text{DR} \times \text{PC} \times \text{FC})}{\text{TC}}$$

Tabela 28. Dose de referência e nível de preocupação para os HPAs não carcinogênicos.

HPAs não carcinogênicos	Dose de referência (mg/kg PC x dia) ¹	Nível de preocupação (ng g ⁻¹)
Naf	0,02	Peixe: 6.670 Moluscos e crustáceos: 20.000
Ace	0,06	Peixe: 20.000 Moluscos e crustáceos: 60.000
Fl	0,04	Peixe: 13.330 Moluscos e crustáceos: 40.000
Fen	Não disponível	-
Ant	0,3	Peixe: 100.000 Moluscos e crustáceos: 300.000
Fltr	0,04	Peixe: 13.330 Moluscos e crustáceos: 40.000
Pir	0,03	Peixe: 10.000 Moluscos e crustáceos: 30.000

1 - Dose de referência para risco não câncer, retirado do banco de dados do Serviço de Informação de Risco Integrado da Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA Integrated Risk Service (IRIS) database, acessado em novembro 2019). Foram considerados os dados de referência orais. FS = fator de segurança. Não disponível: não foi realizado avaliação de risco pela exposição oral para esta substância pelo EPA.

Fonte: ANVISA(2019)

Por outro lado, os níveis de preocupação para os HPAs carcinogênicos foram calculados usando a abordagem do quociente de equivalência tóxica (TEQ) na qual a potência de cada substância é comparada em relação ao benzo(a)pireno. As concentrações dos HPAs carcinogênicos quantificados nas amostras são multiplicadas pelo fator de equivalência tóxica (TEF) (Tabela 29), e então esses valores são somados e denominados de BaP equivalentes.

Tabela 29. Fator de equivalência tóxica (TEF) ao BaP usados nos cálculos para estimar o BaP equivalente (ANVISA, 2019).

HPAs	TEF
BaA	0.145
Cri	0.004
BbF	0.14
BkF	0.066
BaP	1
IcdP	0.232
DahA	1
BghiP	0.022

Dessa forma, os níveis de preocupação são estabelecidos para os BaP equivalentes

e devem ser comparados com os BaP equivalentes de cada amostra. Para o cálculo do nível de preocupação dos HPAs carcinogênico é levado em consideração o nível de risco aceitável (NRA=1 em 100.000 ou 10^{-5}), peso corporal (PC= 60 kg), tempo médio de vida (TMV=70 anos), fator de conversão de unidades (FC= 10^6 ug/kg), fator de inclinação ao câncer (FIC = $7,3 \text{ (mg/kg PC x dia)}^{-1}$ para o BaP), duração da exposição (DE = 5 anos) e taxa de consumo do pescado (TC) de 180g/dia para peixes e 60g/dia para moluscos e crustáceos

$$\text{Nível de preocupação (BaP equi em } \frac{\text{ug}}{\text{g}}) = \frac{(NRA \times PC \times TMV \times FC)}{(FIC \times DE \times TC)}$$

Considerando os valores definidos para a população brasileira e uma exposição de 5 anos, o nível de preocupação para peixes seria de 6 $\mu\text{g/kg}$ BaP equivalentes. Assumiu-se essa exposição de 5 anos, considerando o de derramamento ocorrido no litoral brasileiro. No caso de moluscos e crustáceos, considerando uma exposição por 5 anos, o nível de preocupação seria de 18 $\mu\text{g/kg}$ de BaPequivalentes.

4.2.6 Análises estatísticas

Os dados foram tabulados e organizados com o auxílio do software Microsoft Excel 2019. Os gráficos e as análises estatísticas foram realizados no software Origin 2019.

Para comparar os diferentes grupos estudados foi o utilizado o teste não-paramétrico Kruskal-Wallis, com pós-teste de Dunn para testar a igualdade de medianas de diferentes amostras e não requer a normalidade dos dados.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Níveis de concentração de HPAs na biota

Um total de 130 organismos (110 moluscos, 50 crustaceos e 16 peixes) foram analisados em relação a concentração de HPAs depois do derramamento de óleo. A média geral do somatório dos 18 HPAs analisados foi de $286.15 \pm 742.20 \text{ ng g}^{-1}$, com mínimo de 3.21 ng g^{-1} e máximo de $3960.04 \text{ ng g}^{-1}$. Os níveis de concentração de HPAs por grupo de organismos estudados na zona costeira de Fortaleza podem ser visualizados na Figura 31 e na Tabela 30 (os valores individuais estão apresentados nas Tabela Suplementar 2, 3, 4, 5 e 6).

Apesar de a maioria dos estudos focarem somente na parte comestível do pescado (por exemplo, o músculo do peixe, moluscos e crustáceos), esse estudo também analisou a concentração de HPAs no fígado e nas brânquias dos peixes. Em geral, os níveis de concentração do $\Sigma 18$ HPAs foram maiores no peixe serra, nos órgãos fígado e brânquias, comparado aos outros organismos (Figura 31).

Em relação aos níveis de $\Sigma 18$ HPAs nesses tecidos nos peixes serra e cioba, os valores entre fígado e brânquias são similares ($p > 0.05$) e maiores do que os valores no músculo ($p < 0.05$) (brânquias~fígado > músculo). Esse resultado é similar ao encontrado por Mashroofeh e colaboradores (2015) em peixes esturjões com concentrações de HPAs menores nos músculos comparados com os outros órgãos analisados (fígado, rins e brânquias). Pulster e colaboradores (2020) investigaram as tendências de bioacumulação na bile e no fígado nos peixes do golfo do México durante 6 anos após o derramamento de óleo do *Deepwater Horizon* e observaram que em algumas espécies de peixes as concentrações de HPAs no fígado diminuía e em outras havia um aumento exponencial. Esse aumento dos níveis hepáticos de HPAs foi relacionado com a contínua exposição crônica aos compostos na região.

É importante notar que as concentrações de HPAs e a distribuição deles nos diferentes tecidos são dependentes de vários fatores, entre eles são importantes tanto o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) dos congeners de HPAs quanto o teor de lipídios de cada tecido.

No Brasil, tanto Martins *et al.* (2020) quanto Eça *et al.* (2021) estudaram a concentração do $\Sigma 16$ HPAs em *C. rhizophorae* na Baía de Todos os Santos, na Bahia. O primeiro estudo encontrou valores de 1,55 a 37,8 ng g⁻¹, e de acordo com a classificação de Baumard *et al.* (1998) e Soriano *et al.* (2016), as ostras indicaram um ambiente não contaminado, onde os baixos valores encontrados podem estar associados a alta hidrodinâmica local. Já Eça *et al.* (2021), apresenta valores de 97 a 112 ng g⁻¹, e afirmou que a maioria das concentrações de 16HPAs analisados no tecido da ostra caracterizam o local como moderadamente contaminado.

Nesse estudo, a concentração do $\Sigma 18$ HPAs nas ostras variou de 14,8 a 622,7 ng g⁻¹ e caracterizam o local como fortemente contaminado, principalmente devido as concentrações dos HPAs de 4 e 5 anéis (fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno) que são característicos de fontes pirolíticas e podem ser relacionados com as atividades desenvolvidas no centro urbano de Fortaleza que fica as margens do rio Cocó, como emissões veiculares e queima de biomassa. Essas atividades já haviam sido caracterizadas

como impactantes no ecossistema aquático do estuário do Rio Cocó anos atrás no trabalho de Cavalcante *et al.* (2007) e continuam exercendo influência no ambiente como foi exposto aqui.

Sobre a espécie *I. brasiliensis*, apesar de serem encontradas literaturas da taioba como um bioindicador, especialmente com metais (MOREIRA *et al.*, 2011; MOREIRA, 2013; SILVA *et al.*, 2013) nenhum dos trabalhos é sobre HPAs. Lima *et al.* (2017) afirma em seu trabalho, onde estudou alguns bivalves, incluindo a *I. brasiliensis*, que a referida é uma das principais espécies com potencial como bioindicadora, devido ao seu tamanho elevado, abundância mobilidade sedentário/séssil, além da provável sensibilidade a produtos químicos. No estuário do rio Cocó, a *I. brasiliensis* apresentou a variação de 12,18 a 258,42 ng g⁻¹ (peso úmido) para a $\Sigma 18$ HPAs, com predominância das substâncias fluoranteno e pireno.

Apesar de não terem sido encontrados estudos que analisam HPAs em *P. meripurpuratus*, estudos foram feitos com *P. argus* que analisaram a resposta do organismo à exposição ao B(a)P (JAMES *et al.*, 1982; JAMES, *et al.*, 1992; LITTLE *et al.*, 1985), onde foi comprovado que os crustáceos também podem metabolizar HPAs, mas que em uma situação de continua exposição, os tecidos da lagosta provavelmente alcançariam altas concentrações de metabólitos tóxicos.

No presente estudo, as concentrações de $\Sigma 18$ HPAs variaram de 8,83 a 1836,96 ng g⁻¹ (peso úmido) no músculo do abdômen da lagosta (*P. meripurpuratus*) e embora a maioria das amostras compostas apresentem baixas concentrações no somatório total, o alto valor de alguns compostos (fluoranteno e pireno) em uma das replicatas sugere a presença de contaminantes no ecossistema do organismo na região.

Tabela 30. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹ peso úmido) no pescado (peixes, crustáceos e moluscos) na zona costeira de Fortaleza após o derramamento de óleo de 2019 (continua).

HPAs	Peixes											
	<i>Lutjanus analis</i>						<i>Scomberomorus brasiliensis</i>					
	Músculo		Fígado		Brânquia		Músculo		Fígado		Brânquia	
	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP
Naf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.19 - 7.02	2.62 ± 2.08	<LD - 10.67	2.94 ± 3.78	<LD - 32.06	6.25 ± 9.51
2-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 0.92	0.15 ± 0.33	<LD - 46.53	17.06 ± 17.71	<LD - 1.26	0.13 ± 0.40
1-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 1.32	0.59 ± 0.54	<LD - 10.88	4.92 ± 4.01	<LD - 6.24	1.72 ± 2.04
Aci	<LD	<LD	<LD - 0.46	0.13 ± 0.20	<LD	<LD	<LD - 0.10	0.02 ± 0.04	<LD - 276.26	54.03 ± 110.30	<LD - 77.90	11.86 ± 25.17
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 0.70	0.07 ± 0.22	<LD - 165.63	24.80 ± 54.78
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 25.14	4.60 ± 9.74	<LD - 51.68	11.10 ± 16.37
DBT	<LD - 0.31	0.10 ± 0.15	0.73 - 2.00	1.23 ± 0.46	0.61 - 1.82	1.08 ± 0.45	<LD - 0.50	0.31 ± 0.22	<LD - 16.37	5.28 ± 5.64	<LD - 111.68	15.78 ± 35.27
Fen	0.26 - 0.92	0.51 ± 0.25	3.95 - 6.30	5.20 ± 1.01	0.40 - 11.65	2.79 ± 4.95	1.11 - 3.20	1.86 ± 0.59	<LD - 531.72	75.77 ± 169.30	<LD - 692.65	99.71 ± 216.06
Ant	<LD	<LD	1.47 - 6.34	3.45 ± 1.78	<LD - 3.69	0.74 ± 1.65	0.33 - 1.29	0.75 ± 0.33	<LD - 1363.70	148.76 ± 427.27	<LD - 848.09	106.32 ± 265.04
Fltr	0.25 - 0.46	0.34 ± 0.09	<LD - 0.76	0.39 ± 0.32	0.52 - 1.29	0.82 ± 0.28	0.29 - 1.12	0.73 ± 0.29	1.79 - 733.90	127.49 ± 246.27	0.47 - 654.54	124.49 ± 211.12
Pir	0.11 - 2.80	0.63 ± 1.07	<LD - 0.76	0.28 ± 0.29	1.82 - 34.66	19.56 ± 12.71	0.46 - 1.20	0.75 ± 0.25	<LD - 1054.46	165.44 ± 340.52	<LD - 604.48	119.18 ± 200.12
BaA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.40 - 27.55	9.25 ± 8.17	<LD - 53.28	8.91 ± 17.12	<LD - 502.14	116.13 ± 184.62
Cri	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.38 - 3.89	2.11 ± 1.35	<LD - 28.95	5.77 ± 9.18	<LD - 1746.05	206.30 ± 544.77
BbF	0.90 - 1.13	0.96 ± 0.09	<LD - 2.02	1.60 ± 0.79	2.04 - 4.00	3.19 ± 0.77	<LD - 0.76	0.45 ± 0.39	<LD - 1.66	0.77 ± 0.82	<LD - 2.17	1.09 ± 0.56
BkF	<LD - 1.43	0.95 ± 0.74	<LD - 3.19	2.56 ± 1.26	3.23 - 6.35	4.94 ± 1.18	<LD - 1.40	0.83 ± 0.72	<LD - 2.80	1.38 ± 1.46	<LD - 1.98	1.59 ± 0.58
BeP	<LD - 1.33	0.22 ± 0.54	<LD - 2.66	0.88 ± 1.37	<LD	<LD	<LD - 1.29	0.77 ± 0.67	<LD - 2.58	0.77 ± 1.24	<LD - 2.36	1.51 ± 0.60
BaP	<LD - 2.33	0.39 ± 0.95	<LD	<LD	<LD - 8.47	5.59 ± 3.40	2.07 - 2.13	2.11 ± 0.02	<LD - 4.29	2.97 ± 2.05	<LD - 2.97	2.16 ± 1.15
Per	<LD - 0.06	0.01 ± 0.02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IcdP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 0.82	0.49 ± 0.42	<LD - 1.64	0.81 ± 0.86	0.86 - 4.06	1.59 ± 1.03
DahA	<LD - 4.68	2.33 ± 2.55	<LD - 50.09	24.25 ± 20.95	<LD - 18.62	5.93 ± 8.55	<LD - 4.15	1.65 ± 2.13	<LD - 8.27	3.27 ± 4.23	<LD - 7.86	3.95 ± 2.87
BghiP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD - 0.72	0.08 ± 0.23	<LD - 0.67	0.16 ± 0.24
Σ18HPAs	3.21 - 9.46	6.45 ± 2.55	14.17 - 69.44	39.98 ± 24.04	30.62 - 55.38	44.64 ± 10.26	11.76 - 44.52	25.47 ± 9.52	62.43 - 3960.04	631.11 ± 1212.66	27.82 - 3077.18	855.85 ± 1232.32

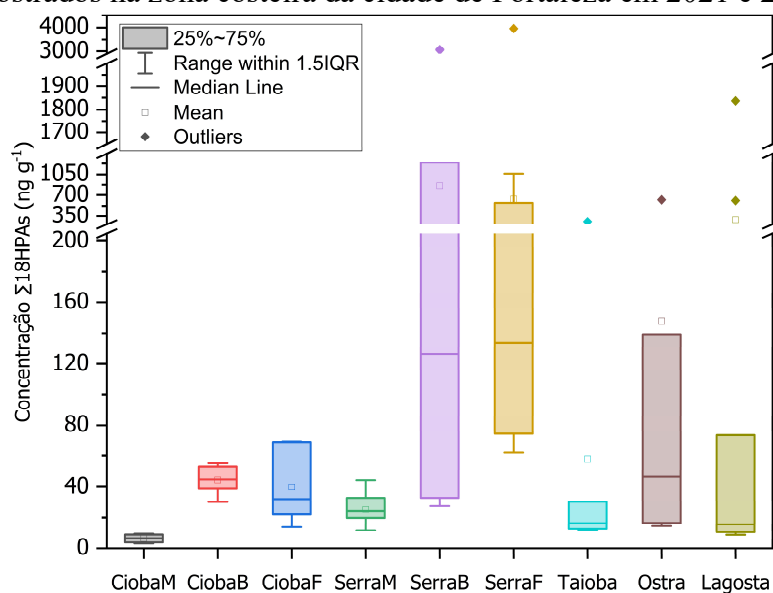
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 30. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹ peso úmido) no pescado (peixes, crustáceos e moluscos) na zona costeira de Fortaleza após o derramamento de óleo de 2019 (conclusão).

HPAs	Moluscos		Crustáceos	
	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	<i>Iphigenia brasiliensis</i>	<i>Panulirus meripurpuratus</i>	
	Faixa	Média±DP	Faixa	Média±DP
Naf	<LD - 1.31	0.60 ± 0.43	<LD - 2.49	0.97 ± 0.95
2-MN	<LD - 133.06	22.18 ± 54.32	<LD	<LD
1-MN	<LD - 0.23	0.10 ± 0.11	<LD - 1.26	0.43 ± 0.63
Aci	<LD - 27.03	4.66 ± 10.96	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	<LD - 4.15	1.00 ± 1.65	<LD	<LD
Fen	<LD - 10.97	4.30 ± 4.37	<LD - 3.09	1.09 ± 1.70
Ant	<LD - 5.85	1.64 ± 2.44	<LD - 1.24	0.50 ± 0.26
Fltr	0.88 - 117.41	24.95 ± 45.80	0.77 - 103.57	41.60 ± 18.67
Pir	0.71 - 108.59	24.02 ± 42.33	1.14 - 153.59	61.79 ± 27.49
BaA	1.45 - 197.39	42.21 ± 77.23	<LD - 7.40	2.54 ± 2.43
Cri	0.29 - 33.91	12.70 ± 16.10	<LD - 5.82	2.16 ± 1.45
BbF	<LD - 1.06	0.60 ± 0.47	<LD	<LD
BkF	<LD - 1.54	1.18 ± 0.58	<LD	<LD
BeP	<LD - 1.46	1.09 ± 0.54	<LD	<LD
BaP	<LD - 2.71	1.91 ± 0.96	<LD	<LD
Per	<LD - 0.09	0.01 ± 0.04	<LD	<LD
IcdP	0.81 - 1.56	0.99 ± 0.30	0.79 - 1.26	0.18 ± 0.89
DahA	<LD - 5.30	3.66 ± 1.85	<LD - 4.19	1.67 ± 3.40
BghiP	<LD - 0.30	0.06 ± 0.12	<LD	<LD
Σ18HPAs	14.80 - 622.73	147.87 ± 237.77	12.18 - 258.42	98.49 ± 57.87

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 31. Somatório dos 18 HPAs (ng g⁻¹) analisados nos diferentes organismos amostrados na zona costeira da cidade de Fortaleza em 2021 e 2022.



*Cioba: *L. analis*; Serra: *S. brasiliensis*; Taioba: *I. brasiliensis*; Ostra: *C. rhizophorae* e Lagosta: *P. meripurpuratus*. As letras M, F e B referem-se a músculo, fígado e brânquias dos peixes, respectivamente.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3.2 Avaliação de risco à saúde humana e risco alimentar

Com relação a avaliação de risco à saúde humana, os HPAs não-carcinogênicos foram considerados abaixo do nível de preocupação estabelecido pela ANVISA (2019) tanto nos crustáceos e moluscos quanto nos peixes (Figura 32 e Figura 33). No entanto, ao considerar os HPAs carcinogênicos, apesar de os níveis encontrados nos músculos dos peixes também ficarem abaixo do nível de preocupação recomendado ($18 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQBaP}$), os níveis de concentração em 6 amostras de crustáceos e moluscos de um total de 21 ficaram acima do limite ($6 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQBaP}$) estabelecido pela ANVISA (2019), variando de 7.23 a 35 ng g^{-1} (Figura 32 e Figura 33). A maior concentração de HPA não-carcinogênico foi encontrada na espécie lagosta no aterro da praia de Iracema (fluoranteno: 1038 ng g^{-1} , NP=40000 ng g^{-1} , 38 vezes menor do que o NP) e de HPA carcinogênico foi encontrado na espécie ostra do rio Cocó (benzo(a)antraceno: $28.62 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQBaP}$, NP(BaPequ) = 6 ng g^{-1} , 4,5 vezes maior do que o NP). Levando em consideração os níveis do quociente de equivalência tóxica ao BaP (TEQ BaP), não houve diferença estatística significativa entre crustáceos, moluscos e peixes (músculo) (Figura 34), porém a diferença no nível de preocupação (6 e $18 \text{ ng g}^{-1} \text{ TEQBaP}$) estabelecido se dá devido a taxa de consumo diário de 60g/dia e 180 g/dia para os moluscos /crustáceos e peixes, respectivamente.

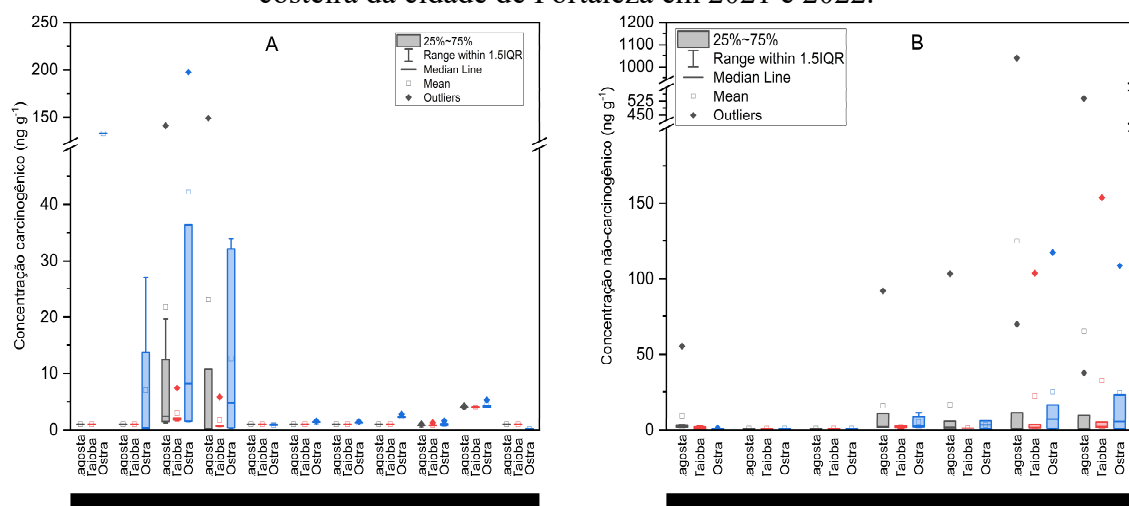
Apesar dos níveis nos músculos dos peixes estarem baixos, as concentrações no fígado e nas brânquias estão altas refletindo uma possível contaminação no ambiente. Magalhães e colaboradores (2022) fizeram uma avaliação de impacto 3 meses após o derramamento de 2019 em peixes, moluscos e crustáceos e constataram baixo risco à saúde humana por ingestão do pescado. Outro estudo realizado em 2018 e 2019 analisou músculo do peixe sardinha (*Sardinella brasiliensis*) e apesar de 4% das amostras estarem acima do nível de BaP TEQ, os autores declararam que não havia risco no consumo desse peixe (MASSONE *et al.*, 2021). Soares *et al.* (2021) em um estudo preliminar com peixes e bivalves nos 3 meses que seguiram o derramamento de 2019 encontraram baixa acumulação de HPAs nos organismos, com a maioria das amostras abaixo dos níveis de preocupação nacionais e sugeriram um contínuo monitoramento nas áreas afetadas, uma vez que com o aumento do tempo de exposição, os riscos ambientais poderiam aumentar devido ao caráter cumulativo dos HPAs.

O derramamento de óleo que começou em 2019 e teve continuação nos anos seguintes, tanto pela remobilização do mesmo óleo devido a eventos de alta energia (ex

swell) quanto por entrada de novo material oleoso no litoral nordestino (MARINHA DO BRASIL, 2021; DE AZEVEDO et al., 2022;). além do óleo que atinge a costa, há fontes locais que devem ser monitoradas, assim como suas contribuições e efeitos ecológicos e sobre a saúde humana.

Essa exposição repetida aos contaminantes provavelmente favoreceram a bioacumulação dos mesmos nos organismos filtrantes que não possuem uma boa capacidade de metabolizar substâncias xenobióticas como os peixes ou que estão em contato direto com o fundo do substrato marinho que podem agir como uma fonte secundária de contaminantes. Dessa forma, o monitoramento frequente de compostos tão danosos no pescado consumido pela população se faz de extrema necessidade para assegurar a segurança alimentar.

Figura 32. Concentração (ng g^{-1} – peso úmido) de HPAs carcinogênicos (A) e não-carcinogênicos (B) nos crustáceos (lagosta) e moluscos (ostra e taioba) na zona costeira da cidade de Fortaleza em 2021 e 2022.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de risco de ingestão alimentar foi baseada na regulamentação da União Europeia (EU, 2011) que estabelece teores máximos para o benzo(a)pireno em diversos gêneros alimentícios. Esta define a máxima concentração de 5 ng g^{-1} para o benzo(a)pireno e 30 ng g^{-1} para a soma do benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno e criseno. Esse limite é aplicável somente para os moluscos, uma vez que os peixes e os crustáceos foram considerados capazes de metabolizar os HPAs e com uma baixa tendência de acumulá-los nas suas partes comestíveis. Para o limite regulamentado do BaP individualmente, nenhuma das análises de HPAs nos moluscos ultrapassou, enquanto 16,6% dos moluscos (2 amostras compostas de ostras)

ultrapassaram os valores estabelecidos para o somatório dos 4HPAs pela UE, o que indica que alguns organismos não estão próprios para consumo e são possíveis causadores de risco a alimentação humana. Esse risco é causado principalmente pela contribuição do BaA e do Cri que são HPAs de alto peso molecular e característicos de fontes pirolíticas, não refletindo assim a contaminação derivada do derramamento de óleo, mas sim resultante das atividades antropogênicas (escoamento urbano, emissões veiculares) que acontecem no entorno do estuário do Rio Cocó.

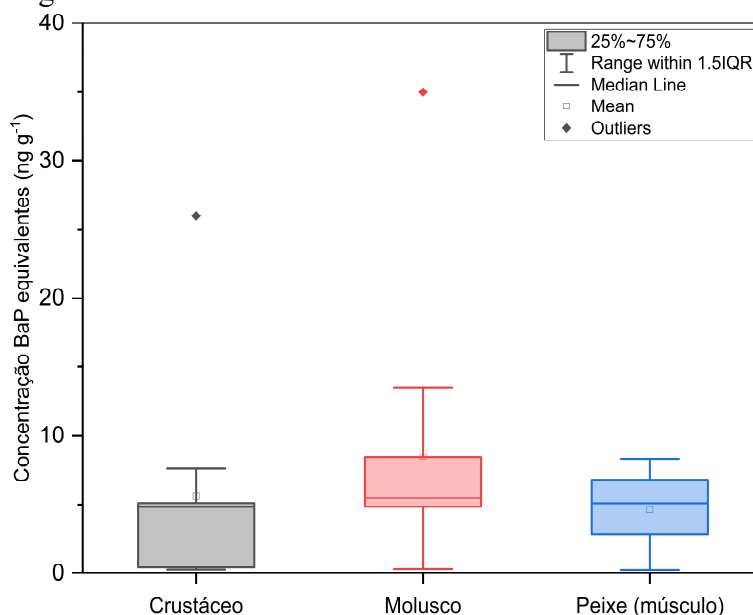
Figura 33. Concentração (ng g^{-1} – peso úmido) de HPAs carcinogênicos (A, C e E) e não-carcinogênicos (B, D e F) nos peixes serra e cioba na zona costeira da cidade de

Fortaleza em 2021 e 2022.

*As letras M, B e F correspondem à músculo, branquia e fígado, respectivamente.
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 34. Quociente de equivalência tóxica ao BaP (BaP TEQ) (ng g^{-1} - peso úmido)

nos organismos estudados na zona costeira da cidade de Fortaleza.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Conclusão

Os dados apresentados indicam que os organismos amostrados, no geral, contêm baixos valores de concentração de HPAs nos músculos de peixes, crustáceos e taioaba, refletindo uma baixa bioacumulação dos HPAs por esses organismos na região estudada, assim não sendo um risco significativo para a saúde humana através do consumo. No entanto, o consumo de ostras pode apresentar algum risco, pois algumas amostras tiveram concentrações acima dos limiares de risco, porém estudos mais detalhados são necessários para investigar adequadamente os riscos do consumo de ostras.

Infelizmente não existem dados anteriores ao derramamento para efeito de comparação, o que revela a necessidade urgente de estabelecer um programa de monitoramento de longo prazo como o programa da NOAA do *Mussel Watch*, com o uso de espécies sentinelas para avaliar a qualidade ambiental.

Além disso, os dados de bioacumulação de HPAs para as espécies de peixe, moluscos e crustáceos deste estudo podem servir como referência para futuros trabalhos avaliando o impacto do derramamento de óleo e de fontes locais, pois as consequências poderão persistir no meio ambiente por longos períodos.

4.5 Material suplementar

Tabela Suplementar 2. Concentração (ng g⁻¹ - peso úmido) de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diferentes tecidos do peixe cioba (*L. analis*) na cidade Fortaleza, Ceará, Brasil. * M - músculo; B - brânquia; F - fígado

HPAs	M1	M2	M3	M4	M5	M6	B1	B2	B4	B5	B6	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Naf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.46	0.30	0.02	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	0.31	0.29	<LD	<LD	<LD	<LD	0.61	0.91	1.00	1.08	1.82	1.49	2.00	0.86	0.73	1.17	1.16
Fen	0.66	0.92	0.53	0.26	0.39	0.28	0.40	0.55	0.72	0.64	11.65	3.95	4.37	5.66	4.65	6.30	6.27
Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3.69	2.90	6.34	1.87	1.47	4.06	4.04
Fltr	0.35	0.46	0.43	0.25	0.27	0.30	0.52	0.80	0.73	0.77	1.29	0.55	0.44	0.59	0.76	<LD	<LD
Pir	0.20	0.22	0.11	0.23	0.21	2.80	16.13	28.64	34.66	16.56	1.82	0.38	0.76	0.38	0.19	<LD	<LD
BaA	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cri	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BbF	0.93	0.91	1.13	0.92	0.90	1.00	2.04	2.87	3.37	3.68	4.00	1.88	1.87	1.81	<LD	2.02	2.01
BkF	1.43	1.43	<LD	<LD	1.43	1.43	3.23	4.43	5.11	5.56	6.35	3.19	2.91	2.98	<LD	3.16	3.15
BeP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.66	2.65
BaP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.33	4.91	6.81	7.75	8.47	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Per	<LD	<LD	0.06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IcdP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DahA	<LD	4.68	4.66	4.64	<LD	<LD	11.01	<LD	<LD	18.62	<LD	11.27	19.60	<LD	14.65	50.09	49.89
BghiP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ18HPAs	3.89	8.90	6.92	6.29	3.21	9.46	38.85	45.01	53.34	55.38	30.62	26.06	38.59	14.17	22.45	69.44	69.17

Tabela Suplementar 3. Concentração (ng g⁻¹ - peso úmido) de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diferentes tecidos do peixe serra (*S. brasiliensis*) na cidade Fortaleza, Ceará, Brasil. * M - músculo; B - brânquia; F – fígado

HPAs	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
Naf	<LD	<LD	2.57	<LD	10.67	3.05	8.34	<LD	3.93	0.87	0.63	1.16	2.16	2.15	1.38	4.15	0.19	3.12	4.30	7.02	<LD	7.32	1.08	2.87	32.06	<LD	7.78	1.49	6.16	3.79
2-MN	46.53	<LD	7.47	<LD	44.86	26.05	20.94	<LD	18.49	6.21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.62	<LD	<LD	0.92	<LD	<LD	0.05	<LD	0.02	<LD	<LD	1.26	<LD	<LD	<LD
1-MN	10.88	<LD	6.13	<LD	9.41	8.45	5.82	<LD	4.73	3.75	0.35	<LD	0.23	0.54	<LD	1.23	0.10	0.79	1.32	1.30	<LD	0.38	6.24	3.88	<LD	<LD	1.25	2.63	1.96	0.91
Aci	3.83	249.64	1.25	<LD	3.08	2.45	1.98	276.26	1.13	0.67	<LD	0.10	0.10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	77.90	0.09	6.40	0.55	31.60	<LD	0.09	0.42	1.29	0.24
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.70	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	75.42	<LD	6.08	<LD	<LD	165.63	<LD	<LD	0.85	<LD
Fl	20.84	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	25.14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23.51	51.68	<LD	<LD	15.66	5.06	3.33	11.78
DBT	16.37	<LD	2.57	<LD	12.47	7.66	6.76	<LD	5.38	1.62	0.45	0.46	<LD	0.44	<LD	<LD	0.47	0.37	0.39	0.50	111.68	0.49	32.40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12.83	0.43
Fen	4.43	<LD	7.08	179.57	5.02	2.95	6.66	531.72	5.19	15.05	1.11	1.92	1.46	1.55	1.71	1.39	2.12	1.91	2.27	3.20	692.65	1.86	112.12	<LD	163.71	<LD	1.17	4.93	20.55	0.16
Ant	5.52	<LD	7.29	63.33	16.04	7.05	12.12	1363.70	8.91	3.65	0.81	0.33	1.25	0.71	0.78	0.37	1.29	0.46	0.63	0.85	848.09	1.81	42.66	0.86	155.07	<LD	0.63	2.62	11.48	<LD
Fltr	2.21	392.93	1.79	123.55	7.65	3.81	2.36	733.90	4.85	1.86	0.46	0.66	0.88	0.41	0.63	0.89	1.11	0.29	0.90	1.12	654.54	0.99	96.25	1.26	169.12	298.94	0.62	0.97	21.77	0.47
Pir	<LD	418.75	0.64	173.39	1.26	2.39	1.32	1054.46	1.62	0.63	0.49	0.46	0.78	0.67	0.61	1.11	0.87	0.58	1.20	0.79	604.48	0.81	97.20	0.95	140.82	327.85	0.74	0.94	17.98	<LD
BaA	3.59	<LD	4.48	<LD	<LD	53.28	<LD	<LD	4.52	23.26	2.74	2.82	16.52	13.24	8.44	27.55	5.67	1.40	10.82	3.31	<LD	2.50	264.05	2.54	343.68	502.14	1.69	2.54	40.30	1.88
Cri	0.76	<LD	0.44	28.95	10.51	10.19	<LD	<LD	0.75	6.12	0.55	0.75	3.89	3.65	3.23	3.00	1.69	0.38	2.80	1.18	<LD	0.39	101.40	0.50	192.83	1746.05	0.21	0.40	21.09	0.16
BbF	1.51	<LD	1.51	1.66	<LD	<LD	<LD	<LD	1.53	1.52	0.74	<LD	0.76	<LD	0.76	<LD	0.76	0.76	<LD	0.76	<LD	0.81	1.57	1.06	1.35	2.17	0.95	0.95	1.10	0.97
BkF	2.77	<LD	2.75	2.71	<LD	<LD	<LD	<LD	2.80	2.79	1.37	<LD	1.40	<LD	1.39	<LD	1.39	1.40	<LD	1.40	<LD	1.47	1.97	1.92	1.54	1.98	1.74	1.71	1.80	1.75
BeP	<LD	<LD	2.55	<LD	2.58	2.58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1.29	<LD	1.28	1.29	1.29	1.29	1.29	<LD	2.36	1.37	1.76	1.78	1.35	<LD	1.62	1.59	1.64	1.62
BaP	4.21	<LD	4.17	<LD	4.26	4.24	4.29	<LD	4.27	4.29	2.07	2.11	2.12	2.10	2.09	2.11	2.10	2.11	2.13	2.13	<LD	2.30	2.61	2.97	2.93	<LD	2.75	2.68	2.67	2.69
Per	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IcdP	<LD	<LD	1.61	<LD	<LD	1.62	1.64	<LD	1.64	1.63	<LD	0.82	0.82	<LD	<LD	0.82	0.82	0.82	<LD	0.82	1.77	0.86	1.17	1.13	2.76	4.06	1.02	1.01	1.14	1.02
DahA	8.20	<LD	8.14	<LD	8.13	<LD	<LD	<LD	8.27	<LD	<LD	4.15	<LD	<LD	<LD	<LD	4.12	4.13	4.13	<LD	7.86	4.33	5.93	5.69	<LD	<LD	5.15	<LD	5.35	5.21
BghiP	<LD	0.72	<LD	0.09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.43	<LD	0.13	<LD	0.36	0.67	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ18HPAs	131.64	1062.05	62.43	573.26	135.95	135.76	72.23	3960.04	103.16	74.63	11.76	15.74	33.67	25.45	22.30	44.52	23.99	19.82	33.10	24.40	3077.18	27.82	804.52	79.65	1239.17	3049.48	44.33	29.93	173.29	33.10

Tabela Suplementar 4. Concentração (ng g⁻¹ - peso úmido) de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na lagosta vermelha (*P. meripurpuratus*) na cidade Fortaleza, Ceará, Brasil. *Grupo P (n=5); Grupo M (n=4) e Grupo G (n=5).

HPAs	L_P1	L_P2	L_P3	L_M1	L_M2	L_M3	L_G1	L_G2	L_G3
Naf	<LD	2.15	1.93	55.27	3.48	3.02	2.61	1.46	2.30
2-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1-MN	12.38	<LD	0.24	204.05	1.52	0.56	0.89	0.36	0.44
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	91.79	2.02	1.67	<LD	1.85	2.22	2.16	10.61	<LD
Ant	103.28	0.30	0.49	<LD	0.44	1.84	4.31	5.68	<LD
Fltr	69.94	0.90	0.39	1038.92	0.50	0.92	0.58	10.99	0.47
Pir	37.61	0.85	0.52	537.64	0.62	0.69	0.56	9.39	0.44
BaA	140.87	1.56	2.96	<LD	1.22	1.73	5.49	19.60	1.33
Cri	148.84	0.25	<LD	<LD	0.06	0.14	1.65	10.75	0.07
BbF	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BkF	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BeP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BaP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Per	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IcdP	0.95	0.80	0.80	1.07	0.82	0.79	0.80	0.84	0.81
DahA	4.29	<LD	4.05	<LD	<LD	3.98	<LD	4.09	4.09
BghiP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ18HPAs	609.95	8.83	13.05	1836.96	10.51	15.88	19.04	73.77	9.95

Tabela Suplementar 5. Concentração (ng g⁻¹ - peso úmido) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na taioba (*I. brasiliensis*) na cidade Fortaleza, Ceará, Brasil. *Grupo T1, T2 e T3 (n=30) e Grupo T4, T5 e T6 (n=30).

HPAs	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Naf	1.56	0.55	1.09	2.49	0.01	<LD
2-MN	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1-MN	0.63	0.57	0.88	1.26	0.41	<LD
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	0.92	1.87	2.32	3.09	2.03	<LD
Ant	<LD	0.33	<LD	<LD	1.24	<LD
Fltr	1.22	0.77	1.17	1.69	3.62	103.57
Pir	1.26	1.14	1.60	2.21	5.11	153.59
BaA	1.75	1.57	1.83	2.03	7.40	<LD
Cri	0.68	0.63	0.75	0.80	5.82	<LD
BbF	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BkF	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BeP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BaP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Per	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
IcdP	0.80	0.79	0.82	0.83	0.86	1.26
DahA	4.02	3.95	4.10	4.11	4.19	<LD
BghiP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ18HPAs	12.84	12.18	14.56	18.50	30.69	258.42

Tabela Suplementar 6. Concentração (ng g⁻¹ - peso úmido) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na ostra (*C. rhizophorae*) na cidade de Fortaleza, Ceará, Brasil. *Grupo O1, O2 e O3 (n=25) e Grupo O4, O5 e O6 (n=25).

HPAs	O1	O2	O3	O4	O5	O6
Naf	0.53	<LD	0.37	0.71	1.31	0.71
2-MN	<LD	133.06	<LD	<LD	<LD	<LD
1-MN	<LD	<LD	0.18	0.19	0.23	<LD
Aci	0.48	27.03	0.12	0.33	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	4.15	<LD	<LD	1.46	<LD	0.38
Fen	10.97	<LD	1.46	8.48	2.73	2.15
Ant	3.34	<LD	0.65	5.85	<LD	<LD
Fltr	12.67	117.41	0.88	16.57	1.04	1.16
Pir	9.67	108.59	0.71	23.08	1.20	0.89
BaA	14.92	197.39	1.52	36.35	1.45	1.62
Cri	9.13	32.09	0.29	33.91	0.43	0.37
BbF	0.89	<LD	0.84	1.06	0.82	<LD
BkF	1.40	<LD	1.39	1.54	1.36	1.37
BeP	1.28	<LD	1.28	1.46	1.25	1.27
BaP	2.19	<LD	2.21	2.71	2.18	2.19
Per	<LD	<LD	<LD	0.09	<LD	<LD
IcdP	0.84	1.56	0.82	1.09	0.81	0.81
DahA	4.11	5.30	4.10	4.36	<LD	4.07
BghiP	<LD	0.30	<LD	0.08	<LD	<LD
Σ18HPAs	76.57	622.73	16.81	139.31	14.80	16.99

4.6 Referências

- AGUIRRE-RUBÍ, J. R.; LUNA-ACOSTA, A.; ETXEBARRÍA, N.; SOTO, M.; ESPINOZA, F.; AHRENS, M. J.; MARIGÓMEZ, I. Chemical contamination assessment in mangrove-lined Caribbean coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae* as biomonitor species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13396–13415, 1 maio 2022.
- ALLEN, G.R. **FAO species catalogue: Vol. 6. Snappers of the world: An annotated and illustrated catalogue of Lutjanid species known to date**. v. 6, 1985.
- ALLEN, G.R., 1985. Snappers of the world. An annotated and illustrated catalogue of lutjanid species known to date. **FAO Species Catalogue**, Vol. 6. FAO Fish. Synop. 125, pp. 1–208.
- ALMEIDA, Z. da S. de; SILVA, C.M.L. da; CAVALCANTE, A. do N.; PAZ, A.C.; SANTOS, N.B.; GONÇALVES, F.S. 2007 Growth and first sexual maturation size of *Scomberomorus brasiliensis* (OSTEICHTHYES; SCOMBRIDAE - Collette Russo & Zavalla-Camin, 1978) on the Maranhão coast west - Brazil. **Boletim Técnico-Científico do CEPENE**, 15(2): 87-97.
- ALMEIDA, Z. da S. de; SILVA, C.M.L. da; CAVALCANTE, A. do N.; PAZ, A.C.; SANTOS, N.B.; GONÇALVES, F.S. Growth and first sexual maturation size of *Scomberomorus brasiliensis* (OSTEICHTHYES; SCOMBRIDAE-Collette Russo & Zavalla-Camin, 1978) on the Maranhão coast west-Brazil. **Boletim do Laboratório de Hidrologia**, v. 22, n. 1, p. 39-44, 2009.
- ANASTASSIADES, Michelangelo; LEHOTAY, Steven J; ITAJNBAHER, Darinka; SCHENCK, Frank J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 86, n. 2, p. 412-431, 1 mar. 2003. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.
- ANDRADE, M. V. F.; SANTOS, F. R.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, n. July, p. 703–710, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.027>>.
- ANGIONI, ALBERTO; GARAU, VINCENZO L.; REAL, ANA AGUILERA DEL; MELIS, MARINELLA; MINELLI, ELIZABETH V.; TUBEROSO, CARLO; CABRAS, PAOLO. GC-ITMS Determination and Degradation of Captan during Winemaking. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 51, n. 23, p. 6761-6766, 3 out. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0342876>.
- ANVISA. **Nota técnica nº 27/2019 -Riscos à saúde humana decorrentes do consumo de pescados oriundos das praias contaminadas por óleo cru na região Nordeste do Brasil**. [s.l: s.n.].
- ARAÚJO, A. S. de; CHELLAPPA, S. Estratégia reprodutiva do peixe voador, *Hirundichthys affinis* Günther (Osteichthyes, Exocoetidae). **Revista Brasileira de zoologia**, v. 19, p. 691-702, 2002.

- ATTRILL, M. J.; STAFFORD, R.; ROWDEN, A. A. Latitudinal diversity patterns in estuarine tidal flats: indications of a global cline. **Ecography**, v. 24, n. 3, p. 318-324, 2001.
- BARBOSA, L. G.; ALVES, M. A. S.; GRELLE, C. E. V. Actions against sustainability: Dismantling of the environmental policies in Brazil. **Land Use Policy**, v. 104, n. March, p. 105384, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2021.105384>>.
- BASU, N.; SCHEUHAMMER, A. M.; BURSIA, S. J.; ELLIOTT, J.; ROUVINEN-WATT, K.; CHAN, H. M. Mink as a sentinel species in environmental health. **Environmental Research**, v. 103, n. 1, p. 130–144, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77-90, 1998
- BEEBY, A. What do sentinels stand for? **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 285–298, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.
- BEIRÃO, L. H., TEIXEIRA, E., MEINERT, E. M., & SANTO, M. L. P. E. Processamento e industrialização de moluscos. In: **SEMINARIO E WORKSHOP: TECNOLOGIA PARA APROVEITAMENTO INTEGRADO DO PESCADO**, Campinas. *Anais*. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, p. 38-84, 2000.
- BEIRAO, L.H. *et al.* Processamento e industrialização de moluscos. In: SEMINARIO E WORKSHOP: TECNOLOGIA PARA APROVEITAMENTO INTEGRADO DO PESCADO, 2000, Campinas. *Anais*. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, 2000.p. 38-84.
- BILTON, D. T.; PAULA, J.; BISHOP, J. D. D. Dispersal, genetic differentiation and speciation in estuarine organisms. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 6, p. 937-952, 2002.
- BOEHM, P. D.; REQUEJO, A. G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 23, n. 1, p. 29–58, 1986.
- BORTONE, S. A.; WILLIAMS, J. L. **Species Profiles: Life Histories and Environmental Requirements of Coastal Fishes and Invertebrates (South Florida): Gray, Lane, Mutton and Yellowtail Snappers**. UNIVERSITY OF WEST FLORIDA PENSACOLA DEPT OF BIOLOGY, 1986.
- BRASIL, Resolução CONAMA Nº 454, DE 1º DE NOVEMBRO DE 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, Brasil.
- BRASIL. Instrução Normativa no. 5, de 21 de maio de 2004. 2004. Estabelece a lista das espécies ameaçadas de extinção e espécies sobreexplotadas ou ameaçadas de sobreexploração, p. 136-142. In **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, n. 102. Brasília, DF, Brasil.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2–15, 1961.
- BURTON, M. L. Age, growth and mortality of mutton snapper, *Lutjanus analis*, from the east coast of Florida, with a brief discussion of management implications. **Fisheries**

Research, v. 59, n. 1–2, p. 31–41, 2002.

BUTLER, M.; COCKROFT, A.; MCDIARMID, A.; WAHLE, R. *Panulirus Argus*, Caribbean Spiny Lobster. **The IUCN Red List of Threatened Species 2011: e.T169976A6697254**, 2013.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. **Boletim Técnico** 106, p. 94, 2009.

CARDOSO. Dissertação de Mestrado Dissertação de Mestrado. p. 1–108, 2016.

CARR, Brigid E. **Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Snapper (Family Lutjanidae) from Cuba and the Wider Gulf of Mexico**. University of South Florida, 2020.

CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. 2007. 2007.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M. de; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. TÉCNICAS DE EXTRAÇÕES E PROCEDIMENTOS DE CLEAN-UP PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM SEDIMENTOS DA COSTA DO CEARÁ. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M.; ROCHA, C. A.; DE SANTIAGO, Í. S.; DA SILVA, T. F. A.; CATTONY, C. M.; SILVA, M. V. C.; SILVA, I. B.; THIERS, P. R. L. Influence of urbanization on air quality based on the occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a tropical semiarid area (Fortaleza-CE, Brazil). **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 10, n. 4, p. 437–445, 2017.

CCME, 2010. Canadian Soil Quality Guidelines: Carcinogenic and Other PAHs (Environmental and Human Health Effects). **Scientific Criteria Document** (revised)., Canadian Council of Ministers of the Environment.

CLARO R. Changes in fish assemblage structure by the effects of intense fisheries activities. **Tropical Ecology**. v. 32 p. 36–46, 1991.

COLLETTE, B. B.; RUSSO, J.L. An introduction to the Spanish mackerels, genus *Scomberomorus*. In: **Proceedings of Colloquium on the Spanish and King Mackerel Resources of the Gulf of Mexico**, p. 3-16, 1979.

COLLETTE, BRUCE B.; RUSSO, JOSEPH L.; ZAVALA-CAMIN, LUIS ALBERTO. *Scomberomorus brasiliensis*, a new species of Spanish mackerel from the western Atlantic. **Fishery Bulletin**, v. 76, n. 1, p. 273–280, 1978.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALLI, M.; CATOGGLO, J. A. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888–894, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 9–10, p. 910–918, 2004.

COSTA, B. G.; LACERDA, L. D. **Concentração de mercúrio total em Cavala, *Scomberomorus cavalla*, e Serra, *Scomberomorus brasiliensis*, comercializadas nas**

bancas de pescado do Mucuripe, Fortaleza, Ceará. 2009.

COSTA, R. S. da; ALMEIDA, H.T. de. Notas sobre a pesca da cavala e da serra no Ceará: Dados de 1971 a 1973. **Arquivo de Ciências do Mar**. v. 14, n. 2 -, p. 115-122, 1974.

CRUZ, R.; SILVA, K. C. A.; CINTRA, I. H. A. Assessment of wild spiny lobster stocks on the Brazilian continental shelf. **Crustaceana**, v. 86, n. 3, p. 336-356. 2013a.

DA SILVA, P. P.; DA PAZ, J. R. L.; DO ROSÁRIO, D. D. J.; PESO-AGUIAR, M. C. (2022). Crescimento populacional, biometria e variação conquiliológica de *Iphigenia brasiliensis* (Bivalvia: Donacidae) na Baía de Todos os Santos, Nordeste do Brasil. *Heringeriana*, 16, e917986-e917986.

DE AZEVEDO, R. N. A.; BEZERRA, K. M. M.; NASCIMENTO, R. F.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; DO NASCIMENTO, A. P.; OLIVEIRA, A. H. B.; MARTINS, L. L.; CAVALCANTE, R. M. Is there a similarity between the 2019 and 2022 oil spills that occurred on the coast of Ceará (Northeast Brazil)? An analysis based on forensic environmental geochemistry. **Environmental Pollution**, v. 314, n. May, p. 120283, 2022.

DIAS NETO, J. Plano de gestão para o uso sustentável de Lagostas no Brasil: *Panulirus argus* (Latreille, 1804) e *Panulirus laevicauda* (Latreille, 1817). **Retrieved April**, v. 20, n. 2018, p. 121, 2008.

DIAS-NETO J. 2008. Plano de gestão para o uso sustentável de Lagostas no Brasil: *Panulirus argus* (Latreille, 1804) e *Panulirus laevicauda* (Latreille, 1817). Brasília: IBAMA. p. 121. (Acessado em abril, 2018. <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/biodiversidade/biodiversidadeaquatica/gestao-pesqueira/publicacoes/2008-livroplano-gestao-uso-sustentavel-lagostas.pdf>).

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 5650, p. 216–222, mar. 1978. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/272216a0>>.

D'OLIVEIRA, R. G. **A pesca e o pescador de lagosta em setor do litoral oriental do Nordeste do Brasil**. 2017.

DOMANESCHI, O. & LOPES, S. (1989) Informativo da SBMa – *Sociedade Brasileira de Malacologia* 87, 88 e 93. <https://doi.org/10.1242/jeb.203.17.2603>

EÇA, G. F.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; DE SOUZA, M. M.; COSTA, P. G.; LEITE, A. S.; FILLMANN, G.; HATJE, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, n. PA, p. 112944, 2021.

EGANHOUSE, R. P. Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview. **ACS Symposium Series**, v. 671, p. 1–20, 1997.

EIRAS, J. C.; LIMA, J. T. X.; CRUZ, C. F.; SARAIVA, A. A note on the infection of *Scomberomorus brasiliensis* (Osteichthyes, Scombridae) by *Kudoa* sp. (Myxozoa: Multivalvulida). **Brazilian Journal of Biology**. v. 74, n. 3, p. 164-166, 2014.

EPA, U.S., 1993. **Provision Guidance for Quantitative Risk Assessment of PAHs EPA 1993**.

EU. **Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs.Regulation**. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<<http://data.europa.eu/eli/reg/2011/835/oj>>.

FAO (2018) **Fishery and aquaculture statistics. Global capture production 1950–2016** (Fishstat J). In: FAO Fisheries and Aquaculture Department. Rome. (Acessado em: abril, 2019 www.fao.org/fishery/statistics/software/fishstatj/en).

FERREIRA, M. S. N.; DUARTE, M. R.; DA SILVA, E. P. Recursos pesqueiros de mariscagem: uma revisão da literatura sobre *Iphigenia brasiliensis*. **Ensaios e Ciência C Biológicas Agrárias e da Saúde**, v. 23, n.1, p. 24-34, 2019.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7–8, p. 745–749, 2000.

FIGUEIREDO, J.L de; MENEZES, N. A. **Manual de peixes marinhos do sudeste do Brasil: Teleostei**. Universidade de São Paulo, 1980.

FONTELES-FILHO, A. A. Population dynamics of spiny lobsters (Crustacea: Palinuridae) in Northeast Brazil. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 44, n. 2/3, p. 191-196, 1992.

FONTELES-FILHO, A. A. Spatial distribution of the lobster species *Panulirus argus* and *P. laeviscauda* in northern and northeastern Brazil in relation to the distribution of fishing effort. **Ciência e Cultura** [Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science], v. 49, n. 3, p. 172-176, 1997.

FONTELES-FILHO, A. A.; XIMENES, M. O. C.; MONTEIRO, P. H. M. Sinopse de informações sobre as lagostas *Panulirus argus* e *Panulirus laeviscauda*, no Nordeste do Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 27, p. 1-19, 1988.

FRANCIONI, E.; WAGENER, A. de L. R.; SCOFIELD, A. de L.; DEPLEDGE, M. H.; CAVALIER, B.; SETTE, C. B.; CARVALHOSA, L.; LOZINSKY, C.; MARIATH, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon in inter-tidal mussel *Perna perna*: Space-time observations, source investigation and genotoxicity. **Science of The Total Environment**, v. 372, n. 2–3, p. 515–531, 1 jan. 2007. . Acesso em: 20 out. 2022.

FRANCO, M.A., VINAS, L., SORIANO, J.A., DE ARMAS, D., GONZÁLEZ, J.J., BEIRAS, R., SALAS, N., BAYONA, J.M., ALBAIGÉS, J., 2006. Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the Prestige oil spill. **Mar. Pollut. Bull.** 53, 260–271

FRÉDOU, T.; FERREIRA, B. P. Bathymetric trends of northeastern Brazilian snappers (Pisces, Lutjanidae): implications for the reef fishery dynamic. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 787-800, 2005

FROESE, R.; PAULY, D. FishBase. World Wide Web electronic publication. Available from: www.fishbase.org,

GALTISOFF, P. S; SPARKS, Albert K. 1964. The American Oyster *Crassostrea virginica* Gmelin. Fishery Bulletin, v. 64. United States Government Printing Office, Washington, D. C. iii + 480 p, \$2.75. **Limnology And Oceanography**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 312-312, abr. 1966. Wiley. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.1966.11.2.0312>.

GALTISOFF, P.S. **The American oyster, Crassostrea virginica gmelin**. US Government Printing Office, 1964.

GAO, X.; CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine**,

Coastal and Shelf Science, v. 80, n. 1, p. 95–102, 2008.

GARCIA, M. R.; CATTANI, A. P.; DA CUNHA LANA, P.; FIGUEIRA, R. C. L.; MARTINS, C. C. Petroleum biomarkers as tracers of low-level chronic oil contamination of coastal environments: A systematic approach in a subtropical mangrove. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 1060–1070, 2019.

GEORGE, R. W. Tethys sea fragmentation and speciation of *Panulirus* spiny lobsters. **Crustaceana**, v. 78, n. 11, p. 1281–1309, 2006.

GERVIS, M.H; SIMS, N.A. **The biology and culture of pearl oysters (Bivalvia: Pteriidae)**. 2. ed. Londres: Iclarm Studies And Reviews, 1992.

GHETU, C. C.; SCOTT, R. P.; WILSON, G.; LIU-MAY, R.; ANDERSON, K. A. Improvements in identification and quantitation of alkylated PAHs and forensic ratio sourcing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 413, n. 6, p. 1651–1664, 2021.

GIRALDES, B. W.; SILVA, A.Z.; CORRÊA, F.M.; SMYTH, D.M. Artisanal fishing of spiny lobsters with gillnets—A significant anthropic impact on tropical reef ecosystem. **Global Ecology and Conservation**, v. 4, p. 572–580, 2015.

GIRALDES, B. W.; SMYTH, D. M. Recognizing *Panulirus meripurpuratus* sp. nov. (decapoda: Palinuridae) in Brazil - Systematic and biogeographic overview of panulirus species in the Atlantic ocean. **Zootaxa**, v. 4107, n. 3, p. 353–366, 2016.

GIRALDES, Br. W.; COELHO FILHO, P. A.; SMYTH, D. M. Decapod assemblages in subtidal and intertidal zones—Importance of scuba diving as a survey technique in tropical reefs, Brazil. **Global Ecology and Conservation**, v. 3, p. 163–175, 2015a.

GOLDEBERG, E.D., 1975. The mussel watch- a first step in global marine monitoring. **Mar. Pollut. Bull.** 6 (7), 111–114. <https://doi.org/10.1007/BF00398031>.

HOLTHUIS, L. B.. Marine lobsters of the world. An annotated and illustrated catalogue of species of interest to fisheries known to date. **FAO Fisheries Synopsis**, Roma, v. 13, n. 125, p. 292–452, nov. 1991.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (Acessado em: julho, 2021 <https://www.ibge.gov.br/busca.html?searchword=nordeste&searchphrase=all>).

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**Inmetro. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>.

IVO, C. T. C.; PEREIRA, J. A. Sinopse das principais observações sobre as lagostas *Panulirus argus* (Latreille) e *Panulirus laeviscauda* (Latreille), capturadas em águas costeiras do Brasil, entre os estados do Amapá e do Espírito Santo. **Boletim Técnico Científico do CEPENE**, v. 4, n. 1, p. 7–94, 1996.

JAMES, M. O.; ALTMAN, A. H.; LI, C. L. J.; BOYLE, S. M. Dose-and time-dependent formation of benzo [a] pyrene metabolite DNA adducts in the spiny lobster, *Panulirus argus*. **Marine environmental research**, v. 34, n. 1–4, p. 299–302, 1992.

JAMES, M. O.; SHERMAN, B.; FISHER, S. A.; AND BEND, J. R. Benzo(a)pyrene metabolism in reconstituted monooxygenase systems containing cytochrome P-450 from lobster (*Homarus americanus*) hepatopancreas fractions and NADPH cytochrome P-450 reductase from pig liver. **Bull. MI. Desert Isl. Biol. Lab.** v. 22, p. 37–39, 1982

KAMARA, A. B.; MCNEIL, K.; QUAYLE, D. B. Tropical mangrove oyster culture: problems and prospects. In: **FAO, Rome (Italy). Fishery Resources and Environment**

Div. FAO Technical Conference on Aquaculture. Kyoto (Japan). 26 May 1976.

KANCIRUK, P. Ecology of juvenile and adult Palinuridae (spiny lobsters). In: COBB, J. S.; PHILLIPS, B. F. (Ed.). **The biology and management of lobsters, volume 2: Ecology and management.** New York: Academic Press, 1980. p. 59-96.

KANHAI, L. D. K.; GOBIN, J. F.; BECKLES, D. M.; LAUCKNER, B.; MOHAMMED, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Crassostrea rhizophorae* and *Cathorops spixii* from the Caroni Swamp, Trinidad, West Indies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 1366–1379, 1 jan. 2015.

KRUBE, A.; KÜNNAPAS, A.; HERODES, K.; LEITO, I. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1187, n. 1-2, p. 58-66, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.077>.

LAMAS, F.; IRIGARAY, C.; OTEO, C.; CHACÓN, J. Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. **Engineering Geology**, v. 81, n. 1, p. 32–41, 2005.

LEHOTAY, S.J.; MASTOVSKÁ, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. *J AOAC Int.* 2005 Mar-Apr;88(2):615-29. Erratum in: **Journal Of Aoac International**. 2005 May-Jun;88(3):60A. PMID: 15859090.

LEHOTAY, S.J.; MASTOVSKÁ, K.; YUN, S. J. Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrixes. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 630-638, 1 mar. 2005. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/88.2.630>.

LEHOTAY, Steven J.; LIGHTFIELD, Alan R.; HARMAN-FETCHO, Jennifer A.; DONOGHUE, Dan J.. Analysis of Pesticide Residues in Eggs by Direct Sample Introduction/Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 49, n. 10, p. 4589-4596, 11 set. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0104836>.

LESSA, R.; NÓBREGA, M.F. de. Guia de identificação de peixes marinhos da região Nordeste. **Programa REVIZEE, Score-NE. Recife, PE, Brazil**, v. 128, 2000.

LI, G. LIANG; LANG, Y. HAI; GAO, M. SHENG; YANG, W.; PENG, P.; WANG, X. mei. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, p. 418–423, 2014.

LIM, L., WURL, O., KARUPPIAH, S., OBBARD, J.P., 2007. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer. **Marine Pollution Bulletin** 54, 1212–1219

LIMA, S. F. B.; LUCENA, R. A.; SANTOS, G. M.; SOUZA, J. W.; CHRISTOFFERSEN, M. L.; GUIMARÃES, C. R.; OLIVEIRA, G. S. Inventory of mollusks from the estuary of the paraíba river in northeastern Brazil. **Biota Neotropica**, v. 17, n. 1, p. 1–12, 2017.

LITTLE, P. J.; JAMES, M. O.; PRITCHARD, J. B.; BEND, J. R. Temperature-dependent disposition of [¹⁴C] benzo (a) pyrene in the spiny lobster, *Panulirus argus*. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 77, n. 2, p. 325-333, 1985.

LONG, E.R.; INGERSOLL, C.G.; MACDONALD, D.D. Calculation and uses of mean

sediment quality guideline quotients: a critical review, **Environ. Sci. Technol.** 40 (2006) 1726–1736

LOURENÇO, R. A.; COMBI, T.; ALEXANDRE, M. da R.; SASAKI, S. T.; ZANARDI-LAMARDO, E.; YOGUI, G. T. 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>>.

MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; WONG, M.P.; MUDROCH, P. **The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines**, C.C.o.M.o.t.E.E. Canada, Canadian, Ottawa, Ontario, Can. Underwrit., 1992, pp. 32.

MAGALHÃES, K. M.; CARREIRA, R. S.; ROSA FILHO, J. S.; ROCHA, P. P.; SANTANA, F. M.; YOGUI, G. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. **Marine Pollution Bulletin**, v. 175, n. January, 2022.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, n. February, p. 110961, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>>.

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 966–970, 2010.

MARINHA DO BRASIL, 2021. Disponível em: https://www.marinha.mil.br/cpba/sites/www.marinha.mil.br/cpba/files/06jul_nota_a_imprensa_ressurgimento_de_fragmentos_de_oleo.pdf, 49 pp

MARTINS, A. B. D. O.; ASSIS, A. H. S.; CARDOSO-FILHO, M. S.; HATJE, V.; MOREIRA, I. T. A.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine pollution Bulletin**, 151, 110781–110787, 2020.

MASHROOFEH, A.; BAKHTIARI, A. R.; POURKAZEMI, M. Distribution and composition pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in different tissues of sturgeons collected from Iranian coastline of the Caspian Sea. **Chemosphere**, v. 120, p. 575–583, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.071>>.

MASSON, S.; COUILLARD, Y.; CAMPBELL, P. G. C.; OLSEN, C.; PINEL-ALLOUL, B.; PERCEVAL, O. Responses of two sentinel species (*Hexagenia limbata*-mayfly; *Pyganodon grandis*-bivalve) along spatial cadmium gradients in lakes and rivers in northwestern Quebec. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, p. 143–158, 2010. Disponível em: <www.rsc.org/jem>.

MASSONE, C. G.; SANTOS, A. A.; FERREIRA, P. G.; CARREIRA, R. S. A baseline evaluation of PAH body burden in sardines from the southern Brazilian shelf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, n. January, p. 111949, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111949>>.

MCFIELD, M., KRAMER, P., ALVAREZ-FILIP, L., DRYSDALE, I., RUEDA FLORES, M., GIRÓ PETERSEN, A., SOTO, M., 2018. **Mesoamerican Reef Report Card 2018, an Evaluation of Ecosystem Health**. Fort Lauderdale, USA, pp. 15.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. Grupos de Produtos: Exportação. Retrieved June 11, 2018. <http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>.

MDIC. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. 2018. (sem data, on line) **Grupos de Produtos: Exportação**. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/series-historicas>.)

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11–12, p. 892–899, 2004.

MELO, G.A.S. Manual de Identificação dos Crustacea Decápodo do Litoral Brasileiro: Anomura, Thalassinidea, Palinuridea e Astacidea. FAPESP. Ed. **Plêiade**, Museu de Zoologia. Universidade Estadual de São Paulo. 1999.

MENEZES, M. F. DE. Alimentação da serra, *Scomberomorus maculatus* (Mitchill), em águas costeiras do Estado do Ceará. **Arquivo de Ciências do Mar**. v. 10, n. 2, p. 171–176, 1970

MOREIRA, A. da S.; LEÃO, M. V. P.; SANTOS, S. S. F. dos; JORGE, A. O. C.; SILVA, C. R. G. Qualidade sanitária da água e de bivalves *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) na praia do Jabaquara, Paraty, RJ. **Revista Biociências**, v. 17, p. 66–71, 2011. Disponível em: <<http://revistas.unitau.br/ojs-2.2/index.php/biociencias/article/view/1252/844>>.

MOREIRA, C.M. Espécies de arsênio em moluscos bivalves determinadas por LC-ICP-MS E LC-CVG-ICP-MS após extração assistida por microondas. 2013. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; TRIGUIS, J. A.; QUEIROZ, A. F. S.; FERREIRA, S. L. C.; MARTINS, C. M. S.; SILVA, A. C. M.; FALCÃO, B. A. Phytoremediation in mangrove sediments impacted by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's) using *Avicennia schaueriana*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, n. 1–2, p. 130–136, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.024>>.

MOREIRA, L. B.; BRAGA CASTRO, Í.; FILLMANN, G.; PERES, T. F.; CAVALCANTE BELMINO, I. K.; SASAKI, S. T.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; MARINS, R. V.; DRUDE DE LACERDA, L.; COSTA-LOTUFO, L. V.; DE SOUZA ABESSA, D. M. Dredging impacts on the toxicity and development of sediment quality values in a semi-arid region (Ceará state, NE Brazil). **Environmental Research**, v. 193, n. August 2020, 2021a.

MOREIRA, L. B.; FERNANDES, G. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; DO NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M.; MACHADO, W. T. V.; DE SOUZA ABESSA, D. M. Sediment contamination and toxicity of Marine Protected Areas in southeastern Brazilian coast: A baseline for management planning. **Marine Pollution Bulletin**, v. 170, n. July 2020, p. 112613, 2021b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112613>>.

MOREIRA, L. B.; SASAKI, S. T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; BÍCEGO, M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Data on hydrocarbons in sediment samples, and its body burden levels in tissues of *Anomalocardia flexuosa* from toxicity testing. **Data in Brief**, v. 31, p. 105889, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105889>>.

MOREIRA, L.B., CASTRO, Í.B., HORTELLANI, M.A., SASAKI, S.T., TANIGUCHI, S., PETTI, M.A.V., FILLMANN, G., SARKIS, J.E.S., BÍCEGO, M.C., COSTA-LOTUFO, L. V., ABESSA, D.M.S., 2017. Effects of harbor activities on sediment quality in a semi-arid region in Brazil. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 135, 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.020>

MURAWSKI, S. A.; FLEEGER, J. W.; PATTERSON, W. F.; HU, C.; DALY, K.; ROMERO, I.; TORO-FARMER, G. A. How did the Deepwater Horizon oil spill affect coastal and continental shelf ecosystems of the Gulf of Mexico? **Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 160–173, 2016.

NARCHI, W. On the biology of *Iphigenia brasiliensis* Lamarck, 1818 (Bivalvia, Donacidae). **Journal of Molluscan Studies**, 40(2), 79-91. 1972.

NASCIMENTO, I.A., 1991. *Crassostrea rhizophorae* (Guilding) and *Crassostrea brasiliensis* (Lamarck) in South and Central America. In: Menzel, W. (Ed.), Estuarine and Marine Bivalve Mollusk Culture. **CRC Press**, Boca Raton, Florida, pp. 125–134.

NEFF, J. M.; STOUT, S. a; GUNSTER, D. G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. **Integrated environmental assessment and management**, v. 1, n. 1, p. 22–33, 2005.

NEVO E. Genetic variation in natural populations: patterns and theory. **Theoretical population biology**, v. 13, n. 1, p. 121-177, 1978.

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., NORDI, N., DA N’OBREGA ALVES, R.R., 2006. Mollusc gathering in Northeast Brazil: an ethnoecological approach. **Hum. Ecol.** 34 (1), 133–145. <https://doi.org/10.1007/s10745-005-9005-x>.

OLIVEIRA VS, ANDRADE HA, HAZIN FHV & VIEIRA AC. 2015. Pesca da lagosta com covos na costa central de Pernambuco: taxas de captura da lagosta e fauna acompanhante. **Bol Inst Pesca** 41: 373-385.

OLIVEIRA, A. H. B. de. Diagnóstico Da Contribuição De Fontes De Poluição Na Costa De Fortaleza Usando Marcadores Moleculares De Petróleo E Cromatografia Bidimensional Abrangente. p. 128, Tese. 2016.

OLIVEIRA, V. S.; Andrade, H. A.; Hazin, F. H. V.; & Vieira, A. C. Pesca da lagosta com covos na costa central de Pernambuco: taxas de captura da lagosta e fauna acompanhante. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 41, n. 2, p. 373-385, 2018.

PANG, G.-F.; FAN, C.-L.; LIU, Y.-M.; CAO, Y.-Z.; ZHANG, J.-J.; FU, B.-L.; LI, X.-M.; LI, Z.-Y.; WU, Y.-P. Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Additives And Contaminants**, [S.L.], v. 23, n. 8, p. 777-810, ago. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02652030600657997>.

PEREIRA, O. M.; MACHADO, I. C.; HENRIQUES, M. B.; YAMANAK, N. Crescimento da ostra *Crassostrea brasiliensis* semeada sobre tabuleiro em diferentes densidades na região estuarino-lagunar de Cananéia-SP (25° S, 48° W). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 27, n. 2, p. 163–174, 2001. . Acesso em: 20 out. 2022.

- PETERS, K. E.; WALTER, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. **Cambridge University Press**, Cambridge, UK.
- PINHEIRO, P. P. O.; MASSONE, C. G.; CARREIRA, R. S. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: A regional assessment in SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 6–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.049>>.
- PINTO PAIVA, M. On the spiny lobster fishing in Ceará. **Boletim de Antropologia**, Fortaleza, v. 2, n. 1, p. 63–70, 1958.
- POTTER, D. L.; SIMMONS, K. E. **Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media**. [s.l.: s.n.]v. 198 p.
- PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000600046>.
- PULSTER, E. L.; GRACIA, A.; ARMENTEROS, M.; CARR, B. E.; MROWICKI, J.; MURAWSKI, S. A. Chronic PAH exposures and associated declines in fish health indices observed for ten grouper species in the Gulf of Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135551, 2020a.
- PULSTER, E. L.; GRACIA, A.; ARMENTEROS, M.; TORO-FARMER, G.; SNYDER, S. M.; CARR, B. E.; SCHWAAB, M. R.; NICHOLSON, T. J.; MROWICKI, J.; MURAWSKI, S. A. A First Comprehensive Baseline of Hydrocarbon Pollution in Gulf of Mexico Fishes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020b.
- QUASIMEME, 2020. QUASIMEME Laboratory Performance Studies, 34. BT-4 exercise 588. Polyaromatic Hydrocarbons in Biota. (<https://www.wepal.nl/en/wepal.htm>)
- RAMOS MENEZES, C.; DE FREITAS DELGADO, J.; DA SILVA LIMA, L.; RIGHETI CORRÊA, T.; DE MATOS MELLO, S. L.; MONTEIRO DA FONSECA, E. Diagnóstico da pesca artesanal na área de influência do Porto do Mucuripe, em Fortaleza (CE): subsídios à gestão pesqueira regional. **Sistemas & Gestão**, v. 14, n. 3, p. 279–290, 2019.
- READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48–62, 2002.
- RESENDE, S. M.; FERREIRA, B. P.; FREDOU, T. A pesca de lutjanídeos no Nordeste do Brasil: histórico das pescarias, características das espécies e relevância para o manejo. **Bol. Técn. Cient. CEPENE**, v. 11, n. 1, p. 257–270, 2003.
- RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, v. 27, n.5, p. 771–780, 2004.
- RIOS, E. C. Compendium of brazilian sea shells, Rio Grande, Brasil. **Evangraf, Rio Grande**, 676p, 2009
- ROLIM, A. E.; ROCHA, C. A. S. Biometria de Lagostas Jovens do Gênero *Panulirus* Gray. **Arquivo de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 12, n. 2, p. 91–97, dez. 1972.
- SCARABINO, F.; ZELAYA, D. G.; ORENSANZ, J.M.; ORTEGA, L.; DEFEO, O.; SCHWINDT, E.; CARRANZA, A.; ZAFFARONI, JC.; MARTÍNEZ, G.; SCARABINO,

V.; GARCIA-RODRIGUES, F. Cold, warm, temperate and brackish: bivalve biodiversity in a complex oceanographic scenario (Uruguay, Southwestern Atlantic). **Amer Malac Bull.** 33 (2):1–18. 2015.

SCHENCK, F.J.; BROWN, A.N.; PODHORNIAK, L.V.; PARKER, A.; RELIFORD, M.; WONG, J.W. A rapid multiresidue method for determination of pesticides in fruits and vegetables by using acetonitrile extraction/partitioning and solid-phase extraction column cleanup. **Journal Of Aoac International**, [S.L.], v. 91, n. 2, p. 422-438, 1 mar. 2008. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jaoac/91.2.422>.

SHELBOURNE, J. E. The mangrove oyster of Brazil, Newslett., Ministry of Agriculture. **Fisheries, and Food, UK**, v. 6, 1977.

SIKKA, H. C.; RUTKOWSHI, J. P.; KANDASWAMI, C.; KUMAR, S.; EARLEY, K.; GUPTA, R. C. Formation and persistence of DNA adducts in the liver of brown bullheads exposed to benzo [a] pyrene. **Cancer letters**, v. 49, n. 1, p. 81-87, 1990.

SILVA, A. C.; FONTELES-FILHO, A. A. Avaliação do defeso aplicado à pesca da lagosta no nordeste do Brasil. **Editora Expressão Gráfica, Fortaleza**, 2011.

SILVA, G. C. da; CASTRO, A. C. L. de; GUBIANI, É. A. Estrutura populacional e indicadores reprodutivos de *Scomberomorus brasiliensis* Collette, Russo e Zavala-Camin, 1978 (Perciformes: Scombridae) no litoral ocidental maranhense. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 27, n. 4, p. 383–389, 2005.

SILVA, M. D.; MACÊDO, S. J.; SILVA, H. K. Avaliação das concentrações de metais-traço em moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliensis* (Gmelin, 1791) e *Iphigenia brasiliensis* (Lamarck, 1818) no estuário do rio Ipojuca–Ipojuca–PE, Brasil. **Trop. Oceanography Online**, v. 41, n. 1-2, p. 154-172, 2013.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178–188, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>>.

SOARES, E. C.; BISPO, M. D.; VASCONCELOS, V. C.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; DE OLIVEIRA, M. J.; DOS SANTOS, M. C.; DOS SANTOS FREIRE, E.; NOGUEIRA, A. S. P.; DA SILVA CUNHA, F. A.; SANDES, R. D. D.; DOS SANTOS, R. A. R.; NETA, M. T. S. L.; NARAIN, N.; GARCIA, C. A. B.; DA COSTA, S. S. L.; SANTOS, J. C. C. 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.

SOARES, M. de O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; DE ARAÚJO, J. T.; CAMPOS, C. C.; FERREIRA, S. M. C.; MATTHEWS-CASCON, H.; FROTA, A.; MONT'ALVERNE, T. C. F.; SILVA, S. T.; RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P. de; MELO JÚNIOR, M. de; CAMPELO, R. P. de S.; SANTANA, C. S. de; CARNEIRO, P. B. de M.; MEIRELLES, A. J.; SANTOS, B. A.; OLIVEIRA, A. H. B. de; HORTA, P.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, n. November 2019, 2020.

SORIANO, J. A.; VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; GONZÁLEZ, J. J.; ORTIZ, L.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. 2006. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/scitotenv>. Acesso em: 21 out. 2022.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33, n. 4, p. 223–253, 1992.

STOUT, S. A.; WANG, Z. Chemical Fingerprinting of Spilled or Discharged Petroleum - Methods and Factors Affecting Petroleum Fingerprints in the Environment. **Oil Spill Environmental Forensics**, p. 1–53, 2007.

SUZUKI, C.R. *Guia de peixes do litoral brasileiro*. Book's Edições Ltda., 349 p., Rio de Janeiro, 1983.

TASDEMIR Y, ESEN F (2006) Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. **Atmos Res** 84:1–12.
doi:10.1016/j.atmosres.2006.04.003

TESCHIMA, M. M.; JÚNIOR, E. F.; FREIRE, A. S. New records of marine mantis shrimp, crabs and lobsters (Crustacea) from Santa Catarina State, southern Brazil (27 15' S 48 25' W). **Marine Biodiversity Records**, v. 5, 2012.

TRONCZYNSKY, J., Munsch, C., He´as-Moisan, K., Guiot, N., Truquet, I., Olivier, N., Men, S., Furaut, A., 2004. Contamination of the Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V “Erika” oil spill. *Aquat. Living Resour.* 17, 243–259

IUCN. 2022. IUCN red list of threatened species, Geneva, Switzerland. (Acessado em: Outubro, 2022 www.iucnredlist.org).

USEPA. National Guidance: Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories - Volume 1. **Volume 1: Fish Sampling and Analysis - Third Edition**, v. 1, n. 4305, 2000.

VAEZZADEH, V.; ZAKARIA, M. P.; SHAU-HWAI, A. T.; IBRAHIM, Z. Z.; MUSTAFA, S.; ABOOTALEBI-JAHROMI, F.; MASOOD, N.; MAGAM, S. M.; ALKHADHER, S. A. A. Forensic investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 311–320, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.08.034>>.

VAN VALEN, L. A study of fluctuating asymmetry. **Evolution**, p. 125-142, 1962.

VARANASI, U., 1989. Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment, 1st ed. **CRC Press**.

VARANASI, U.; REICHERT, W. L.; LE EBERHART, B. T.; & STEIN, J. E. Formation and persistence of benzo [a] pyrene-diolepoxide-DNA adducts in liver of English sole (*Parophrys vetulus*). **Chemico-Biological Interactions**, v. 69, n. 2-3, p. 203-216, 1989.

VIDAL, J. L. Martínez; LIÉBANAS, F. J. Arrebola; RODRÍGUEZ, M. J. González; FRENICH, A. Garrido; MORENO, J. L. Fernández. Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. **Rapid Communications In Mass Spectrometry**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 365-375, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.2315>.

VIÑAS, L.; ANGELES FRANCO, M.; ANTONIO SORIANO, J.; JOSÉ GONZÁLEZ, J.; PON, J.; ALBAIGÉS, J. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and

temporal trends. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1551–1560, 2010.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the total environment**, v. 112, n. December 1989, p. 203–219, 1992.

WAGENER, A. de L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. de L.; FARIAS, C. O.; CORDEIRO, L. G. M. S.; LUZ, L. G.; BAÊTA, A. P.; KALAS, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1877–1882, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>>.

WAKAMATSU, T.A. Ostra de Cananéia e Seu Cultivo, S. Paulo, **Superintendência do Litoral Paulista**, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 1974.

WANG, J.Z.; NIE, Y.F.; LUO, X.L.; ZENG, E.Y. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. **Mar Pollut Bull.** 2008;57(6-12):767-74. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.01.007. Epub 2008 Mar 4. PMID: 18289609.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, n. 1–2, p. 369–411, 1999.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environmental Forensics**, v. 7, n. 2, p. 105–146, 2006.

WEBBY, A.; LING, N. Acute sublethal toxicity of MV Rena contaminants (heavy fuel oil, oil dispersant and cryolite) to finfish and rock lobster. **New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 50, n. 1, p. 144–158, 2016.

WILLIAM, M. J. Biology, fisheries and culture of tropical groupers and snappers. 1996.

ZAPELINI DE MELO, A. P.; HOFF, R. B.; MOLOGNONI, L.; DE OLIVEIRA, T.; DAGUER, H.; MANIQUE BARRETO, P. L. 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.

ZAVALA-CAMIN, L. A. Característica das espécies brasileiras da família scombridae (Osteichthyes Perciforme). **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 10, n. Único, p. 73-94, 1983.

ZHANG, J. D.; WANG, Y. S.; CHENG, H.; JIANG, Z. Y.; SUN, C. C.; WU, M. L. Distribution and sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Pearl River estuary, China. **Ecotoxicology**, v. 24, n. 7–8, p. 1643–1649, 2015