

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TETRÁPODES MARINHOS DO LITORAL DE SERGIPE E ALAGOAS: EVIDÊNCIAS DE CONTAMINAÇÃO PÓS-DERRAMAMENTO DE ÓLEO

Francieli Casanova Monteiro^{1*}

Kamila Gramlich¹

Renato da Silva Carreira¹

Leonardo Santos Andrade²

Resumo: Este trabalho investigou a ocorrência e a distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em tetrápodes marinhos coletados ao longo do litoral de Sergipe e Alagoas durante o ano de 2023, no âmbito do Programa de Monitoramento de Praias (PMP-SEAL). Foram examinadas amostras hepáticas das principais espécies registradas na região, abrangendo aves (*Calonectris borealis* e *Puffinus puffinus*), quelônios (*Cheloniamydas* e *Lepidochelys olivacea*) e mamíferos marinhos (*Sotalia guianensis*, *Megapteranovae angliae* e *Tursiops truncatus*). As determinações químicas foram realizadas no LabMAM/PUC-Rio, utilizando métodos validados de extração, purificação e quantificação (EPA-3540C e EPA-8270E), com identificação de 38 HPA por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. As médias das concentrações ($\Sigma 37\text{HPA}$, ng g^{-1} , peso úmido) foram mais elevadas nos mamíferos ($342 \text{ ng g}^{-1} \pm 247$), seguidas pelos quelônios ($275 \text{ ng g}^{-1} \pm 255$) e pelas aves ($234 \text{ ng g}^{-1} \pm 229$), sem diferenças estatisticamente significativas entre os grupos (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$). Os perfis de compostos indicaram influência de fontes petrogênicas e pirolíticas, sugerindo contato tanto com derivados de petróleo quanto com subprodutos de combustão. A comparação com valores reportados em outros estudos, nacionais e internacionais, revelou níveis relativamente altos, condizentes com ambientes sujeitos à poluição persistente. Esses resultados, possivelmente relacionados ao derramamento de óleo que afetou o Nordeste brasileiro entre os anos de 2019 e 2020, reforçam a necessidade de monitoramento sistemático para avaliação de riscos ecotoxicológicos e definição de ações de mitigação.

Palavras-chave: HPA; Animais marinhos; Contaminação de petróleo; Monitoramento de praias.

¹Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente Street, 225, Gávea, Rio de Janeiro, 22453-900, Brazil. fcmonteiro@puc-rio.br

¹Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente Street, 225, Gávea, Rio de Janeiro, 22453-900, Brazil. fcmonteiro@puc-rio.br

¹Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente Street, 225, Gávea, Rio de Janeiro, 22453-900, Brazil. fcmonteiro@puc-rio.br

²Instituto de Química, Universidade Federal de Catalão, Avenida Lamartine P. Avelar nº 1120, Setor Universitário, Catalão, 75704-020, Brazil. ls_andrade@ufcat.edu.br

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do bem-estar humano tem se apoiado amplamente nos serviços ecossistêmicos oferecidos pelo planeta. Entretanto, atividades humanas realizadas para suprir a crescente demanda por energia e diversos materiais contribuem para a liberação de uma variedade de poluentes orgânicos no ambiente. Esses compostos representam sérias ameaças à saúde dos ecossistemas marinhos e à biodiversidade, colocando em risco também a saúde humana (CANUEL et al., 2012; RUDDIMAN, 2013).

A presença desses contaminantes no ambiente marinho resulta, frequentemente, em sua absorção e acúmulo nos tecidos de organismos aquáticos, fenômeno conhecido como bioacumulação. Esse processo é composto por duas etapas principais — bioconcentração e biomagnificação — e sua intensidade pode variar conforme fatores como o tempo e a intensidade da exposição, a capacidade metabólica de eliminação dos organismos e as características físico-químicas dos compostos. Além disso, a persistência e a toxicidade desses poluentes agravam os riscos ecológicos associados (NEFF, 2002).

Dentre os contaminantes orgânicos mais preocupantes estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), cuja ampla produção, elevada estabilidade ambiental e efeitos adversos bem documentados — incluindo toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade — tornam-se relevantes para a saúde ambiental e pública (KALF et al., 1997; LAW et al., 1997; GOHLKE et al., 2011; WICKLIFFE et al., 2018). Os HPA são compostos formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos, podendo ter origem petrogênica ou pirogênica (VOLKMAN et al., 1992; WANG et al., 1999; BOEHM et al., 2007). Tais substâncias alcançam o ambiente marinho por meio de derramamentos acidentais, descarte inadequado de resíduos industriais e escoamento de águas contaminadas.

As fontes pirogênicas de HPA originam-se da combustão incompleta de matéria orgânica, incluindo combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural, além de biomassa vegetal (NRC, 2003). Essas fontes emitem HPA para a atmosfera, os quais podem ser transportados a longas distâncias e eventualmente depositados nos oceanos por meio da precipitação atmosférica. No contexto industrial, a queima de combustíveis fósseis e o *flaring* (prática comum em plataformas offshore para

queima de gases excedentes) representam importantes rotas de emissão atmosférica desses contaminantes. A sobreposição entre fontes petrogênicas e pirogênicas no ambiente marinho contribui para a complexidade da contaminação por HPA, afetando a qualidade ambiental e representando riscos à saúde dos ecossistemas oceânicos (SCHWARZENBACH et al., 2006).

As fontes desses contaminantes são diversas: os bifenilos policlorados (PCB) foram amplamente utilizados como fluidos dielétricos em equipamentos elétricos; pesticidas organoclorados como o Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) foram aplicados na agricultura e no controle de vetores; e os éteres difenílicos polibromados (PBDE) tornaram-se comuns como aditivos retardantes de chama, substituindo o amianto em diversos produtos. As principais vias de entrada destes Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) nos ambientes marinhos incluem o escoamento superficial de áreas agrícolas, a liberação de efluentes industriais e urbanos, e a deposição atmosférica (CULLEN et al., 2019; WANG et al., 2019; SUN et al., 2021; BARTALINI et al., 2022).

No que se refere ao comportamento ambiental desses compostos, observa-se uma ampla variação na volatilidade (coeficiente ar-água), mas, em geral, eles apresentam alta hidrofobicidade (elevado coeficiente octanol-água), o que favorece sua persistência ambiental, transporte global e bioacumulação, especialmente em organismos de níveis tróficos superiores (SCHWARZENBACH et al., 2010). Entre os efeitos adversos mais frequentemente associados à exposição a organohalogenados estão aqueles relacionados ao sistema nervoso central, com impacto sobre a transmissão de impulsos nos neurônios motores e sensoriais. Esses distúrbios podem culminar em disfunções neurológicas e até em processos carcinogênicos (CULLEN et al., 2019; YANG et al., 2020).

A capacidade de eliminar contaminantes do organismo, conhecida como depuração ou metabolização, varia conforme o tipo de composto e o nível trófico do animal. Essa baixa depuração favorece o acúmulo progressivo desses contaminantes ao longo da cadeia alimentar, promovendo a biomagnificação, especialmente em tetrápodes marinhos (ADAMO et al., 1997; NEFF, 2002; TIAN et al., 2023).

Em contraste, os HPA tendem a apresentar um comportamento distinto. Observa-se que a habilidade de metabolização desses compostos aumenta em

organismos de níveis tróficos mais elevados. Assim, em cenários de exposição com características similares em termos de biodisponibilidade e persistência, os HPA apresentam menores níveis de acúmulo em predadores de topo quando comparados aos organoclorados (MEADOR et al., 1995; NEFF, 2002). Essa maior eficiência metabólica dos tetrápodes marinhos na transformação de HPA também impacta diretamente no perfil químico desses compostos detectado nos tecidos biológicos, o que torna mais complexa a determinação de suas fontes (petrogênicas ou pirogênicas) a partir de razões diagnósticas (NEFF, 2002). Sendo assim, objetivo deste estudo foi o investigar a ocorrência e a distribuição de HPA em tetrápodes marinhos coletados ao longo do litoral de Sergipe e Alagoas, no âmbito do Programa de Monitoramento de Praias (PMP-SEAL).

MATERIAIS E MÉTODOS

As análises dos HPA em tecido hepático (TCH) de tetrápodes marinhos foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LabMAM). A extração das amostras foi baseada no método USEPA 3540C.

Foram pesados 0,250 g (precisão $\pm 0,001$ g; peso úmido) de amostra, onde as mesmas foram secas quimicamente pela adição de 10 g de sulfato de sódio, e posteriormente acondicionadas em aparelho Soxhlet.

Após adição do padrão sub-rogado (100 ng de *p*-terfenil- d_{14} e 100 ng de PCB-103) às amostras, a extração foi realizada com 160 mL de mistura diclorometano:hexano (1:1), durante 8-12 h. O volume do extrato bruto foi reduzido em evaporador rotatório com banho-maria a temperatura inferior a 40 °C, e avolumado a 1 mL em balão volumétrico (USEPA 8290, adaptado de MAGALHÃES et al., 2017).

O extrato bruto restante da etapa anteriormente descrita (i.e., 0,9 mL) foi purificado, inicialmente, por cromatografia de adsorção. Foi usada uma coluna de vidro (20 cm de altura $\times$ 8 mm de diâmetro interno) preenchida – da base para o topo, com auxílio de *n*-hexano – com 16 g de alumina e 8 g de sílica (ambas desativadas com 5% do peso proporcional de água), além de 1 g de sulfato de sódio. O extrato foi cuidadosamente colocado no topo da coluna e a purificação se

deu por eluição com 80 mL de solução diclorometano:hexano (1:1). O extrato purificado foi concentrado a 1 mL.

ANÁLISE INSTRUMENTAL: HPAS

A análise instrumental para os HPA seguiu o protocolo USEPA 8270E, que tem como base a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).. A calibração do equipamento foi feita com curva analítica contendo 12 concentrações (0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 50; 100; 200; 400; 1000 e 2000 ng mL⁻¹) de solução contendo os 16 HPA controlados pelo método (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(ghi)perileno), dibenzo(a,h)antraceno, além de dibenzotiofeno, perileno e benzo(e)pireno.

Em cada solução da curva analítica há ainda os padrões internos deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂), cada um em concentração fixa igual a 100 ng mL⁻¹, nos quais a quantificação foi baseada. O método também inclui os seguintes compostos alquilados: 1-metil-naftaleno, 2-metilnaftaleno, C2 naftalenos, C3 naftalenos, C4 naftalenos, C1 fluorenos, C2 fluorenos, C3 fluorenos, C1 dibenzotiofenos, C2 dibenzotiofenos, C3 dibenzotiofenos, C1 (fenantrenos+antracenos), C2 (fenantrenos+antracenos), C3 (fenantrenos+antracenos), C4 (fenantrenos+antracenos), C1 (fluorantenos+pirenos), C2 (fluorantenos+pirenos), C1 crisenos e C2 crisenos.

Os compostos alquilados foram identificados com base no perfil de compostos em uma amostra de petróleo e quantificados com base na curva do seu composto parental correspondente. No total, o método identifica e quantifica 37 HPA individuais ou grupos de HPA.

RESULTADOS

A Tabela 1 contém o registro detalhado do número de amostras de acordo com o tecido hepático que foram recebidas em 2024 no laboratório, separadas por classe e espécie.

Tabela 1: Total de espécies e classe das amostras analisadas.

Classe	Espécie	Total de amostras
AVE	<i>Anous stolidus</i>	1
	<i>Calonectris diomedea</i>	6
	<i>Calonectris borealis</i> *	28
	<i>Calonectris sp.</i>	39
	<i>Procellaria aequinoctialis</i>	2
	<i>Pterodroma sp.</i>	0
	<i>Puffinus gravis</i>	11
	<i>Puffinus griseus</i>	1
	<i>Puffinus puffinus</i> *	18
	<i>Stercorarius maccormicki</i>	1
	<i>Stercorarius sp.</i>	1
	<i>Thalassarche chlororhynchos</i>	1
Total Aves		109
MAM	<i>Sotalia guianensis</i> *	4
	<i>Stenella attenuata</i>	2
Total Mamíferos marinhos		6
TM	<i>Chelonia mydas</i> *	6
	<i>Lepidochelys olivacea</i> *	11
Total Tartarugas marinhas		17
Total geral		132

*Espécies prioritárias nos PMP. AVE = Aves; MAM = Mamíferos marinhos; TM = tartarugas marinhas. Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

As Aves (AVE) representaram 81% do total de amostras analisadas no ano de 2024, com 115 amostras de 13 espécies: *Anous stolidus*, *Calonectris diomedea*, *Calonectris borealis*, *Calonectris sp.*, *Procellaria aequinoctialis*, *Pterodroma spp.*, *Puffinus gravis*, *Puffinus griseus*, *Puffinus puffinus*, *Stercorarius sp.* e *Stercorarius maccormicki*. As espécies com maior número de amostras foram *Calonectris sp.* (cagarra, n = 39; 27,5%), *Calonectris borealis* (cagarra-grande ou cagarra-do-atlântico, n = 31; 21,8%) e *Puffinus puffinus* (painho-comum, n = 19; 13,4%).

A classe Reptilia, representada exclusivamente pelas tartarugas marinhas (TM) totalizou 21 amostras (15% do total), sendo 13 da espécie *Lepidochelys olivacea* (61,9%) e 8 de *Chelonia mydas* (38,1%). A maioria das amostras também foi de fígado (n = 17; 81%).

Outra classe estudada foram os Mamíferos marinhos (MAM), totalizando 6 amostras (4% do total), distribuídas entre as espécies *Sotalia guianensis* (n = 4) e *Stenella attenuata* (n = 2).

A maior parte das amostras foi obtida de indivíduos coletados no estado de Sergipe (n = 75; 52,8%), seguido por Bahia (n = 61; 43%) e Alagoas (n = 5; 3,5%). As praias com maior número de registros foram Mangue Seco (n = 46), Aracaju e Ponta dos Mangues (ambas com n = 21) e Barra dos Coqueiros (n = 20). No total, 142 amostras do ano de 2024 foram analisadas e as concentrações de $\Sigma 37\text{HPA}$ apresentaram valores menores do que o LQ em aves (2496 ng g⁻¹) e répteis (2937 ng g⁻¹), e de 141 ng g⁻¹ a 2393 ng g⁻¹ em mamíferos. Entre os mamíferos, a espécie *Sotalia guianensis* apresentou os maiores valores (mediana: 1201 ng g⁻¹), enquanto entre os répteis destacaram-se as espécies *Lepidochelys olivacea* (mediana: 193 ng g⁻¹) e *Cheloniemydas* (mediana: 382 ng g⁻¹).

No grupo das aves, a espécie *Stercorarius sp.* apresentou os maiores níveis (mediana: 560 ng g⁻¹), seguido por *Anous stolidus* (mediana: 408 ng g⁻¹) e *Puffinus puffinus* (262 ng g⁻¹). Outras espécies com poucos indivíduos, como *Puffinus gravis* e *Calonectris sp.*, também apresentaram concentrações elevadas (medianas: 225 ng g⁻¹ e 211 ng g⁻¹, respectivamente), mas esses valores devem ser interpretados com cautela devido ao n amostral reduzido. A espécie com maior número de amostras de fígado analisadas entre as aves marinhas foi a *Calonectris sp.* (n = 39), com concentrações de $\Sigma 37\text{HPA}$ variando de 17,3 ng g⁻¹ a 2496 ng g⁻¹ e mediana de 211 ng g⁻¹ (peso úmido). A alta variabilidade entre os indivíduos justifica o grande desvio-padrão observado.

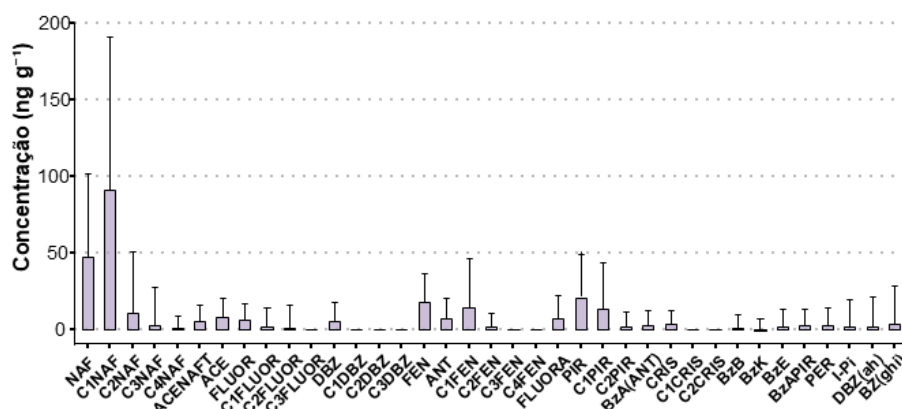
A segunda espécie com maior número de amostras foi a *Calonectris borealis* (n = 28), com $\Sigma 37\text{HPA}$ com valor de 1004 ng g⁻¹ e mediana de 78,7 ng g⁻¹. A espécie *Puffinus puffinus* (n = 18) apresentou mediana de 262 ng g⁻¹ e valores de 1938 ng g⁻¹, com predomínio de compostos leves, como naftaleno e fenantreno, nas amostras mais contaminadas.

Outras espécies com registros de $\Sigma 37\text{HPA}$ incluem *Puffinus gravis* (n = 11, mediana: 225 ng g⁻¹) e *Calonectris diomedea* (n = 6, mediana: 147 ng g⁻¹), ambas com ampla variação entre indivíduos. Já as espécies *Puffinus griseus*, *Stercorarius maccormicki*, *Thalassarche chlororhynchos*, *Stercorarius sp.* e *Anous stolidus* apresentaram apenas uma amostra cada, porém as duas últimas

apresentaram valores elevados de $\Sigma 37\text{HPA}$ (560 ng g^{-1} e 408 ng g^{-1} , respectivamente).

Entre os HPA detectados nas aves marinhas, os compostos com maiores concentrações e maior frequência de detecção no fígado foram C1-naftaleno (mediana: $52,9 \text{ ng g}^{-1}$), naftaleno ($28,6 \text{ ng g}^{-1}$), fenantreno ($11,3 \text{ ng g}^{-1}$) e pireno ($11,4 \text{ ng g}^{-1}$) (Figura 1). Muitos compostos de alto peso molecular apresentaram mediana menor do que o LQ, embora tenham sido detectados pontualmente em alguns indivíduos.

Figura 1 – Histograma de ocorrência de HPA nas 109 amostras de fígado de aves analisadas no ano de 2024. Valores médios (caixas) e desvio padrão (barras).



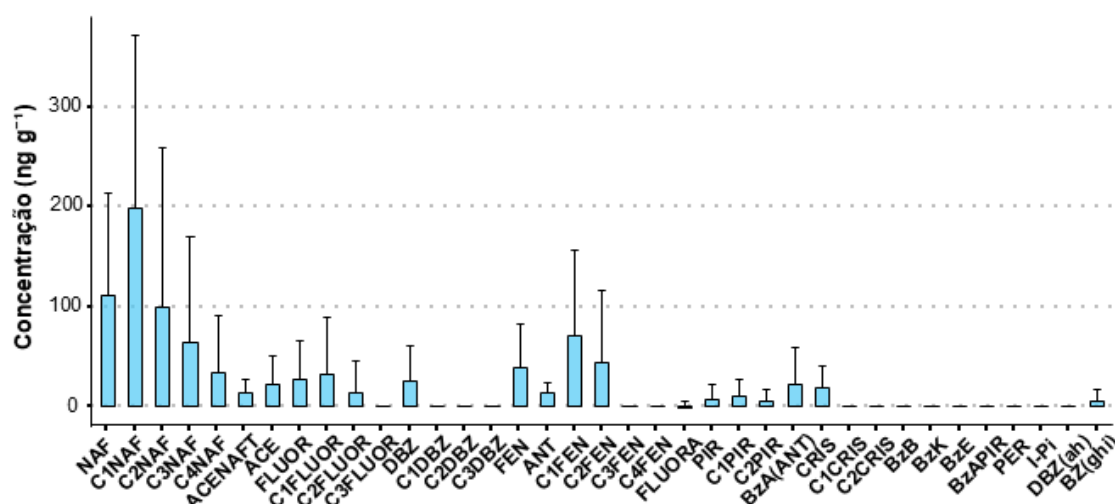
Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

Foram analisadas 6 amostras de fígado de duas espécies de mamíferos marinhos. A espécie com maior número de amostras foi a *Sotalia guianensis* (boto-cinza, $n = 4$), com mediana de 1201 ng g^{-1} e variação de 236 ng g^{-1} a 2393 ng g^{-1} (peso úmido). A segunda espécie foi *Stenella attenuata* (golfinho-pintado-pantropical, $n = 2$), com média e mediana de 143 ng g^{-1} , e menor variabilidade entre as amostras (mínimo: 141 ng g^{-1} ; máximo: 145 ng g^{-1}).

Entre os compostos individuais (Figura 2), os HPA mais representativos nas amostras de fígado foram naftaleno (mediana: $81,3 \text{ ng g}^{-1}$), C1-naftaleno (175 ng g^{-1}), fenantreno ($22,5 \text{ ng g}^{-1}$) e C1-fenantreno/antraceno ($50,0 \text{ ng g}^{-1}$). Outros compostos com concentrações mensuradas foram antraceno (mediana: $18,6 \text{ ng g}^{-1}$) e criseno (mediana: $11,7 \text{ ng g}^{-1}$), revelando a presença de HPA com três a quatro anéis aromáticos. Compostos como acenaftileno, fluoreno, antraceno e criseno também apresentaram frequência elevada (66,7%), enquanto pireno,

benzo(a)antraceno, C1-fenantreno/antraceno e dibenzotiofeno foram detectados em metade das amostras. Uma curiosidade é que todas as amostras de mamíferos marinhos ($n = 6$) foram amostradas exclusivamente em maio, todos no estado de Sergipe, nas praias de Mangue Seco, Aracaju e Ponta dos Mangues.

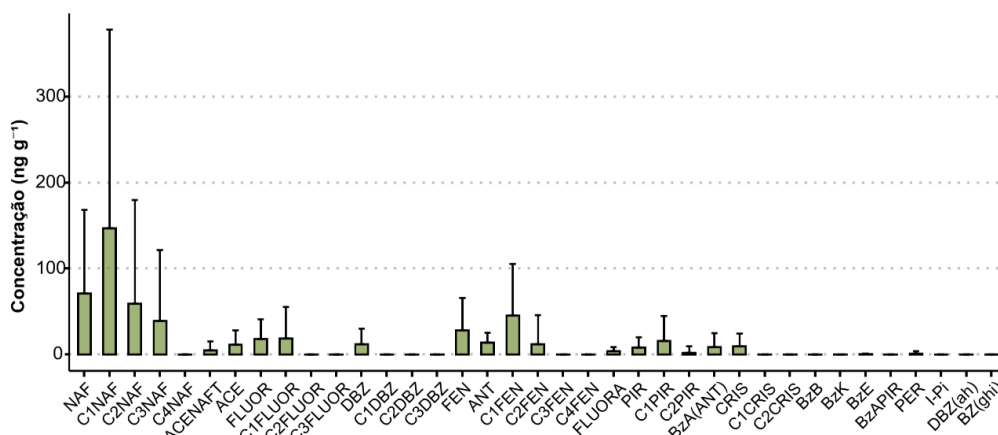
Figura 2 – Histograma de ocorrência de HPA nas 6 amostras de fígado de mamíferos marinhos analisadas no ano de 2024. Valores médios (caixas) e desvio padrão (barras).



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

Foram analisados fígados das espécies *Cheloniamydas* ($n = 6$) e *Lepidochelysolivacea* ($n = 11$) coletadas ao longo de todo o ano de 2024, mas com amostras apenas no período de abril a dezembro desse ano. Em *Cheloniamydas*, a concentração mediana de $\Sigma 37\text{HPA}$ no fígado foi de 382 ng g^{-1} , com máxima de 1286 ng g^{-1} . Já em *L. olivacea*, o valor de mediana foi de 193 ng g^{-1} , e concentração máxima de 2.937 ng g^{-1} . No perfil dos HPA detectados no fígado de tartarugas marinhas (Figura 3), compostos de baixo peso molecular como o naftaleno (mediana: $26,2 \text{ ng g}^{-1}$) e seus homólogos alquilados como o C1-naftaleno (mediana: $50,1 \text{ ng g}^{-1}$) foram predominantes. Alguns compostos de maior massa molecular, como C1-fenantreno, antraceno e benzo(a)antraceno, também foram detectados, embora com valores de mediana menores do que o LQ. De forma geral, as concentrações de HPA de 4 a 6 anéis foram baixas, mas determinados indivíduos apresentaram alguns valores elevados de compostos como indeno(1,2,3-c, d)pireno (máxima = 1148 ng g^{-1}).

Figura 3 – Histograma de ocorrência de HPA no fígado de 17 indivíduos de tartaruga marinha coletados no ano de 2024. Valores médios (caixas) e desvio padrão (barras).



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

Os maiores valores de mediana para $\Sigma 37$ HPA foram registrados em Pontal do Peba-AL em 2024 (1940 ng g^{-1}), seguido de Aracaju-SE em 2021 (1390 ng g^{-1}) e Pontal do Peba-AL em 2021 (1110 ng g^{-1}), considerando apenas as amostras de aves. Em 2021, nas aves coletadas na praia de Aracaju (Sergipe), destacaram-se as medianas de C3-naftaleno (1301 ng g^{-1}), C2-naftaleno (202 ng g^{-1}) e C1-naftaleno (360 ng g^{-1}). Já em Pontal do Peba (Alagoas), no mesmo ano, foram observados valores expressivos de C2-dibenzotiofeno (244 ng g^{-1}) e C1-naftaleno (214 ng g^{-1}), indicando predominância de compostos associados a fontes petrogênicas (Figura 5).

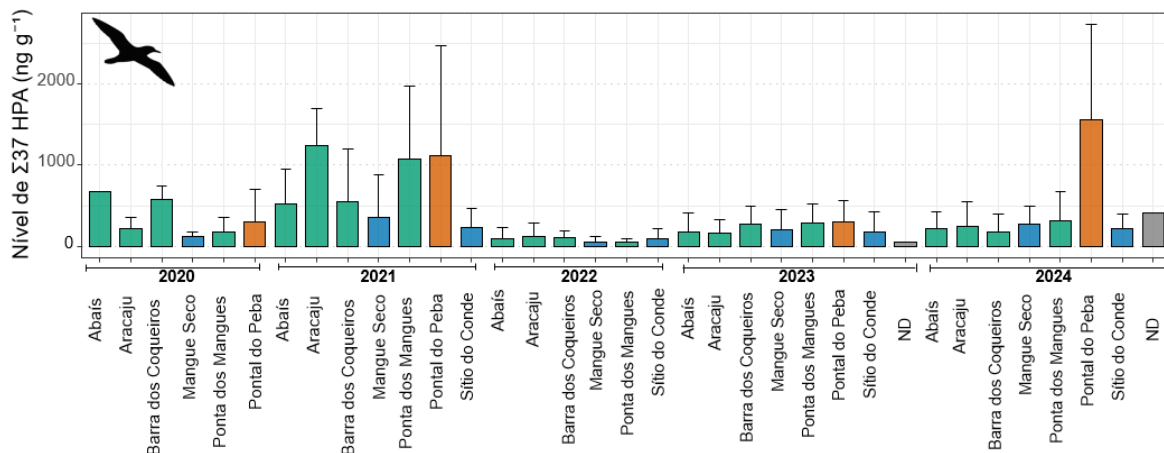
Para os mamíferos marinhos (MAM, Figura 6

Figura), a maior concentração de $\Sigma 37$ HPA foi registrada em Aracaju (3151 ng g^{-1}), com destaque para os anos de 2020 e 2021. Nessas amostras, compostos como pireno ($5,61 \text{ ng g}^{-1}$ em 2021, Ponta dos Mangues), C1-naftaleno (variando de $6,58 \text{ ng g}^{-1}$ no ano de 2020 em Abaís, a $22,0 \text{ ng g}^{-1}$ no ano de 2021 em Aracaju) e dibenzotiofeno ($6,05 \text{ ng g}^{-1}$ em 2020, Abaís) foram os mais presentes. A predominância de C1-naftaleno) e dibenzotiofeno, frequentemente associados ao petróleo bruto e seus derivados, indica contribuição de fontes petrogênicas. Por outro lado, a presença de pireno — um HPA comumente gerado durante processos de combustão incompleta — sugere também influência de fontes pirolíticas.

No caso das Tartarugas Marinhas (TM, Figura 7), os maiores valores ocorreram em Mangue Seco (3680 ng g^{-1}), com um pico importante em 2024 (1485 ng g^{-1}), e em Aracaju (2322 ng g^{-1}). Nesses locais, destacaram-se HPA como C1-naftaleno, naftaleno, dibenzotiofeno e pireno, indicando exposição a fontes petrogênicas e pirogênicas possivelmente provenientes de processos de combustão incompleta. Embora nenhuma dessas áreas tenha registro de presença de óleo nas amostras analisadas entre 2020 e 2024, as concentrações de compostos como naftaleno, C1-naftaleno, pireno e dibenzotiofeno.

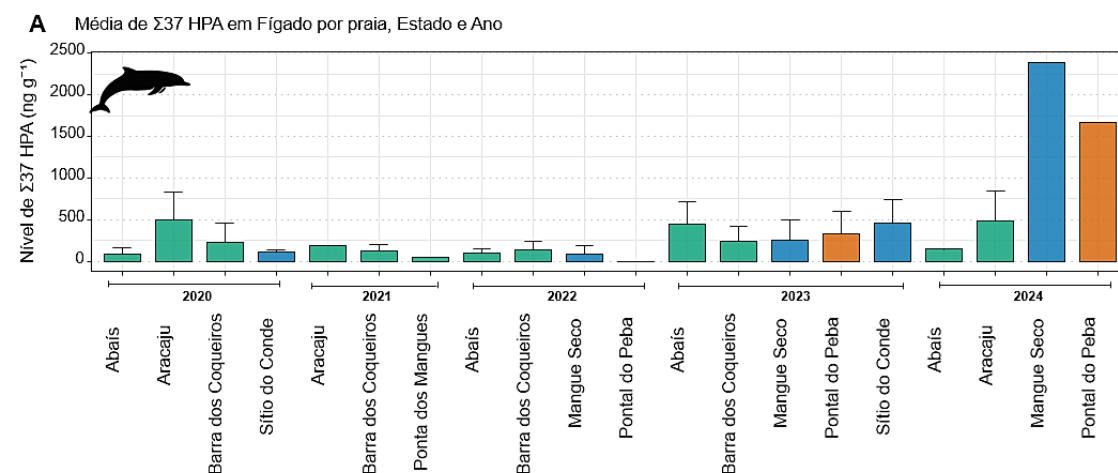
Figura 5 – Média dos níveis de $\Sigma 37$ HPA (ng g^{-1}) em aves marinhas entre 2020 e 2024. (A)
Concentração média em amostras de fígado, por praia, estado e ano.

A Média de $\Sigma 37$ HPA em Fígado por Praia, Estado e Ano



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

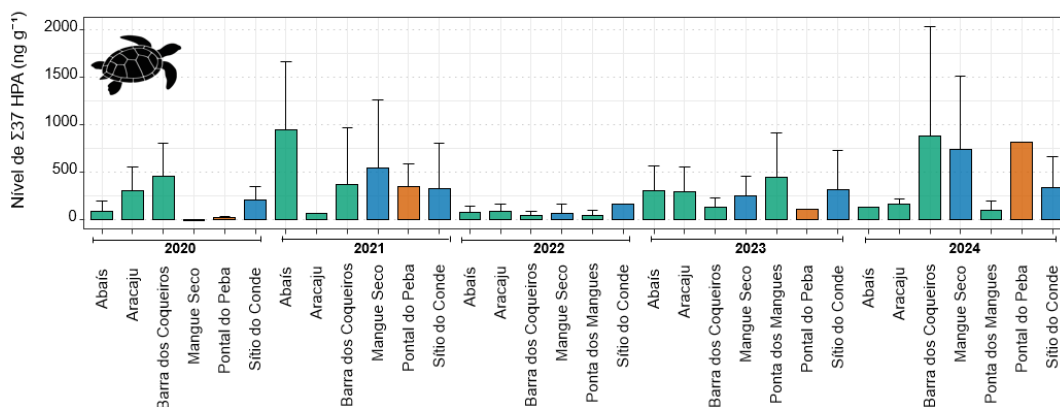
Figura 6 – Média dos níveis de $\Sigma 37$ HPA (ng g⁻¹) em mamíferos marinhos entre 2020 e 2024. (A) Concentração média em amostras de fígado, por praia, estado e ano.



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

Figura 7 – Média dos níveis de $\Sigma 37$ HPA (ng g^{-1}) em tartarugas marinhas (TM) entre 2020 e 2024. (A) Concentração média em amostras de fígado, por praia, estado e ano. (B) Concentração média em amostras de Tecido adiposo, com dados restritos ao ano de 2024. *Nota: Apenas em 2023 e 2024 foram identificadas amostras de gordura para esta classe taxonômica.

A Média de $\Sigma 37$ HPA em Fígado por praia, Estado e Ano



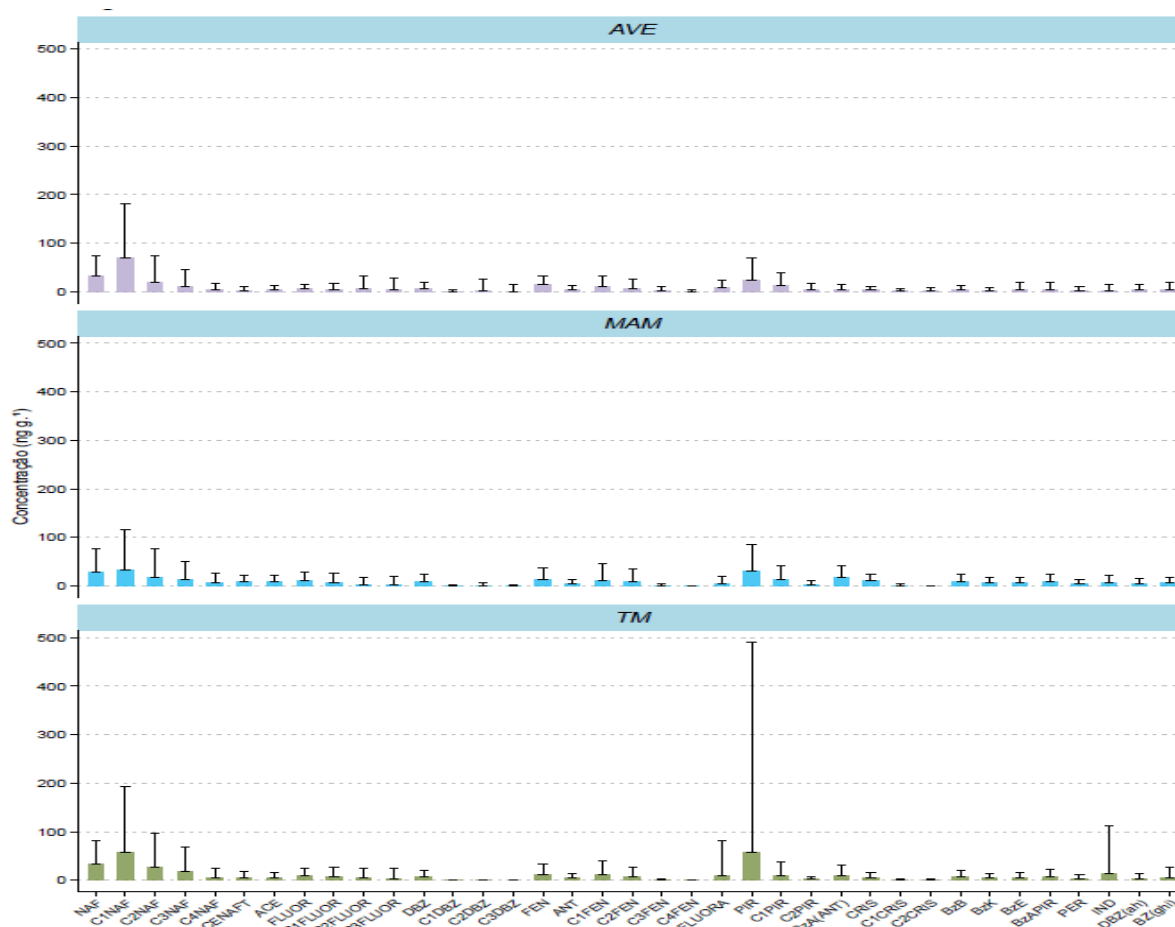
Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

A distribuição individual e percentual por número de anéis (Figura 8) revela que em todos os anos, os compostos com 2 anéis predominaram em todas as classes, principalmente em 2020 e 2022, sugerindo forte influência de fontes petrogênicas, como derivados de petróleo.

No entanto, anos como 2023 e 2024 revelaram um aumento considerável de HPA com 3 a 5 anéis, principalmente em tartarugas marinhas e aves, com perfis compostos por espécies características tanto de origem pirolítica (como pireno e benzo[a]antraceno) quanto petrogênica (como C1-naftaleno e dibenzotiofeno). Esse padrão sugere uma possível contribuição mista, associada tanto à queima de biomassa e combustíveis fósseis quanto à exposição a derivados de petróleo.

A correlação entre o aumento dos níveis absolutos e a diversificação do perfil de anéis em 2024, especialmente nas tartarugas marinhas, pode refletir alterações no padrão de contaminação ambiental, seja por mudanças nas fontes emissoras ou pela intensificação de atividades antrópicas costeiras. Além disso, os diferentes perfis entre classes também podem estar relacionados a aspectos fisiológicos, uso de habitat e rotas de exposição distintas entre os grupos avaliados.

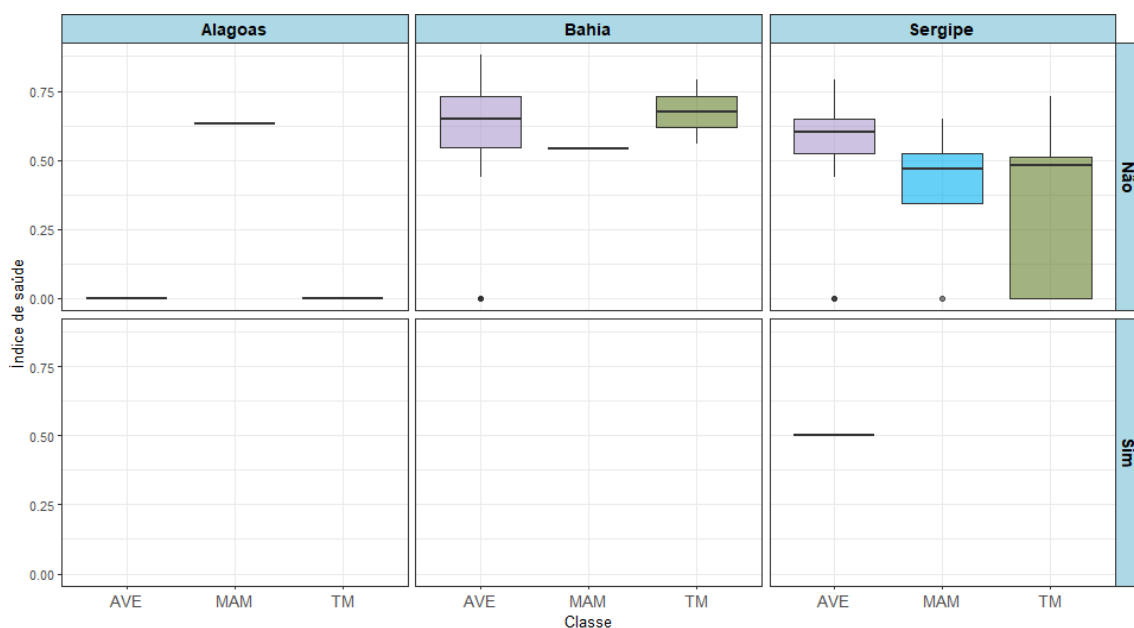
Figura 8- Distribuição dos 37 HPA (ng g⁻¹) analisados em Aves (AVE), Mamíferos Marinhos (MAM) e tartarugas marinhas (TM) entre 2020 e 2024.



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

Os modelos lineares indicam que os níveis de $\Sigma 37$ HPA não estão significativamente associados à presença visível de óleo nas amostras analisadas. O modelo linear generalizado ajustado mostrou os estados da Bahia e Sergipe apresentaram associações negativas com os níveis de $\Sigma 37$ HPA em comparação a Alagoas, o que sugere menor carga de exposição a contaminantes nessas regiões. Já no que se refere ao Índice de Saúde, os resultados apontam que a classe das tartarugas marinhas apresentou valores significativamente menores em comparação às aves, indicando uma condição geral de saúde mais comprometida neste grupo. Além disso, indivíduos da Bahia apresentaram melhores índices de saúde que os de Alagoas (Figura 9).

Figura 9 – Relação entre índice de saúde e presença de óleo entre as classes de aves (AVE), mamíferos (MAM) e tartarugas marinhas (TM) analisadas entre 2020 e 2024.



Fonte: Relatório Técnico anual do PMP-SEAL do ano de 2024.

CONCLUSÃO

Foram analisadas em 2024 um total de 115 amostras de Aves, 6 de Mamíferos marinhos e 21 de Tartarugas marinhas, totalizando 142 amostras, processadas pelo LabMAM – PUC-Rio. No total, essas amostras corresponderam a 17 espécies distintas, distribuídas nas três classes taxonômicas monitoradas pelo PMP-SEAL: Aves (81%), Tartarugas marinhas (15%) e Mamíferos marinhos (4%). As espécies com maior representatividade amostral foram: *Calonectris* sp. (n = 39; 27,5%), *Calonectris diomedea borealis* (n = 31; 21,8%), *Puffinus puffinus* (n = 19; 13,4%), *Lepidochelys olivacea* (n = 13; 9,2%) e *Puffinus gravis* (n = 11; 7,8%).

No conjunto de dados é a grande variabilidade de concentração para HPA e contaminantes organohalogenados entre as espécies de cada classe, assim como entre os indivíduos de uma mesma espécie. Desta forma, não é possível definir valores ‘típicos’ de contaminantes no nível de classe, devendo ser considerados os níveis de contaminação por espécie.

Quando presentes, estas classes de contaminantes encontram-se na mesma ordem de grandeza ao observado em alguns trabalhos já realizados no Atlântico Sul com grande carência de informações sobre Aves, ou mesmo em outras áreas

costeiras e oceânicas no mundo. Os HPA detectados apresentam maior contribuição de compostos leves, com dois ou três anéis aromáticos, sugerindo contribuição de fontes petrogênicas. No entanto, em determinadas espécies, principalmente entre os quelônios, observa-se exposição a fontes pirogênicas de HPA (com maior contribuição de compostos contendo de quatro a seis anéis), ou a mistura de fontes.

Portanto, a comparação com valores reportados em outros estudos, nacionais e internacionais (CULLEN et al. 2019; QUINETE, N, et al, 2020; WASZAK et al. 2021) revelou níveis relativamente altos, condizentes com ambientes sujeitos à poluição persistente. Esses resultados, possivelmente relacionados ao derramamento de óleo que afetou o Nordeste brasileiro entre 2019 e 2020, reforçam a necessidade de monitoramento sistemático para avaliação de riscos ecotoxicológicos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a coordenação do LabMAM - Lab. Estudos Marinhos e Ambientais, na pessoa do Prof. Renato Carreira, por ter proporcionado a oportunidade deste estudo.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, R, D, *et al*, Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms, **Marine Chemistry**, v, 56, p, 45-49, 1997,
- ARIENZO, M, *et al*, Comparative study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in salt gland and liver of loggerhead turtle *Caretta caretta* (Linnaeus, Cheloniidae) stranded along the Mediterranean coast, Southern Italy, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v, 263, p, 115355, 2023,
- AYELE, S, *et al*, Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in carnivorous waterbird species from Lake Ziway, Ethiopia, **SN Applied Sciences**, v, 4, n, 12, p, 333, 2022,
- BOEHM, P, D, *et al*, Improving rigor in polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprinting, **Environmental Forensics**, v, 19, n, 3, p, 172-184, 2018,
- BRIÃO, J, A, *et al*, Back on top: Resuspended by dredging and other environmental disturbances, organochlorine compounds may affect the health of a dolphin population in a tropical estuary, Sepetiba Bay, **Environmental Pollution**, v, 348, p, 123788, 2024,

- CANUEL, E, A, *et al*, Climate change impacts on the organic carbon cycle and the land-sea interface, **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v, 40, p, 685-711, 2012,
- COSTA, R, A, *et al*, Persistent organic pollutants and inorganic elements in the Balearic shearwater *Puffinus mauretanicus* wintering off Portugal, **Marine Pollution Bulletin**, v, 108, n, 1, p, 311-316, ,
- CULLEN, J, A,; MARSHALL, C, D,; HALA, D, Integration of multi-tissue PAH and PCB burdens with biomarker activity in three coastal shark species from the northwestern Gulf of Mexico, **Science of the Total Environment**, v, 650, p, 1158-1172, 2019,
- DE OLIVEIRA-FERREIRA, N, *et al*, Long-Term Consequences of High Polychlorinated Biphenyl Exposure: Projected Decline of Delphinid Populations in a Hotspot for Chemical Pollution, **Environmental Science & Technology**, v, 55, n, 22, p, 15149-15161, 2021,
- DJOMO, J, E,; GARRIGUES, P,; NARBONNE, J, F, Uptake and depuration of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by the zebrafish (*Brachydanio Rerio*), **Environmental Toxicology and Chemistry**, v, 15, n, 7, p, 1177-1181, 1996,
- HALL, A, J, *et al*, Predicting the effects of polychlorinated biphenyls on cetacean populations through impacts on immunity and calf survival, **Environmental Pollution**, v, 233, p, 407-418, 2018,
- JEPSON, P, D, *et al*, PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters, **Scientific Reports**, v, 6, n, 1, p, 18573, ,
- KAN-, K,; PERROTTA, E, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in livers of California sea otters, **Chemosphere**, v, 71, n, 4, p, 649-655, 2008,
- LAILSON-BRITO, J, *et al*, High organochlorine accumulation in blubber of Guiana dolphin, *Sotalia guianensis*, from Brazilian coast and its use to establish geographical differences among populations, **Environmental Pollution**, v, 158, n, 5, p, 1800-1808, 2010,
- LAILSON-BRITO, J, *et al*, Organochlorine compound accumulation in delphinids from Rio de Janeiro State, southeastern Brazilian coast, **Science of the Total Environment**, v, 433, p, 123-131, 2012,
- LÓPEZ-BERENGUER, G, *et al*, Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Mediterranean top marine predators stranded in SE Spain, **Chemosphere**, v, 336, p, 139306, 2023,
- LOURENÇO, R, A, *et al*, Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine mammals: A review and synthesis, **Marine Pollution Bulletin**, v, 171, p, 112699-112699, 2021,

- LUZARDO, O, P, *et al*, Assessment of the exposure to organochlorine pesticides, PCBs and PAHs in six species of predatory birds of the Canary Islands, Spain, **Science of the Total Environment**, v, 472, p, 146-153, 2014,
- MAGALHÃES, C, A, *et al*, Organochlorine pesticides, PCBs, and PBDEs in liver and muscle tissues of *Paralonchurus brasiliensis*, *Trichiurus lepturus* and *Cathorops spixii* in Santos Bay and surrounding area, São Paulo, Brazil, **Regional Studies in Marine Science**, v, 16, p, 42-48, 2017,
- MEADOR, J, P,; STEIN, J, E,; REICHERT, W, L,; VARANASI, U, Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons, In: WARE, G, W, (Ed,), **Reviews of environmental contamination and toxicology**, Berlin: Springer, 1995, p, 79-166,
- MONTONE, R, C, *et al*, Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in penguins of the genus *Pygoscelis* in Admiralty Bay – An Antarctic specially managed area, **Marine Pollution Bulletin**, v, 106, n, 1, p, 377-382, ,
- NASO, B, *et al*, Persistent Organochlorine Pollutants in Liver of Birds of Different Trophic Levels from Coastal Areas of Campania, Italy, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v, 45, n, 3, p, 407-414, 2003,
- NAVARRO, A, *et al*, Microplastics ingestion and chemical pollutants in seabirds of Gran Canaria (Canary Islands, Spain), **Marine Pollution Bulletin**, v, 186, p, 114434, 2023,
- NEFF, J, M, **Bioaccumulation in marine organisms**: effects of contaminants from oil well produced water, Amsterdam: Elsevier, 2002, 453 p,
- QUINETE, N, *et al*, Occurrence and tissue distribution of organochlorinated compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in Magellanic penguins (*Spheniscus magellanicus*) from the southeastern coast of Brazil, **Science of the Total Environment**, v, 749, p, 141473, 2020,
- RUDDIMAN, W, F, The Anthropocene, **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v, 41, n, 1, p, 45-68, 2013,
- SANGANYADO, E, *et al*, Bioaccumulation of organic pollutants in Indo-Pacific humpback dolphin: A review on current knowledge and future prospects, **Environmental Pollution**, v, 237, p, 111-125, 2018,
- SCHANTZ, M, M, *et al*, Certification of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Chlorinated Pesticides in a Whale Blubber Standard Reference Material, **Analytical Chemistry**, v, 67, n, 5, p, 901-910, 1995,
- SCHWARZENBACH, R, P, *et al*, Global Water Pollution and Human Health, **Annual Review of Environment and Resources**, v, 35, n, 1, p, 109-136, 2010,

- TIAN, J, *et al*, Trophic transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine mammals based on isotopic determination, **Science of the Total Environment**, v, 875, p, 162531, 2023,
- TROISI, G, M, *et al*, Polyaromatic Hydrocarbon and PAH Metabolite Burdens in Oiled Common Guillemots (*Uria aalge*) Stranded on the East Coast of England (2001–2002), **Environmental Science & Technology**, v, 40, n, 24, p, 7938-7943, 2006,
- VILCA, F, Z, *et al*, Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in liver samples of juvenile green sea turtles from Brazil: Can these compounds play a role in the development of fibropapillomatosis? **Marine Pollution Bulletin**, v, 130, p, 215-222, 2018,
- WADE, T, L.; CANTILLO, A, Y, **Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues**, [S.l.: s.n.], 1994,
- WASZAK, I, *et al*, Estimation of native and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seabirds from the south coast of the Baltic Sea, **Environmental Science and Pollution Research**, v, 28, n, 4, p, 4366-4376, 2021,
- YANG, C.; LIM, W.; SONG, G, Mediation of oxidative stress toxicity induced by pyrethroid pesticides in fish, **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v, 234, p, 108758, 2020,
- YLITALO, G, *et al*, Determining oil and dispersant exposure in sea turtles from the northern Gulf of Mexico resulting from the Deepwater Horizon oil spill, **Endangered Species Research**, v, 33, p, 9-24, 2017.