

AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS DOS DERRAMES DE ÓLEO SOBRE A BIOTA E A COLUNA D'ÁGUA DA BAÍA DE GUANABARA, RJ - MONITORAMENTO AMBIENTAL E IDENTIFICAÇÃO DE FONTES POLUIDORAS NA BACIA HIDROGRÁFICA

Aluno: Ana Paula Lyra

Orientador: Roberta Lourenço Ziolli

Departamento de Química

Introdução

Atualmente, há diversas fontes de poluição para a baía, das quais podem ser destacadas: (i) mais de 6000 indústrias, sendo que 52 destas, incluindo 2 refinarias, originam 80 % da poluição industrial; (ii) lançamento de pelo menos 20 m³ s⁻¹ de esgotos domésticos, dos quais pouco mais de 10 % recebem algum tipo de tratamento antes de sua disposição final; (iii) 16 terminais marítimos de petróleo, 2 portos comerciais, 32 estaleiros e mais de 2000 postos avançados de combustível, responsáveis pela introdução crônica de quantidades significativas de petróleo cru e derivados, além de outros contaminantes; (iv) efluentes provenientes do lixo, principalmente oriundos do aterro sanitário de Gramacho, responsável pela produção de mais de 800 m³ dia⁻¹ de chorume; e (v) lançamento de resíduos sólidos.

Existem muitos níveis de organização que podem ser afetados pelos poluentes, sendo que, em cada um destes níveis, existem processos que podem ser empregados para monitorar ou prever os efeitos destes poluentes nos organismos. Dentre estes processos ou mecanismos, pode-se pensar que aqueles bioquímicos ou fisiológicos devam ser empregados como indicadores sensíveis e/ou específicos das respostas que acontecem a nível orgânico. Alguns autores postulam uma continuidade ao longo do tempo de resposta e a relevância toxicológica dos efeitos apresentados por organismos aquáticos após exposição a estressores ambientais. Deste modo, qualquer efeito avaliado num baixo nível de organização apresentará respostas a curto prazo e relativamente específicas ao agente causal.

Os padrões de acumulação de xenobióticos são diferentes para distintos organismos e dependem do balanço entre a taxa de assimilação e eliminação dos compostos químicos em questão. Portanto, devido a diferenças interespecíficas na metabolização dos diferentes xenobióticos, existe uma necessidade de se detectar e avaliar o impacto de poluentes nos

organismos que foram expostos e não somente avaliar a qualidade do ambiente em que eles vivem.

Animais vertebrados e alguns invertebrados são capazes de metabolizar diversos contaminantes orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), em produtos oxidados (fenóis, dióis, quinonas etc). Entretanto, alguns destes derivados oxidados podem ser mais tóxicos do que os HPAs iniciais (Krone et al., 1992).

Os peixes são os responsáveis pelo maior e mais diversificado grupo entre os vertebrados, possuem um papel fundamental na cadeia alimentar e representam uma importante fonte de alimentação para a população. Dos peixes atuais, mais de 20.000 espécies são conhecidas, podendo este valor variar de acordo com cada autor, destes 58% são marinhos (sendo 78% habitantes de plataformas continentais de águas rasas e 13% associados a águas oceânicas), 41% dulcícolas e 1% pertencem a ambientes de transição como estuários e manguezais.

Ao entrarem em contato direto com o petróleo, os peixes sofrem dificuldades respiratórias e de locomoção, pois ficam presos na camada de petróleo podendo levar à morte. Muitas espécies tem, no entanto, quimorreceptores que detectam o petróleo na água e logo migram para águas que não tenham sido atingidas, comportamento mais observado nos peixes de profundidade. A exposição dos ovos aos petróleo causam: aumento da taxa de má formação; crescimento lento e diminuição da performance natatória. A ingestão do petróleo provoca: falhas hepáticas, destruição do heptélio intestinal, desordens neurológicas e bioacumulação, principalmente dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Escolheu-se monitorar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos porque estes constituem uma classe de contaminantes encontrados no petróleo que são classificados pela Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (U.S. Environmental Protection Agency – EPA) como poluentes prioritários e são conhecidos como uma ameaça à saúde pública e à integridade dos ecossistemas marinhos.

Embora atenção especial tem sido dada aos aspectos ecotoxicológicos e aos estudos da presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em órgãos de peixes, os fatores de bioacumulação dos HPAs ainda são desconhecidos principalmente porque, em geral, assumi-se que estes compostos são rapidamente metabolizados e excretados pelo organismo.

Entretanto, os HPAs possuem a tendência de se associarem a fases orgânicas ricas tais como sedimentos e tecidos biológicos. A rota exata depende de vários parâmetros físico-químicos e biológicos dos compostos tais como: pressão de vapor, solubilidade, lipofilicidade, estabilidade química e resistência à biodegradação. Isto também dependerá das características específicas do ambiente aquático, incluindo: temperatura, pH, conteúdo de oxigênio

dissolvido, matéria orgânica dissolvida, teor de carbono orgânico, correntes d'água e tipos de biota.

Assim, serão realizadas análises químicas do tecido e da bile, em populações de peixes das espécies *Micropogonias furnieri* (Corvina) e *Mugil brasiliensis* (Tainha).

Para uma correta interpretação dos resultados e uma avaliação ambiental integrada dos impactos causados ao pescado da Baía de Guanabara, RJ, pelos derrames de óleo, é de extrema relevância a obtenção de parâmetros físico-químicos e biológicos georeferenciados que apresentem as características do ambiente físico no qual as amostras de peixes foram coletadas. Por isso, alguns parâmetros (i) físico-químicos: medidas de pH da água, temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade, intensidade de radiação solar, etc; (ii) morfológicos: comprimento dos peixes, peso dos peixes, etc; e (iii) parâmetros de georeferenciamento: localização das estações de coleta, profundidade da coluna d'água, profundidade da zona eufótica, etc; deverão ser determinados in situ no trabalho de campo, durante a coleta dos peixes realizada por dois tipos de captura: rede de espera e curral.

O monitoramento químico a ser realizado neste projeto de Avaliação dos Impactos Ambientais dos Derrames de Óleo Sobre o Pescado da Baía de Guanabara, RJ, busca apresentar um diagnóstico ambiental sobre a contaminação por óleo em populações de peixes que habitam a Baía, além de verificar o estado da arte quanto a ocorrência ou não de fontes de poluição crônica por óleo e suas conseqüências sócio-econômicas relacionadas com a qualidade do pescado consumido pela população local.

O objetivo desta proposta é elaborar um diagnóstico ambiental sobre as espécies *Micropogonias furnieri* (Corvina) e *Mugil brasiliensis* (Tainha) capturadas na Baía de Guanabara, em relação ao nível de contaminação por HPA's ressaltando os aspectos químicos, avaliando, assim, a qualidade do pescado proveniente desta região pesqueira.

Metodologia

Coleta dos peixes e medida dos parâmetros físico-químicos

Os peixes foram coletados tanto em área de contaminação crônica por óleo, Baía de Guanabara, RJ, quanto em área sem histórico de contaminação, área controle, Itapu, Niterói RJ. Foram feitas amostragens representando a estação seca e estação chuvosa. Após a captura os peixes foram conservados em gelo até a chegada no laboratório.

No local de amostragem foram realizadas medidas de temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido, e outros parâmetros determinados por uma sonda multi-parâmetros In-situ Troll 9000. A transparência foi medida com um disco de Secchi.

Amostragem dos peixes

Após a identificação das espécies conforme o recomendado pelo Museu Nacional (UFRJ) foram feitas medidas biométricas (peso, comprimento total, comprimento padrão, comprimento da cabeça, altura da cabeça) a fim de obter o fator de condição, utilizando-se uma balança analítica e um ictiômetro e um paquímetro calibrados pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Em seguida, os peixes foram abertos para dissecação, sendo feita a identificação do sexo de cada indivíduo. Após a localização da vesícula biliar foi retirado o líquido biliar com o auxílio de uma seringa. A bÍlis foi estocada em geladeira (10 °C) até que todos os indivíduos fossem abertos e seu líquido biliar retirado, para em seguida proceder as diluições e análises.

Análise da bÍlis

Antes da medida de fluorescência as amostras de bÍlis foram diluídas 1:2000 em etanol/água 48:52 v/v a fim de obter uma amostra suficientemente transparente (Ariese *et al.*, 1993). A detecção foi realizada no comprimento de onda de excitação de 332 nm e o comprimento de onda de emissão variou de 350 nm a 450 nm. A calibração do equipamento foi feita com padrões de pireno em etanol/água (48:52 v/v) na faixa de 1 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo os resultados reportados em mg de equivalente de pireno L^{-1} .

Análise de tecido

Extração dos HPAs e separação dos lipídios

Para a extração dos HPAs foi utilizada uma adaptação do método descrito em Meniconi et al, 2001. Pesou-se 1 g de amostra de tecido de peixe liofilizado, que foi extraído com 80 mL de diclorometano, durante 3 minutos, usando um disruptor celular de alta potência Ultraturrax IKA, iniciando com velocidade de 11.000 rpm durante um minuto, 13.000 rpm durante o segundo minuto e 16.000 rpm no último minuto.

Em seguida, a mistura obtida foi filtrada por algodão previamente descontaminado em soxhlet, com diclorometano, por 6 horas, contendo sulfato de sódio P.A. anidro Merck em sua superfície.

O filtrado foi, então, eluído com 100 mL de diclorometano por uma coluna de alumina Merck (óxido de alumínio 90 ativo; neutro; 0,063-0,200 mm; 70-230 mesh ASTM) 2% desativada, para redução do conteúdo de lipídios. A alumina usada foi previamente muflada à 450 °C durante 8 horas e desativada com água Milli-Q (Millipore) (Lima, 2001). A coluna foi

preparada com 70 mL de diclorometano, 20 g de alumina 2% desativada, sendo inicialmente eluída com 50 mL de hexano P.A. Merck. O extrato obtido foi concentrado em evaporador rotatório, à pressão reduzida de 200 mmHg e temperatura de aproximadamente 36 °C. O concentrado obtido foi transferido para um balão volumétrico de 5 mL e avolumado com diclorometano. As análises das amostras foram feitas em um espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 55 Luminescence Spectrometer. A largura das fendas foi de 4 nm para excitação e emissão e foram usadas cubetas de quartzo em todas as análises. A detecção foi feita no comprimento de onda de excitação de 334 nm e o comprimento de onda de emissão variou de 350 a 450 nm. Foram feitos brancos do processo e recuperação do método.

Resultados

Parâmetros físico-químicos

Pelos parâmetros físico-químicos medidos nos locais de amostragem (tabela 1) vemos que há uma grande diferença entre a transparência e turbidez da Baía de Guanabara e Itaipu. A condutividade de Itaipu é mais alta do que de Mauá, como esperado, já que em Itaipu a água é salina e na Baía de Guanabara a água é salobra.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos medidos nos locais de amostragem

	Mauá (agosto/2005)	Itaipu (agosto/2005)	Mauá (dezembro/2005)
temperatura (°C)	23,8	23,2	26,1
pH	-	-	8,02
condutividade (mS cm ⁻¹)	-	41,8	33,8
oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	-	9,1	5,7
transparência (m)	0,64	3,78	0,66
turbidez (NTU)	17,4	0,38	-
sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	23,3	145,0	29,0

Análise biométrica dos peixes

Em agosto, foram coletados 19 indivíduos na Baía de Guanabara e 15 indivíduos em Itaipu, sendo um separado para análise no Museu Nacional. Em dezembro, foram coletados 13 amostras na Baía de Guanabara.

Inicialmente foram testados se os valores obtidos para o peso e comprimento padrão apresentavam distribuição normal.

Em todas as coletas houve predominância de machos, correspondendo a 74% do total de indivíduos capturados (tabela 2).

Tabela 2 – Número de machos e fêmeas capturados.

	Macho	%	Fêmea	%
Mauá – Agosto/2005	17	89	2	11
Itaipu – Agosto/2005	6	55	5	45
Mauá – Dezembro/2005	12	70	5	30
Total	35	74	12	26

Comparando-se os valores de peso e comprimento padrão em relação as diferentes coletas, verificou-se que, para um nível de 5% de significância, não existe diferença significativa para os pesos das diferentes coletas, mas existe diferença entre as medidas de comprimento padrão. São apresentados os gráficos de Boxplot para as medidas de peso, comprimento padrão e fator de condição, agrupadas por sexo e por coleta (figs. 1, 2, 3). Nota-se que as fêmeas são maiores que os machos, com valores extremos de fator de condição para os machos. São observados valores extremos também para a classificação por coleta (figs. 4, 5, 6).

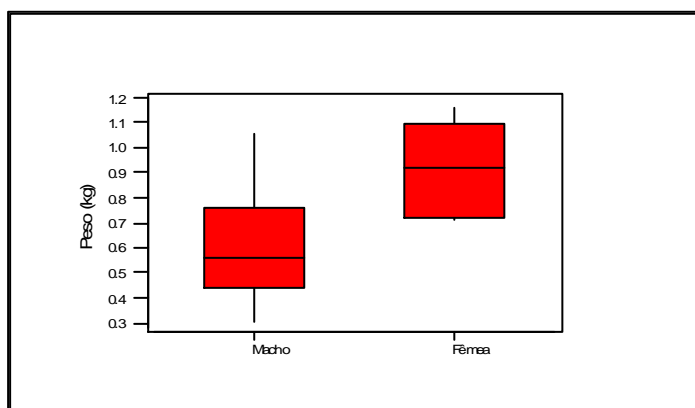


Figura 1 – Gráfico de Boxplot do peso, classificado por sexo.

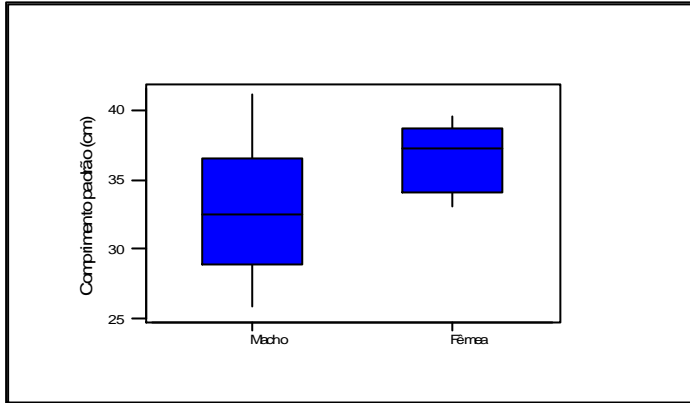


Figura 2 – Gráfico de Boxplot do comprimento padrão, classificado por sexo.

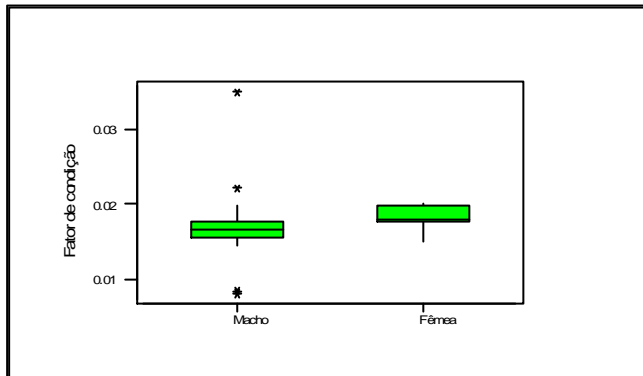


Figura 3 – Gráfico de Boxplot do fator de condição, classificado por sexo.

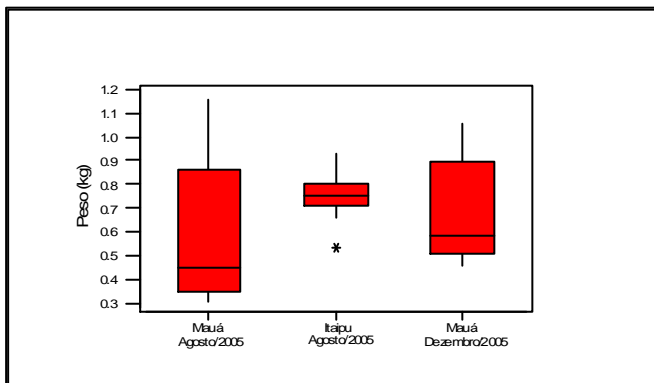


Figura 4 – Gráfico de Boxplot do peso, classificado por coleta.

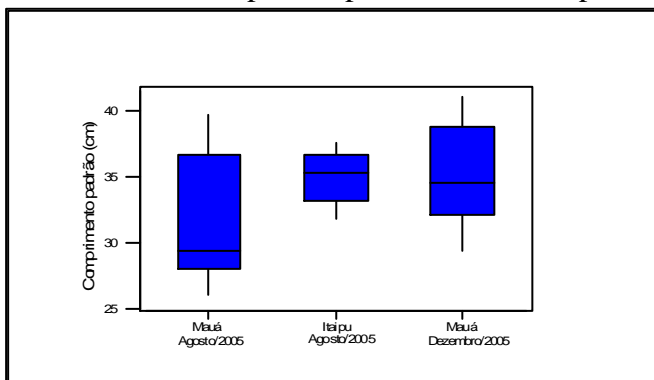


Figura 5 – Gráfico de Boxplot do comprimento padrão, classificado por coleta.

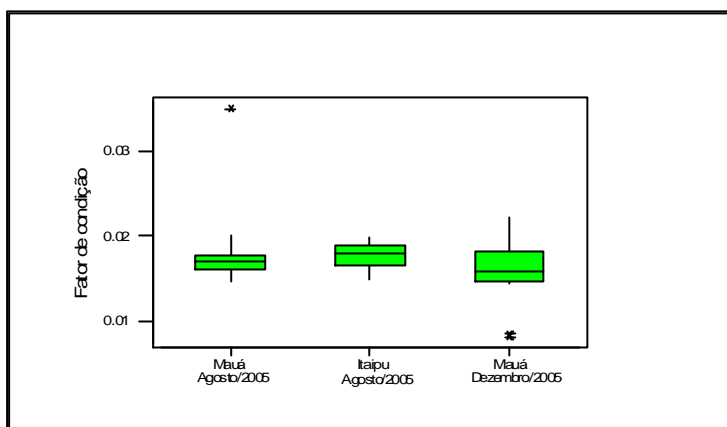


Figura 6 – Gráfico de Boxplot do fator de condição, classificado por coleta.

Análise da bÍlis

Na tabela 3 vemos os valores máximos e mínimos de concentração medidos em cada coleta, sendo os dados também representados por um gráfico de boxplot (fig 7).

Tabela 3 – Concentração de HPAs em mg L⁻¹ de equivalentes de pireno por coleta.

	Mauá Agosto/2005	– Itaipu Agosto/2005	– Mauá Dezembro/2005
Mínimo	1,0	0,02	4,1
Máximo	14,9	2,9	27,1
Média	6,9	1,36	10,4
Mediana	6,9	1,03	10,5
Desvio padrão	3,4	0,9	6,5
% CV	50	64	62

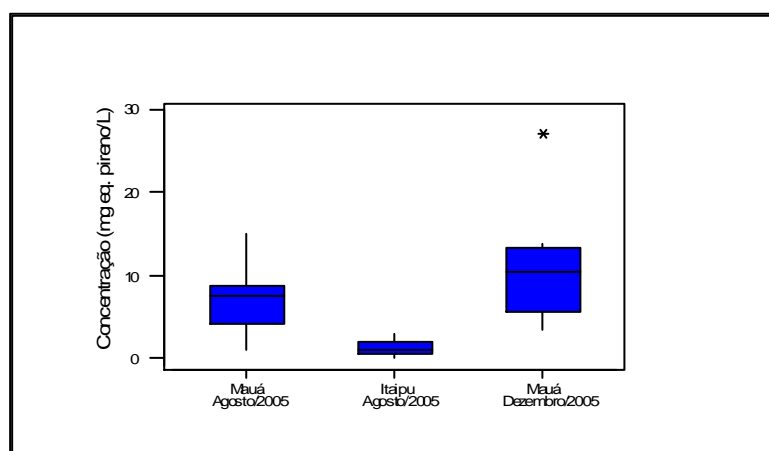


Figura 7 – Concentração de HPAs na bÍlis dos peixes, por coleta.

Pelos gráficos de boxplot vemos que apesar de serem maiores, tanto as fêmeas coletadas na Baía de Guanabara quanto em Itaipu apresentaram menor concentração de HPAs na bÍlis.

Tabela 4 - Concentração de HPAs em mg L⁻¹ de equivalentes de pireno dos peixes coletados em Mauá, por sexo.

	Macho	Fêmea
Máximo	14,9	11,4
Mínimo	1,0	3,2
Média	8,6	5,6
Mediana	8,0	4,2
Desvio padrão	5,1	3,1
% CV	59	55

Tabela 5 - Concentração de HPAs em mg L⁻¹ de equivalentes de pireno dos peixes coletados em Itaipu, por sexo.

	Macho	Fêmea
Máximo	2,9	1,4
Mínimo	0,02	0,5
Média	1,6	0,9
Mediana	1,7	1,0
Desvio padrão	1,1	0,4
% CV	68	47

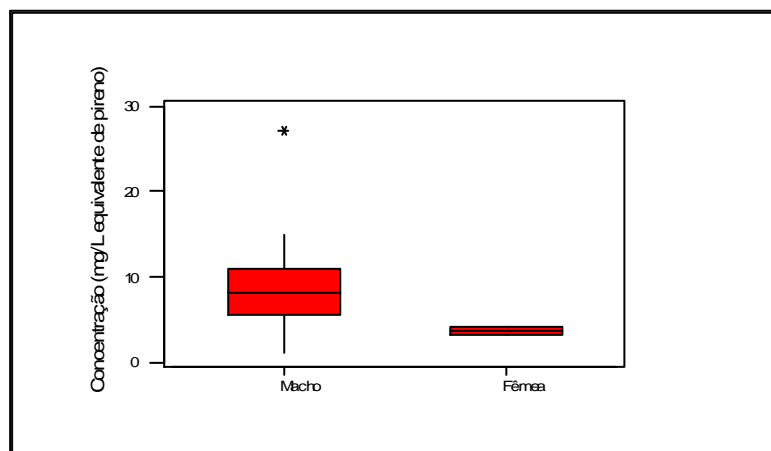


Figura 8 – Gráfico Boxplot da concentração de HPAs na bÍlis dos peixes coletados em Mauá, separado por sexo.

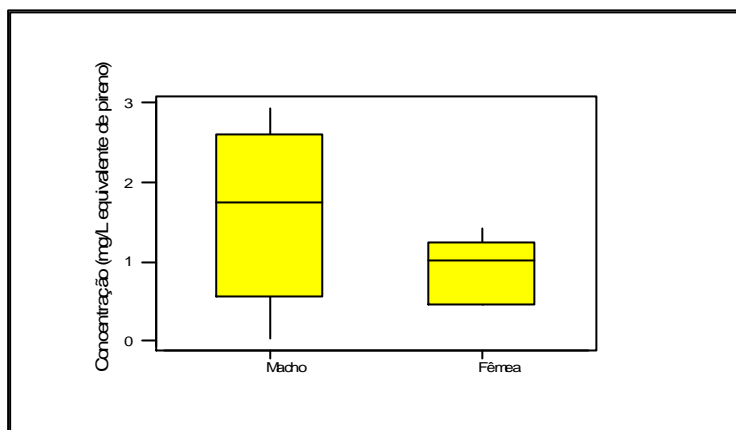


Figura 9 - Gráfico Boxplot da concentração de HPAs na bÍlis dos peixes coletados em Itaipu, separado por sexo.

Comparando-se os valores da concentração em relação as diferentes coletas, verificou-se que, para um nÍvel de significância de 5%, existe diferença significativa entre as diferentes coletas.

Bibliografia principal

AAS, E.; BEYER, J.; GOKSYR, . PAH in fish bile detected by fixed wavelength Fluorescence. **Marine Environmental Research**, v. 46, n.1-5, p. 225-228, 1998.

AAS, E.; BEYER, J.; GOKSYR. Fixed wavelength fluorescence (FF) of bile as a monitoring tool for polyaromatic hydrocarbon exposure in fish: na evaluation of compound specificity, inner filter effect and signal interpretation. **Biomarkers**, v. 5, n. 1, p. 9-23, 2000.

ARIESE, F. *et al.* Synchronous fluorescence spectrometry of fish bile: a rapid screening method for the biomonitoring of PAH exposure. **Aquatic toxicology**, v. 26, p. 273-286, 1993.

ARIESE, F. *et al.* **Comparison of Analytical Approaches for PAH metabolites in fish bile samples for marine and estuarine monitoring.** Vrije Universiteit, Institute for Environmental Studies, pp. 29, 1997.

ARIESE, F.; BEYER, J.; WELLS, D. Two fish bile reference materials certified for PAH metabolites. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 7, p. 869-876, 2005a.

ARIESE, F. *et al.* **Review of analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic compounds (PACs) in fish bile.** ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, n. 39, pp. 41, 2005b.

KRAHN, M.M. *et al.* Determination of metabolites of xenobiotics in the bile of fish from polluted waterways. **Xenobiotica**, v. 14, p. 633-646. 1984.

KRAHN, M.M. *et al.* Determination of Individual Metabolites of Aromatic Compounds in Hydrolyzed Bile of English Sole (*Parophrys vetulus*) from Polluted Sites in Puget Sound, Washington. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, p. 511-522, 1987.