



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E
GEOLÓGICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO DE CONTAMINAÇÃO POR
ORGANOCLOREDOS EM ÁGUA, SEDIMENTO E OSTRAS DO COMPLEXO
ESTUARINO DA BAÍA DE PARANAGUÁ (PARANÁ – BRASIL)

Oc. Renato Shoji Koike

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Fillmann
Co-orientador Dr. Kleber Miranda Filho

Rio Grande
Março de 2007

Dedico essa dissertação à minha família, principalmente
ao meu irmão que sempre esteve, está e estará ao meu
lado em qualquer situação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Gilberto Fillmann não somente pela orientação e o apredizado, mas principalmente pelos conselhos e paciência que teve durante esses anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Kleber C. Miranda Filho, um amigo e mentor durante esses anos de mestrado. Não existem palavras que consigam expressar todos meus agradecimentos ao Prof. Kleber e sua família (Elisandra e Vinicius) que me acolheu em sua casa durante um breve momento do meu mestrado.

Aos amigos Luiz Capotorto e Luciano Hermanns, que me receberam no laboratório e me introduziram no conhecimento dos contaminantes orgânicos. As minhas amigas (MENINAS SUPER PODEROSAS, AS PANTERAS entre outros codinomes conhecidos) Bianca, Melissa e Gabriela, presentes tanto nos momentos alegres como tristes, dentro e fora do laboratório durante esses anos de mestrado. Aos colegas de laboratório que estiveram presentes em diferentes etapas de minha estadia no CONECO: Luiz Alberto (vulgo MALVADÃO), Priscilla, Patrícia, André, Rogério, Luana, Juliana, Michele e Paula.

Aos amigos da época da graduação Ronaldo Costa, Isaac Santos, Juliana Lontra, Luciano Freitas (Carioca), Luciano Absalonsen, Tatiana Costa e Cristiano que apesar de terem seguido caminhos diferentes após a graduação foram de fundamental importância na minha formação profissional e pessoal.

Aos colegas do Cassino Marcio Porto, Marcos Conterato, Carina Porto, Pedro Pereira, Fernando Hirata (Magaiver), Giovanni (Huguinho), Letícia, Ricardo (Curiri) e Antonio Augusto (CJ), pelas festas e o companherismo os quais amenizaram os momentos árduos do mestrado.

Aos meus pais, que são aqueles que desde o momento do meu nascimento vêm trilhando comigo esse caminho que escolhi, me ensinando o que sabiam e me dando as oportunidades que lhes foram negadas em algum momento, ou seja, a escolha da profissão.

Ao meu irmão o qual sempre me deu apoio e suporte em todas minhas descisões. O agradeço não só como irmão, mas como amigos que esteve presente tanto nos momentos alegres e tristes da minha vida.

LISTA DE ABREVIATURAS

CEP: Complexo Estuarino de Paranaguá
CHN: Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CONECO: Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática
COT: Carbono orgânico total
DDD: Dicloro-difenil-dicloroetano
DDE: Dicloro-difenil-etano
DDT: Dicloro-difenil-tricloroetano
DDTs: Somatório de DDD, DDE e DDT
DDMU: 4,4'-(2,2,2-Tricloroetano-1,1-diyl)bis(clorobenzeno).
Drins: Somatório de aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldeído e endrin cetona
USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency)
FASB: Fator de Acumulação Sedimento-Biota
GC/DCE: Cromatografia de fase gasosa com detector de captura de elétrons
GC/EM: Cromatografia de fase gasosa com espectrômetro de massas
GPC: Cromatografia de gel permeação
HCH: Hexaclorociclohexano
HCHs: Somatório de α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH
 K_{ow} : Coeficiente de Partição Octanol - Água
<LQ: abaixo do limite de quantificação
MDS: Análise de escalonamento multidimensional
MO: Matéria Orgânica
MPS: Material Particulado em Suspensão
MS: Material em Suspensão
OMS: Organização Mundial da Saúde
PCB: Bifenila policlorada
PCBs: Somatório de 43 congêneres de PCB
POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes
TCDD: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina
UNEP: United Nations Environment Programme (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente – PNUMA)

ÍNDICE

Abstract	viii
Resumo	ix
1 Introdução	1
1.1 Histórico	1
1.2 Organoclorados e Propriedades Físico-Químicas	4
1.3 Distribuição Global dos Organoclorados	11
1.4 Organoclorados Dissolvidos e Particulados na Coluna D'água	12
1.5 Organoclorados no Sedimento	13
1.6 Organoclorados na Biota	15
Fonte: http://home.comcast.net/~john.kimball1/BiologyPages/D/DDTandTrophicLevels.html	16
2 Área de Estudo	17
3 Objetivos	19
4 Materiais e Métodos	20
4.1 Pontos de Amostragem	20
4.1.1 Amostragem de Água	21
4.1.2 Amostragem de Sedimento	21
4.1.3 Amostragem de Biota	21
4.2 Metodologia Analítica	22
4.2.1 Metodologia analítica	22
4.2.2 Limpeza do Material	22
4.2.3 Extração	25
4.2.4 Purificação e Fracionamento	26
4.2.5 Análise cromatográfica (GC/DCE)	26
4.2.6 Controle analítico	28
4.3 Carbono Orgânico	29
5 Resultados e Discussão	30
5.1 Controle de Qualidade Analítico	30
5.2 Carbono Orgânico Total (COT) e Lipídios	33
5.3 Água	33
5.3.1 Bifenilas Policloradas (PCBs)	33
5.3.2 Pesticidas Clorados	34
5.4 Sedimento	37
5.4.1 PCBs	37
5.4.2 Pesticidas Clorados	42
5.5 Biota (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)	50
5.5.1 PCBs	50
5.5.2 Pesticidas Clorados	56
5.6 Água x Sedimento x Ostra	60
5.6.1 PCBs	60
5.6.2 Pesticidas Clorados	64
5.7 Organoclorados no Complexo Estuarino de Paranaguá e Distribuição Global	66
6 Conclusão	69
7 Perspectivas Futuras	70
8 Referências Bibliográficas	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos principais grupos de organoclorados.	5
Tabela 2 – Coeficiente angular e R^2 da curva analítica dos PCBs analisados.	23
Tabela 3 – Coeficiente angular e R^2 da curva analítica dos pesticidas clorados analisados.	24
Tabela 4 – Padrão surrogado.	28
Tabela 5 – Padrão cromatográfico.	28
Tabela 6 – Valores de pesticidas clorados no IAEA 406 (peixe) e encontrados no presente trabalho.	31
Tabela 7 – Valores de PCB no IAEA 406 (peixe) e encontrados no presente trabalho.	31
Tabela 8 – Valores de pesticidas clorados no IAEA 417 (sedimento) e encontrados no presente trabalho.	32
Tabela 9 – Valores de PCB certificados no IAEA 417 (sedimento) e encontrados no presente trabalho.	32
Tabela 10 – Recuperação dos padrões surrogados nas amostras de sedimento e ostra.	33
Tabela 11 – Teor de lipídios (%) em ostras e COT (%) em sedimentos coletados no CEP.	33
Tabela 12 – Concentração de PCBs (ng.mL^{-1}) nas amostras de água.	35
Tabela 13 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.mL^{-1}) nas amostras de água.	36
Tabela 14 – Concentração de PCBs (ng.g^{-1} de peso seco) nas amostras de sedimento.	38
Tabela 15 – Grau de cloração (%) das misturas técnicas de Aroclor em amostras de sedimento.	40
Tabela 16 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.g^{-1} peso seco) em amostras de sedimento.	43
Tabela 17 – Concentração de PCBs (ng.g^{-1} peso úmido) nas amostras de ostras.	51
Tabela 18 – Grau de cloração (%) das misturas técnicas de Aroclor nas amostras de ostras.	53
Tabela 19 – Concentração dos congêneres individuais de PCBs (ng.g^{-1} de lipídios) nas amostras de ostras.	55
Tabela 20 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.g^{-1} peso úmido) nas amostras de ostras.	56
Tabela 21 – FASB calculados para congêneres individuais de PCBs.	63
Tabela 22 – FASB calculados para Pesticidas Clorados no Complexo Estuarino de Paranaguá.	65
Tabela 23 – Valores de organoclorados em ostras (ng.g^{-1} peso úmido) estabelecidos como elevados (contaminado) e baixos (não contaminado).	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas moleculares de alguns compostos organoclorados	6
Figura 2 – Passos iniciais da transformação do DDT em seus metabólitos (Quensen <i>et al.</i> , 1998).....	15
Figura 3 – Processo de transferência ao longo da cadeia trófica (biomagnificação).....	16
Figura 4 – Mecanismo de atuação do CYP – 450.	17
Figura 5 – Complexo Estuarino de Paranaguá.	19
Figura 6 – Distribuição dos pontos de amostragem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR).....	20
Figura 7 – Cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 equipado com detector de captura de elétrons (GC-DCE).	27
Figura 8 - Analisador elementar CHN.....	29
Figura 9 – Somatório de PCBs (ng.g ⁻¹ peso seco) em sedimento no CEP.	39
Figura 10 – Variação da concentração de PCBs e teor de carbono orgânico no sedimento do CEP.....	39
Figura 11 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 no CEP.	40
Figura 12 – Cluster montado a partir dos resultados obtidos nas análises de MDS, utilizando o índice de Bray Curtis como fator de similaridade	42
Figura 13 – Variação da concentração de DDT e teor de COT nas amostras de sedimento.	44
Figura 14 – Concentração de DDTs (ng.g ⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.	44
Figura 15 – Processos de degradação do DDT em seus metabólitos DDD e DDE.....	45
Figura 16 – Concentração do somatório de HCHs (ng.g ⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.	47
Figura 17 – Comparação entre as concentrações dos compostos de HCH para amostras de sedimento do CEP.	48
Figura 18 – Concentração do endrin cetona (ng.g ⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.	49
Figura 19 – Concentração de PCBs (ng.g ⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.	52
Figura 20 – Distribuição das concentrações médias dos principais congêneres de PCBs nas amostras de ostra (concentrações > 0,2 ng.g ⁻¹).....	52
Figura 21 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 em amostras de ostra.....	53
Figura 22 – Cluster montado a partir dos resultados obtidos para biota nas análises de MDS utilizando o índice de Bray Curtis como fator de similaridade.	54
Figura 23 – Concentração de DDTs (ng.g ⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.	57
Figura 24 – Concentração de Heptacloro (ng.g ⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.	58
Figura 25 – Concentração de Clordanes (ng.g ⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.	59
Figura 26 – Concentração de Heptacloro (ng.g ⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.	59
Figura 27 – Valores médios de PCBs nas amostras de água (ng. mL ⁻¹), sedimento (ng.g ⁻¹ peso seco) e ostra (ng.g ⁻¹ peso seco).....	60
Figura 28 – Concentrações de PCBs nas amostras de sedimento (ng.g ⁻¹ peso seco) e ostra (ng.g ⁻¹ peso úmido).	60
Figura 29 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 nas amostras de sedimento e ostra.	61
Figura 30 – Valores médios de DDT, HCH, Clordanes, Drins e Heptacloro nas amostras de água (ng.mL ⁻¹), sedimento (ng.g ⁻¹ peso seco) e ostra (ng.g ⁻¹ peso seco).	64
Figura 31 – Concentrações do <i>p,p'</i> -DDD (A) e <i>p,p'</i> -DDE (B) nas amostras de sedimento e ostra coletadas no Complexo Estuarino de Paranaguá.....	65

Abstract

The Estuarine Complex of Paranaguá Bay is a system in the coast of Paraná state (25°30'S, 48°25'W), with an area of approximately 612 km². This system have a great diversity of natural habitats, such as sand dunes, mangroves, salt marshes, sea grass meadows, rock shores and tidal flats, sheltering an important drainage basin and a Atlantica forest zone. However, during the three last decades, human activities had been caused environment impacts such as deforestation, sediment remobilization, urban and industrial sewage disposal, harbor activities. Thus samples of water, sediment and biota (oyster *Crassostrea rhizophorae*) were collected in different places along the area to evaluate the contamination by organochlorine compounds (OCs). The ranking of concentrations of various OCs in the samples was: PCBs > DDTs > HCHs > Heptaclor > Clordane > Endosulfan. In the studied compartments, oyster presented the highest organochlorine concentrations, followed by sediment and water, indicating as OCs sources the river drainage close to urban zone of Paranaguá city (Anhaia and Itiberê stations). The PCB concentrations to the distinct matrix were, 0.22 ng mL⁻¹ in water, between 1.12 and 8.41 ng g⁻¹ (dry weight) in sediment and between 4.93 and 15.47 ng g⁻¹ (wet weight) in oyster. DDTs (0.12-2.17 ng g⁻¹ dry weight) and HCHs (0.06-0.69 ng g⁻¹ dry weight) were the most relevant chlorinated pesticides in the sediment. In *Crassostrea rhizophorae*, concentrations of DDTs ranged from 0.14 to 3.15 ng.g⁻¹ (wet weight), while water samples presented only the isomer β-HCH. The sediment/biota bioaccumulation factor (FASB) ranged from 0.45 (PCB-189 in Gererês station) to 272 ng.g⁻¹ (PCB-49 in Itaquí station) for PCBs and 0.34 (*p,p'*-DDT in Anhaia station) to 36 ng.g⁻¹ (*p,p'*-DDE in Gererês station) for chlorine pesticides, indicating high variability in the bioavailability of contaminants. Despite this, the Estuarine Complex of Paranaguá Bay can be considered as low contaminated for organochlorine compounds, indicating a low input of these compounds from the drainage basin and possibly, due to a high water dilution capacity and flushing time.

Resumo

O Complexo Estuarino de Paranaguá é um sistema que está localizado no litoral do estado do Paraná (25°30'S, 48°25'W), numa área de aproximadamente 612 km². Este sistema contempla uma diversidade de habitats naturais como restingas, manguezais, marismas, fundos de gramíneas, costões rochosos e planícies de maré, abrigando ainda na sua bacia de drenagem importantes mananciais de água doce e Mata Atlântica. Entretanto, durante as três últimas décadas, atividades antrópicas têm causado problemas ambientais como o desmatamento, remobilização de sedimentos, lançamento de esgotos urbanos e industriais, além das atividades portuárias. Amostras de água, sedimento e biota (ostra *Crassostrea rhizophorae*) foram coletadas em diferentes locais ao longo do Complexo Estuarino de Paranaguá com o intuito de avaliar a contaminação por compostos organoclorados. A predominância entre os compostos organoclorados nas amostras coletadas foi a seguinte: PCBs > DDTs > HCHs > Heptacloro > Clordane > Endosulfan. Dentre os compartimentos estudados, a ostra apresentou as maiores concentrações de organoclorados, seguido do sedimento e água, indicando aportes oriundos da drenagem de rios sob a influência da zona urbana de Paranaguá (Anhaia e Itiberê). A concentração de PCBs em água foi de 0,22 ng.mL⁻¹. No sedimento os níveis de PCBs variaram entre 1,12 e 8,41 ng.g⁻¹ (peso seco) e em ostra variaram entre 4,93 e 15,47 ng.g⁻¹ (peso úmido). Dentre os pesticidas clorados, os DDTs (0,12 - 2,17 ng.g⁻¹ peso seco) e HCHs (0,06 - 0,69 ng.g⁻¹ peso seco) foram os mais relevantes nos sedimentos analisados. Em *C. rhizophorae* as concentrações de DDTs variaram entre 0,14 - 3,15 ng.g⁻¹ (peso úmido), e as concentrações de HCHs ficaram abaixo do limite de detecção, enquanto que em água somente o isômero β-HCH esteve presente. O fator de bioacumulação sedimento/biota (FASB) variou de 0,45 (PCB-189, Gererês) a 272 ng.g⁻¹ (PCB-49, Itaqui) para PCBs e de 0,34 (*p,p'*-DDT, Anhaia) a 36 ng.g⁻¹ (*p,p'*-DDE na estação Gererês) para pesticidas clorados, indicando a grande variabilidade na biodisponibilidade dos contaminantes. Apesar disso, o Complexo Estuarino de Paranaguá pode ser considerado pouco contaminado por compostos organoclorados, indicando o reduzido aporte destes compostos à sua bacia de drenagem associado, possivelmente, a uma grande capacidade de diluição e renovação das suas águas.

1 Introdução

1.1 Histórico

A contaminação do meio ambiente acompanha o homem desde o primórdio da civilização. A partir do momento em que começou a utilizar os recursos naturais em seu benefício e conforto, quebrando o equilíbrio do ecossistema, ficou estabelecido o marco inicial da contaminação ambiental. A sua comprovação em base científica data do Império Romano, onde a cunhagem de moedas junto à fabricação de armaduras e armas foi o principal responsável pela contaminação por mercúrio e chumbo na atmosfera, sendo encontrados níveis elevados desses metais em testemunhos na região antártica (Baird, 2002). O mercúrio, considerado uma substância natural, foi durante séculos um dos principais contaminantes, sendo utilizados na antiguidade como pesticida, conservante de madeira, apesar da alta toxicidade .

A evolução científico-tecnológica do início do século passado proporcionou a síntese de novos produtos antes inexistentes no meio ambiente. A maioria possui características físico-químicas e estruturais prejudiciais ao meio ambiente e ao homem. Entre esses produtos se destacam os compostos organoclorados, uma classe de hidrocarbonetos de estrutura cíclica, na qual se insere um ou mais átomos de cloro. A utilização dos compostos organoclorados sintéticos teve início a partir de 1922 com a produção em escala industrial dos PCBs (bifenilas policloradas), utilizados principalmente como fluido dielétrico (Penteado & Vaz, 2001), seguido pela descoberta do efeito inseticida do dicloro-difenil-tricloro-etano (DDT) em 1939 (D'Amato *et al.*, 2002). Posteriormente à Segunda Guerra Mundial foram sintetizados diversos compostos da classe dos organoclorados, como o clordane (1945); aldrin e dieldrin (1948); heptacloro (1949); endrin (1951); endosulfan (1956); HCH (hexaclorociclohexano) (1940); mirex (1950) e HCB (hexaclorobenzeno) (1970) (Kennish, 1997).

Durante décadas os organoclorados foram amplamente utilizados na agricultura e na indústria, sendo estimada em milhares de toneladas a quantidade utilizada, principalmente nos países desenvolvidos. Devido a seu baixo custo (US\$ 0,5/kg em 1950) e grande eficiência no combate a pestes, o DDT foi amplamente utilizado nas

campanhas de saúde, principalmente no combate a malária e leishmaniose (Keiser *et al.*, 2005; Denholm *et al.*, 2002; D'Amato *et al.*, 2002; Turusov *et al.*, 2002; Sachs, 2002; Vieira *et al.*, 2001; Palumbi, 2001). A ampla utilização dos pesticidas clorados deu-se principalmente pela sua estabilidade quanto à degradação ambiental, o que evitava a necessidade de constantes pulverizações (Baird, 2002).

Em 1962 surge o primeiro manifesto ecológico contra o uso indiscriminado dos compostos organoclorados. Em seu livro “Primavera Silenciosa”, a escritora americana Rachel Carson descreve que o amplo uso do DDT, o qual denomina de “elixir da morte”, poderia ser a principal causa da redução populacional de diversas aves, muitas delas ocupando o topo da cadeia alimentar, como o falcão peregrino e a águia calva, símbolo dos Estados Unidos (D'Amato *et al.*, 2002; Baird, 2002).

Um acidente ocorrido em 1968 em Kyushu no norte do Japão, conhecido como acidente de Yusho, causou a contaminação do óleo de farelo de arroz por PCBs, comercialmente conhecido como Kanechlor 400, o qual envolveu pelo menos 1860 pessoas (Masuda, 2005). Esse acidente promoveu estudos sobre o efeito dos PCBs em seres humanos a longo prazo e em altas concentrações. Os sintomas apresentados pelas vítimas foram dores de cabeça, irritação nos olhos e problemas de pigmentação de pele e gengiva (Furue *et al.*, 2005). Estudos de longo prazo realizados em seres humanos, relacionam a influência direta ou indireta da contaminação com problemas hepáticos, neurológicos, pulmonares e cardíacos (Nakanishi *et al.*, 2005; Furuya *et al.*, 2005).

No Brasil também são citados alguns casos de contaminação por organoclorados. Trabalho publicado por Meyer *et al.* (2003) na região Serrana do Rio de Janeiro, relacionam a morte de trabalhadores rurais por câncer de esôfago, estômago e laringe, no período de 1979 a 1988, com a utilização de pesticidas clorados.

Muita importância teve os estudos dos compostos organoclorados em mamíferos marinhos, aves e seres humanos, porém a necessidade de identificar as vias de assimilação e destinação destes contaminantes fez com houvesse um redirecionamento dos estudos para os compartimentos nos quais estariam presentes. A atmosfera, água e sedimento são os principais compartimentos nos quais ocorrem o transporte, a biodisponibilidade e destino final desses contaminantes. Na atmosfera, os organoclorados são assimilados através da respiração, porém as concentrações são muito baixas, tendo maior relevância no transporte, pela dispersão a longas distâncias (Macdonald *et al.*, 2005; Macdonald *et al.*, 2000). Ao serem lixiviados para o ambiente aquático, os organoclorados semi-voláteis tendem a se particionar ao material em

suspensão (MS), sendo o sedimento seu destino final (Fisk *et al.*, 2005; Dubus *et al.*, 2000; Fernandez *et al.*, 1999; Ding & Wu, 1995). No entanto, processos erosivos e de remobilização dos sedimentos pela hidrodinâmica (amplitude de maré) ou fauna bentônica, podem rebiodisponibilizar os organoclorados na coluna da água onde são absorvidos principalmente por organismos filtradores (Muir *et al.*, 1988).

Diante dos resultados dos estudos apresentados pela comunidade científica, a Suécia, em 1º de Janeiro de 1970, foi o primeiro país a banir os inseticidas clorados com base em estudos ecológicos (D'Amato *et al.*, 2002). No mesmo ano, a extinta União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS), proibiu o uso como pesticida doméstico, e em 1981 ocorreu seu banimento da agricultura, com exceção do uso em programas de controle de doenças (Turusov *et al.*, 2002). No Brasil, as primeiras medidas restritivas ocorreram em 1971 com a Portaria nº 356/71, que proibiu a fabricação e comercialização de DDT e HCB para combate de ectoparasitos em animais doméstico no país, obrigando os fabricantes a recolherem os produtos, mas isentou os produtos comerciais indicados como larvicidas e repelentes de uso tópico. Sendo promulgada neste mesmo ano a Portaria nº 357/71, a qual proibiu em todo território nacional o uso de inseticidas organoclorados para controle de pragas em pastagens. Em 1985, homologada a proibição da comercialização, uso e distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária, porém permitiu o uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro, e do uso de inseticida à base de aldrin para reflorestamento. A exemplo dos demais países que adotaram a proibição do uso de compostos organoclorados, o Brasil somente permitiu o uso de pesticidas organoclorados nas campanhas de saúde pública, o qual ficou sob a responsabilidade da Fundação Nacional da Saúde (FUNASA), em seu Programa Nacional de Controle de Vetores. A última compra efetuada pelo órgão foi um lote de três mil toneladas, em 1991, para o controle de *Anopheles darlingi* na Amazônia. Em 1995, foi publicado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) um informe técnico permitindo a utilização do DDT no controle dos mosquitos vetores de malária e outras doenças transmitidas por artrópodes, respitando as normas estabelecidas pela OMS (Torres *et al.*, 2002; D'Amato *et al.*, 2002). A proibição da utilização de PCBs ocorreu anteriormente aos demais organoclorados, pois sua utilização tinha fins industriais em capacitores elétricos, transformadores, bombas de vácuo, turbinas de transmissão de gás, fluidos hidráulicos, resinas plastificantes, adesivos, plastificantes para borrachas, sistemas de transferência de calor, óleos de corte, lubrificantes e papel carbono. No Brasil não se tem registro da

produção de PCBs, sendo todo produto adquirido da Monsanto sediada nos EUA. As restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981. Essa Portaria homologou, entre outras coisas, vetou a fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo território nacional. Entretanto, houve o consentimento de que equipamentos já instalados permanecessem em funcionamento até sua substituição integral ou troca de fluido dielétrico por produto isento de PCB (Penteado & Vaz, 2001). Tal foi a preocupação com a utilização e destino dos compostos organoclorados produzidos no mundo que, mesmo após mais de uma década de seu banimento, foi realizado em 1998 a Convenção de Rotterdam, onde foram propostos critérios a serem seguidos no transporte, armazenamento e destino dos organoclorados (Hough, 2000). Em 2001, foi realizada a Convenção de Estocolmo, onde foi proposto o banimento progressivo dos doze organoclorados classificados como POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes), sendo eles: PCBs, dioxinas, furanos, DDT, clordano, aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, HCB, mirex e toxafeno. Os países signatários da Convenção de Estocolmo comprometeram-se a banir a utilização dos doze POPs prioritários. Tais propostas tiveram sua vigência a partir de 17 de maio de 2004 (Godduhn & Duffy, 2003). Em 23 de maio de 2001, o Brasil tornou-se signatário da Convenção de Estocolmo, sendo ratificado pelo Senado Federal em forma de decreto nº 204 de 07 de maio de 2004 (MMA, 2004).

1.2 Organoclorados e Propriedades Físico-Químicas

Os organoclorados podem ser divididos em seis grupos, conforme sua estrutura química (Tabela 1): clorados do difenil etano, hexaclorobenzeno, hexaclorociclohexano, ciclodienos, ciclopentadienos e bifenilas policloradas, sendo que a representação estrutural dos principais representantes é apresentada na Figura 1.

Tabela 1 – Classificação dos principais grupos de organoclorados.

Difenil etano	Hexaclorobenzeno	Hexaclorociclohexano	Ciclodienos	Ciclopentadienos	PCBs
DDT	HCB	α -HCH	Aldrin	Dodecacloro	130*
DDD		β -HCH	Dieldrin	Toxafeno	
DDE		δ -HCH	Endrin	Clordecone	
Metoxicloro		γ -HCH ou Lindane	Clordano	Mirex	
			Endosulfan		
			Heptacloro		
			Heptacloro- epóxido		

*Dentre os 209 possíveis congêneres de PCBs, somente 130 são encontrados no meio ambiente

O termo DDT refere-se ao produto 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)bis[4-clorobenzeno] ou 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(*p*-clorofenil)etano, que recebeu nomes comerciais como Anofex[®], Casarex[®], Neocid[®], entre outros. O termo também é aplicado a produtos comerciais da mistura técnica do isômero *p,p'*-DDT (65-80%), com proporções menores de *o,p'*-DDT (15-20%), *p,p'*-DDD (0,3%), *o,p'*-DDD (0,1%), *p,p'*-DDE (4%), *o,p'*-DDE (0,1%) e impurezas (3,5%). Todos os isômeros são substâncias sólidas, brancas, inodoras. O ponto de fusão do *p,p'*-DDT é 109°C, com pressão de vapor $2,53 \times 10^{-5}$ Pa ($1,9 \times 10^{-7}$ mmHg) a 20 °C. Possui coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) igual a 6,19 (DDT), o que lhe atribui baixa solubilidade em água (na ordem $1 \mu\text{g L}^{-1}$) e alta lipossolubilidade. A mistura técnica do DDT foi amplamente utilizada na agricultura durante as décadas de 50 a 70, tendo posteriormente grande influência nas campanhas de saúde pública, principalmente nos países tropicais (Larini, 1999).

O DDD foi comercializado como pesticida com o nome de Rothane[®] ou TDE. O ponto de fusão varia entre 109 a 110°C. O produto técnico apresenta-se como um sólido amorfo, sendo constituído de uma mistura de isômeros e outros compostos correlatos, predominando, com mais de 90%, o isômero *p,p'*-DDD. Apesar de ter sido comercializado como pesticida, poucos trabalhos reportam a sua aplicação (Pinkney & McGowan, 2006).

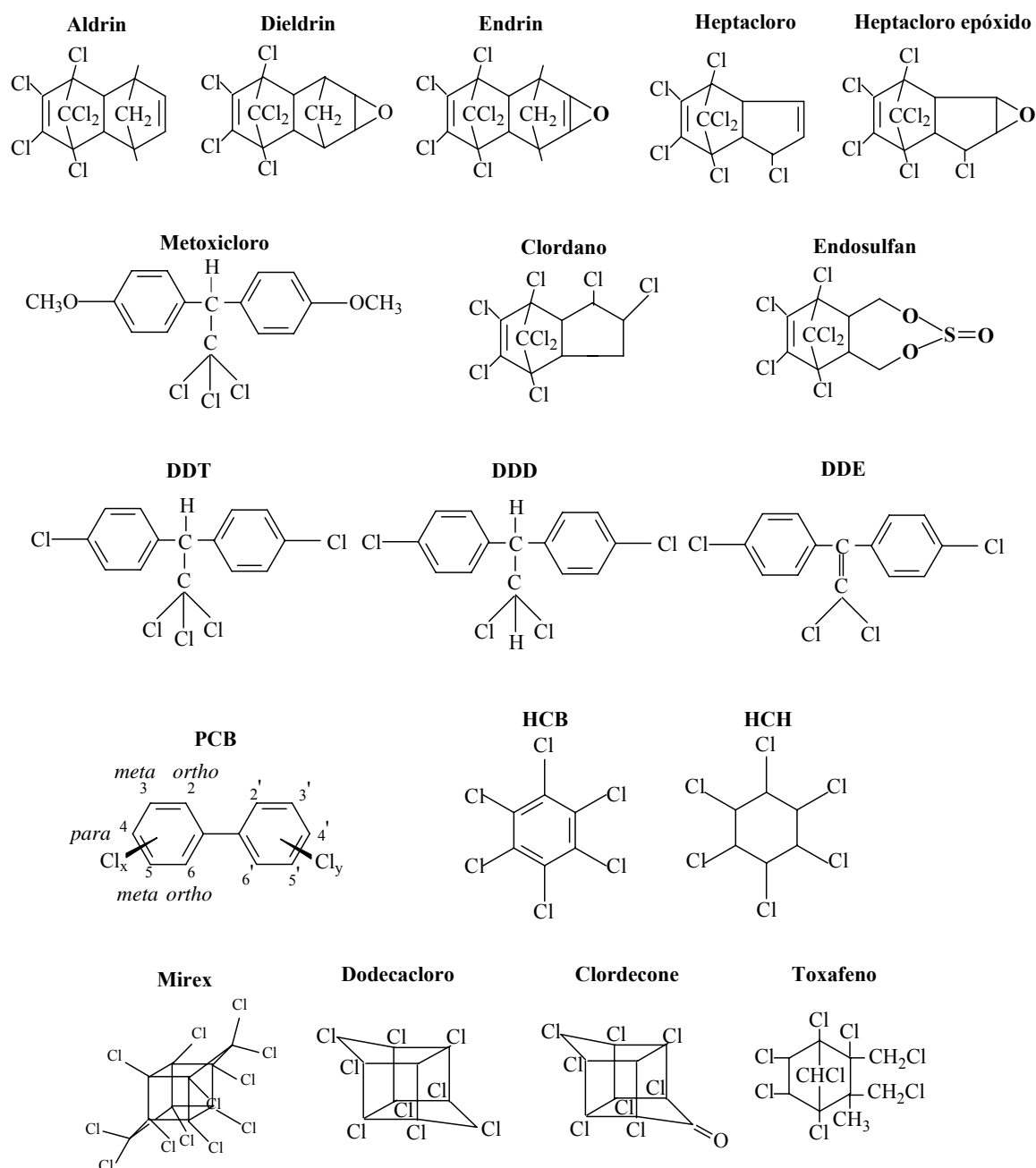


Figura 1 – Estruturas moleculares de alguns compostos organoclorados

O metoxicloro (2,2-bis(p-metoxifenil)1,1,1-tricloroetano) possui uma estrutura semelhante ao DDT, tendo os cloros da posição *para*- substituídos por grupos metoxi (Figura 1). O produto puro é um sólido cristalino incolor com ponto de fusão de 80°C. O produto técnico, por sua vez, é um sólido de cor cinza em forma de escamas que contém cerca de 88% do isômero *p,p'*-metoxicloro e pequenas proporções do isômero *o,o'*-metoxicloro, além de diversas impurezas de fabricação. É praticamente insolúvel em água, pouco solúvel em álcoois e possui grande solubilidade na maioria dos solventes orgânicos. Por apresentar relativamente baixa toxicidade aguda e uma

pequena meia-vida biológica, foi fabricado com intuito de substituir o DDT. Além disso, apresenta baixa absorção pelo trato gastrointestinal (cerca de 5% apenas) (Reuber, 1980). Porém, o metoxicloro acabou sendo rapidamente substituído devido à menor toxicidade do Etilan[®] para mamíferos (Larini, 1999). A fabricação do Etilan[®] (perthane), que é uma modificação do DDT através da substituição dos cloros das fenilas por radicais etila conferindo a este composto menor persistência no meio, propiciou uma redução expressiva da toxicidade (DL₅₀ em torno de 8000 a 9000 mg kg⁻¹ em ratos).

O hexaclorociclohexano (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, HCH, Figura 1) é um praguicida que pode ser usado como mistura técnica ou lindane (isômero γ -HCH). A mistura técnica é um sólido amorfo de coloração que varia do branco ao pardo, com cheiro bastante característico, decompondo-se em meio alcalino. É constituído de diversos isômeros, sendo os principais o alfa- (55-70%), o beta- (5-14%), o gama- (10-12%), o delta- (6-8%) e o epsilon-HCH (3-4%), que possuem uma pressão de vapor a 20 °C de $2,5 \times 10^{-5}$ (alfa-), $2,8 \times 10^{-7}$ (beta-), $9,4 \times 10^{-6}$ (gama-) e $1,7 \times 10^{-5}$ (delta-HCH) (Sahsuvar *et al.*, 2003). O lindane é um sólido cristalino de cor branca, cujo ponto de fusão é 112,5°C, tendo 99% ou mais de pureza e altamente persistente no meio ambiente. O lindane foi utilizado como inseticida, sendo apresentado em formulações comerciais como concentrado emulsionável, pó seco ou grânulos, com diversos nomes de registros (Aficide[®], Agrocide[®], Agronexit[®], Ameisenmittel[®], Aparasin[®], Aplidal[®], Arbitex[®], BBX[®], Bexol[®], Celanex[®], Chloran[®], Exagama[®], Forlin[®], Gamacid[®], Gamaphex[®], Gamalin[®], Gamahexa[®], Gexane[®], Hexton[®], Lendine[®], Lentox[®], Lindagam[®], Omnitox[®], Silvanol[®], Viton[®], dentre outros) (Larini, 1999).

O aldrin (1,2,3,5,10,10,hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro1,4-endo-exo-5,8-dimetano-naftaleno, (Figura 1) é um composto sólido cristalino com pressão de vapor igual a 1×10^{-5} kPa ($7,5 \times 10^{-5}$ mmHg) a 20°C, e log K_{ow} igual a 6,5. O produto técnico foi comercializado com o nome de Aldrex[®], Toxadrin[®] ou HHDN[®], sendo uma substância de coloração parda constituída de 95% do composto puro e 5% de outros compostos. É praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, estável em meio alcalino e também em meio ácido (pH > 3), sendo altamente persistente no meio ambiente. O aldrin foi extensivamente utilizado como inseticida, especialmente como formicida, em formulações do tipo pó concentrado, concentrado emulsionável (24 a 48%) e em mistura fertilizante (Larini, 1999).

O dieldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno) recebeu o nome comercial de HEOD[®], Dioldrex[®] e Octalox[®] (Figura 1). O produto técnico, no estado sólido, é levemente escuro, apresentando cerca de 85% do composto puro e 15% de outros produtos clorados. É estável em meio alcalino e ácido fraco, decompondo-se lentamente sob ação de luz. É praticamente insolúvel em água, muito pouco solúvel em óleos minerais, hidrocarbonetos alifáticos e álcoois, moderadamente solúvel em acetona e muito solúvel em solventes aromáticos e halogenados (Ulberth, 2000; Larini, 1999).

O endrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epóxi-1,4,4^a,5,6,7,8,8a-octaidro-1,4-endo-endo-5,8-dimetanonaftaleno, (Figura 1) recebeu o nome comercial Endrex[®] ou Hexadrin[®]. É um estéreo-isômero do dieldrin, apresentando uma conformação tipo endo-endo em relação à ponte endometilênica, ao contrário do dieldrin que apresenta uma conformação tipo endo-exo. O composto puro possui pressão de vapor igual a $2,6 \times 10^{-8}$ kPa (2×10^{-7} mmHg) a 25°C e log K_{ow} igual a 5,63. O produto de grau técnico é de cor parda e apresenta cerca de 85% do composto ativo. É praticamente insolúvel em água, moderadamente solúvel em acetona, benzeno e xileno. O endrin foi utilizado como inseticida nas culturas de algodão e cereais e no combate ao gafanhoto e ratos silvestres em pomares (Ulberth, 2000; Larini, 1999).

O clordano (1,2,4,5,6,7,8,8a-octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexaidro-4,7-metano-1H-indeno) recebeu o nome comercial Octacloro[®], Chloridan[®], Chlortox[®], Toxichlor[®], Aspon[®], Belt[®], Topichlor[®], Topiclor[®], Sydane[®], Termex[®], Synclor[®], dentre outros (Figura 1). O produto técnico apresenta-se sob a forma de um líquido escuro de aspecto xaroposo, sendo uma mistura complexa de compostos clorados derivados do tetraidro-4,7-metano-indeno, do tetraidro-4,7-metanoindano e outros hidrocarbonetos com dez átomos de carbono, constituindo 85,4% da mistura técnica. O restante (14,6%) está representado por outros hidrocarbonetos clorados com cinco a nove átomos de carbono. Na mistura técnica há presença de isômeros cis- (17,5 %) e trans-clordane (13 %). A pressão de vapor é de 1×10^{-6} Kpa (coeficiente da Lei de Henry igual a $4,85 \times 10^{-5}$) e log K_{ow} igual a 6. O clordano foi utilizado como inseticida na cultura de arroz, sementes oleaginosas, cana de açúcar e frutas. Em solução oleosa foi usado quase exclusivamente no controle de térmitas. Começou a ser introduzido na agricultura nos EUA em 1945 e posteriormente foi utilizado para outras finalidades, sendo uma delas a proteção de madeira. O consenso do potencial de impacto para a saúde humana e o meio ambiente,

levou a regulações restritivas do seu uso em 1974, sendo que em 1983 seu uso somente foi permitido no controle de térmitas no EUA (Ulberth, 2000; Larini, 1999).

O endosulfan (1,2,3,4,7,7a-hexacloro-biciclo(2,2,1)hepteno-2,5,6,bis(metileno) sulfito) (Figura 1) recebeu o nome comercial de Tiodan[®], Malix[®] e Ciclodan[®]. O produto é uma mistura de dois estéreo-isômeros: o alfa-endosulfan, com configuração exo, e o beta-endosulfan, com configuração endo. O produto técnico contém de 90% a 95% da mistura dos dois isômeros na proporção e 65% alfa e 25% beta. O log de K_{ow} é igual a 5,54 e coeficiente da lei de Henry igual a $4,85 \times 10^{-5}$ (Altschuh *et al.*, 1999). É um sólido cristalino de cor marrom, com odor de dióxido de enxofre. Apresenta ponto de fusão variando entre 70-100°C. É pouco estável à ação dos ácidos e bastante instável à ação dos álcalis. É insolúvel em água e moderadamente solúvel na maioria dos solventes orgânicos. O endosulfan é um inseticida de amplo espectro, tendo sido utilizado no combate a pragas de diversas culturas como o café, chá, algodão e outras oleaginosas, arroz, milho, sorgo, cítricas e hortaliças (Ulberth, 2000).

O heptacloro (3,4,5,6,7,8,8a-heptacloro-3a,4,7,7a-tetraidro-4,7-endometanoindeno) (Figura 1) recebeu os nomes comerciais de Heptagran[®], Ceresol[®], Dinox[®], Arbitex 30TN[®], Basaklor[®], Heptaclorane[®], Heptasol[®], Heptox[®], Rhodiator[®] e Velsicol 104[®]. O heptacloro foi isolado do clordane técnico em 1946. Os dois compostos são obtidos a partir do clordene, pela condensação (reação de Diels-Alder) do hexaclorociclopentadieno com o ciclopentadieno e posterior adição catalítica de cloro (catálise ácida de Lewis). O produto técnico tem aspecto de cera, fundindo-se entre 46 e 74°C. É constituído de cerca de 72% do composto puro e de 28% dos compostos correlatos (20-22% de gama-clordano e 4-8% de gama-nonacloro). Quando puro é um sólido cristalino, com ponto de fusão de 95°C, pressão de vapor de 4×10^{-5} KPa (3×10^{-4} mmHg) a 25°C e log K_{ow} igual a 5,44. É praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. O heptacloro foi usado quase que exclusivamente como formicida. Em alguns países foi usado unicamente no controle de térmitas no tratamento de madeiras. É altamente persistente no meio ambiente sendo, entretanto, facilmente oxidado a heptacloro epóxido (Figura 1), que é um sólido com ponto de fusão de 160-162°C, praticamente insolúvel em água ($0,35 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C) e solúvel em solventes orgânicos. O heptacloro é metabolizado em heptacloro-epóxido em plantas, solos e animais, sendo a forma mais estável na biota (Singh *et al.*, 2007).

O clordecone (1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-decacloro-octaidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobutanol[c,d]pentaleno-2-ona) (Figura 1) é pouco solúvel em água e acetona e

solúvel em benzeno e hexano. O produto técnico no estado sólido contém cerca de 90% do produto puro, tendo sido utilizado como inseticida em hortaliças.

O mirex (1,1a,2,2,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-Dodecachloro-octahydro-1,3,4-metano-1H-ciclobuta[c,d]pentaleno) (Figura 1) recebeu os nomes comerciais de ENT 25,719[®], Hexachlorocyclopentadiene[®], Perchlorodihomocubane[®], Perchloropentacyclodecane[®], GC 1283[®] e Dimer[®], Quando puro é um sólido cristalino de cor branca, inodoro, pressão de vapor de 3×10^{-7} mmHg e ponto de ebulição a 485°C. É insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos como xileno e benzeno. Foi utilizado como formicida, no controle de vespas e como retardante de chamas em plásticos, tinta de papel e eletrodomésticos.

Bifenilas policloradas (PCBs) é o nome genérico dado ao produto resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador, dependendo do número de átomos de cloro ligado ao grupo bifenila (Borja *et al.*, 2005). Os PCBs podem apresentar entre 1 e 10 átomos de cloro (Figura 1), formando até 209 estruturas diferentes denominadas congêneres, sendo que 130 estão presentes nas misturas comerciais. A nomenclatura para os 209 congêneres de PCBs é a adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). A configuração espacial dos PCBs é que determina sua toxicidade, sendo a conformação coplanar (sem cloros na posição 2-orto) considerada a mais tóxica por possuir ação semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), onde se destacam os PCBs 77, 126 e 169 (ditos não-orto coplanares) (Borja *et al.*, 2005; Penteadó & Vaz, 2001). Os PCBs produzidos industrialmente variam de cor e viscosidade conforme o aumento de átomos de cloro. PCBs com menos átomos de cloro (mono-, di-, tri- e tetra-cloro) possuem coloração amarelada e são menos viscosos, já os PCBs com 7 a 10 átomos de cloro possuem coloração escura e viscosidade semelhante ao mel. O ponto de fusão pode variar de 140°C (mais leves) a 200°C (mais pesados) (Borja *et al.*, 2005). A partição entre sedimento/água e atmosfera/água vai depender do coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$ 4,3 a 8,2) (Zhou *et al.*, 2005) e a constante da Lei de Henry (HLC). Bifenilas Policloradas (PCBs) contendo até 5 átomos de cloro são encontrados preferencialmente na fase gasosa, enquanto congêneres contendo mais de 5 átomos de cloro são encontrados no material particulado na atmosfera. Os PCBs presentes no sedimento possuem valor de $\log K_{ow} > 4$, porém a presença no sedimento está ligada à carga de material particulado em suspensão, quantidade de matéria orgânica e granulometria do sedimento (Larini, 1999).

1.3 Distribuição Global dos Organoclorados

A distribuição dos organoclorados está diretamente relacionada com a fonte de contaminação e a capacidade de transporte. Os organoclorados de baixo peso molecular e maior pressão de vapor são transportados a longas distâncias, já os de alto peso molecular e maior pressão de vapor tendem a ser transportados a curtas distâncias, permanecendo próximos às fontes de contaminação (Muir *et al.*, 1999).

Um dos principais meios de distribuição dos contaminantes é a movimentação latitudinal na atmosfera. Nas regiões de baixa latitude ocorre a sua volatilização e a entrada nas células de circulação atmosférica onde são transportados até as altas latitudes, ocorrendo a condensação no solo e corpos da água. Isto ocorre devido ao gradiente de temperatura existente entre latitudes. O transporte dos compostos organoclorados através da atmosfera é denominado destilação global, e pode ser responsável pelas altas concentrações de alguns contaminantes encontrados nas regiões temperadas e polares (Simonich & Hites, 1995). A destilação global é regida pelo vapor de pressão correlacionado a temperatura, mais especificamente vinculado com Lei de Henry. Estes efeitos são mais aparentes em compostos organoclorados semi-voláteis, muitos dos quais são utilizados como pesticidas. Alguns destes compostos continuam em uso em alguns países do mundo (ex.: endossulfan), outros foram banidos na maioria dos países desenvolvidos (ex.: DDT e HCH). Os organoclorados de ampla distribuição possuem pressão de vapor variando entre 0,1 a 0,001 Pa em 25 °C, o que possibilita o transporte através das células de circulação global em diferentes zonas latitudinais. Os mais voláteis são mais efetivamente dispersados nas células, como o hexaclorobenzeno (HCB) e o hexaclorociclohexano (HCH), sendo que os menos voláteis tendem a não ser efetivamente transportados para altas latitudes (Simonich & Hites, 1995; Iwata *et al.*, 1994).

Os compostos menos voláteis não são transportados a longas distâncias, pois ao serem lixiviados tendem a se adsorver no material particulado em suspensão (MPS) e, posteriormente, sedimentar. O MPS geralmente faz parte da fração fina (na escala granulométrica, correspondente a silte e argila) e sua abrangência limita-se ao tempo de residência do MPS na coluna da água, que é regido pela hidrodinâmica local. Portanto, os compostos organoclorados encontrados no sedimento geralmente estão vinculados à

bacia de drenagem, salvo em locais onde há descendência de células de circulação atmosférica, onde pode haver deposição da fração atmosférica (Ueno *et al.*, 2003; Tanabe *et al.*, 1994; Iwata *et al.*, 1994).

Segundo Ueno *et al.* (2003), as maiores concentrações encontram-se no hemisfério norte, como reflexo do uso exarcebado por parte dos países desenvolvidos. Estima-se que a produção mundial acumulada de PCBs tenha sido de 1.200.000 toneladas. O ápice da produção ocorreu em 1970 nos EUA com a produção de 50.000 toneladas pela empresa Monsanto[®]. Já o DDT teve sua maior produção em 1963 nos EUA com 81.154 toneladas (D'Amato *et al.*, 2002; Penteadó & Vaz, 2001). Porém, há uma tendência de inversão deste quadro, devido ao banimento dos organoclorados nos países desenvolvidos e o uso contínuo de pesticidas clorados na agricultura e na saúde pública nos países em desenvolvimento, no combate a malária. Esta situação agrava-se devido ao processo de destilação global, no qual os contaminantes são transportados das regiões tropicais de baixa latitude para as regiões temperadas e polares, através das células de circulação atmosférica (Tanabe *et al.*, 1994; Iwata *et al.*, 1994).

1.4 Organoclorados Dissolvidos e Particulados na Coluna D'água

Ao entrarem no ambiente aquático os organoclorados vão se particionar entre os principais compartimentos, ou seja, coluna d'água, sedimento ou atmosfera. A água serve de meio de transporte, onde os compostos organoclorados são lixiviados de sua origem até seu destino, podendo ser a atmosfera, sedimento ou a biota. Em razão do seu caráter hidrofóbico, os organoclorados têm na porção dissolvida da coluna d'água um compartimento de transição, sendo rapidamente particionados para a fração particulada (alto $\log k_{ow}$) ou atmosfera (alto coeficiente da lei de Henry). O coeficiente de partição (octanol/água; K_{ow}) prediz como será a distribuição de um composto entre os compartimentos sedimento e água. Altos valores de K_{ow} implicam em altas concentrações de organoclorados no sedimento, devido ao seu caráter apolar (Chiou *et al.*, 1982). Os organoclorados de menor peso molecular e alta pressão de vapor tendem a se particionar com a atmosfera, sob condições de temperatura e pressão atmosférica ideais, como os HCHs. Para que ocorra o particionamento com a atmosfera os organoclorados devem estar na fração dissolvida, sendo portanto, mais comumente

encontrado em análises de água (Altschuh *et al.*, 1999). As análises na coluna d'água (dissolvido e particulado) servem para estimar a biodisponibilidade dos compostos para organismos filtradores e peixes, que podem absorver através das brânquias por difusão, principal mecanismo da bioconcentração, ou a absorção através do material particulado (via alimentação para filtradores), caracterizando processo de bioacumulação (Mackay & Fraser, 2000; Chiou *et al.*, 1986).

1.5 Organoclorados no Sedimento

Devido à baixa solubilidade em água, os compostos com alto LOG K_{ow} tendem a se adsorver ao material particulado em suspensão e a se depositar junto à fração fina do sedimento (silte e argila). Assim, o destino final dos organoclorados é o sedimento. A condição dos organoclorados no sedimento é controlada pela dinâmica química (pH, ácidos húmicos e fúlvicos, matéria orgânica e a presença ou ausência de outros compostos), física (temperatura e luminosidade) e biológica (bactérias) do sedimento.

O teor de matéria orgânica (MO) apresenta influência na concentração dos organoclorados, ou seja, quanto maior for o teor de MO, maior a tendência no aumento da concentração dos compostos organoclorados, devido à sua afinidade por compostos orgânicos. Alguns compostos orgânicos encontrados no sedimento influenciam a ocorrência de OCs (EX. substâncias húmicas E FÚLVICAS). Ainda não estão totalmente esclarecidas todas as interações existentes entre os organoclorados e materiais húmicos e fúlvicos, porém sabe-se que a presença destes compostos aumenta a capacidade de adsorção dos organoclorados ao sedimento (Carter & Suffet, 1982).

Os processos de adsorção podem ser reversíveis ou irreversíveis, e vão depender das propriedades do sedimento e seus componentes, os quais incluem tipo, tamanho, configuração, estrutura molecular, grupos químicos, solubilidade, polaridade e interação entre as espécies distribuídas no sedimento. O tempo de residência do contaminante no sedimento, bem como o tempo de exposição (“*aging*”), pode ser determinante na irreversibilidade da ligação. A adsorção pode ser puramente física, como as forças de Wan der Waals, ou de natureza química, como interações eletrostáticas. No caso dos organoclorados as interações mais comuns são as de natureza física e com caráter apolar como forças de Wan der Waals, partição hidrofóbica e seqüestrante (“*sequestration*”). As interações químicas geralmente são de caráter irreversível, e ocorrem com os

organoclorados quando há alteração da estrutura química. Da perspectiva toxicológica as ligações irreversíveis levam à redução da biodisponibilidade, redução da toxicidade do composto e redução da capacidade de serem lixiviados e transportados (Gevao *et al.*, 2000).

Além dos processos de adsorção, o sedimento é o local onde ocorre a maioria dos processos de degradação dos organoclorados, que podem ser químicos e microbiológicos. A degradação química ocorre através de reações como fotólise (na zona fótica, parte superficial do sedimento), hidrólise, oxidação e redução (Andreu & Pico, 2004). A degradação biológica pode ocorrer por consumo do contaminante, modificação da estrutura do composto e cometabolismo (Borja *et al.*, 2005; Alexander, 1981). O consumo ocorre quando bactérias competentes utilizam o contaminante como fonte de carbono e energia, resultando na sua redução nos elementos constituintes. Por outro lado, o cometabolismo ocorre devido à natureza xenobiótica dos organoclorados, onde somente um tipo de bactéria não consegue degradar o contaminante, sendo necessário um consórcio de bactérias e a entrada de um segundo composto para as transformações consecutivas até a degradação total (Alexander, 1981). A modificação da estrutura ocorre geralmente por ação enzimática de bactérias que atacam a molécula, porém não conseguem degradá-la totalmente, mas modificam a sua estrutura.

De acordo com Harkenns *et al.* (1993), o principal mecanismo de biodegradação dos organoclorados por via enzimática é a oxidativa, que envolve inicialmente um ataque a 2,3-dioxigenase, seguido de oxidação através de uma segunda dioxigenase e clivagem dos anéis. Guenzi & Beard (1967) descrevem a biodegradação do DDT para DDD através do citocromo oxidase utilizando o ferro (II) na forma reduzida em condições anaeróbicas. Quensen *et al.* (1998) em estudos na Península de Palos Verde, Califórnia, atribui a degradação do metabólito DDE em DDMU por bactérias anaeróbicas por processos redutivos (Figura 2).

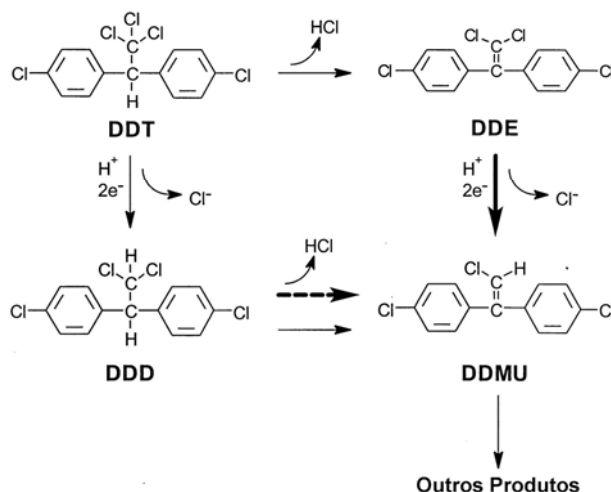


Figura 2 – Passos iniciais da transformação do DDT em seus metabólitos (Quensen *et al.*, 1998).

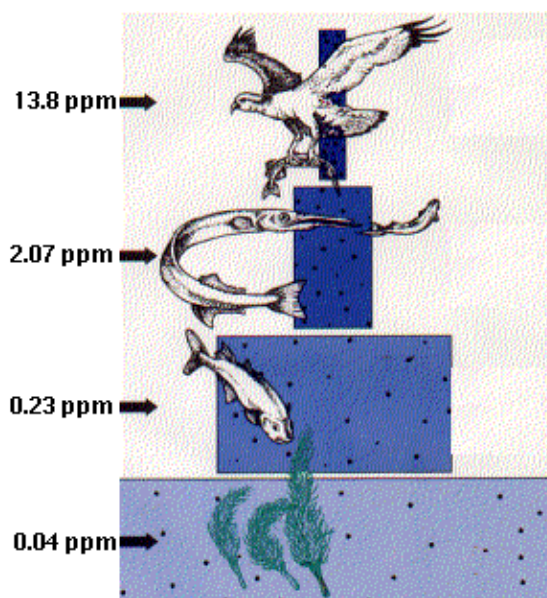
1.6 Organoclorados na Biota

Os organoclorados podem ser absorvidos pelos organismos através da respiração, quando presentes na atmosfera e pelas brânquias quando dissolvidos na água, ou ainda via alimentação, a qual é considerada a principal via de assimilação. Quando os organoclorados foram utilizados na agricultura e agropecuária, a assimilação pelo homem se dava de uma forma mais direta, porém, como está proibida a utilização na maioria dos países, a principal via de contaminação é através da transferência na cadeia trófica, a qual ocorre através dos processos de biomagnificação (Figura 3). Para que ocorra o processo de biomagnificação é necessário que os organismos da base da cadeia trófica tenham capacidade de bioconcentração (a assimilação do meio abiótico para o biótico) e os organismos ao longo da cadeia tenham a capacidade de bioacumularem OCs. Tanto na bioconcentração como na bioacumulação, a taxa de assimilação deve ser superior à taxa de excreção e metabolização. Algumas macrófitas têm a capacidade de reter os organoclorados da água e sedimento, assim como os organismos filtradores assimilam os organoclorados do material particulado em suspensão. LeBlanc (1995) afirma que a maior contribuição para o acúmulo dos organoclorados em organismos de topo de cadeia é a biomagnificação.

Após serem assimilados pelos organismos, os organoclorados vão se particionar mais facilmente na camada lipídica devido ao seu caráter lipofílico, podendo ser encontrados também no fígado, cérebro, rins e músculos numa ordem decrescente de concentração. Animais com alto teor de lipídios tendem a possuir maiores

concentrações do que organismos com baixos teores de lipídios. Muitos estudos com mamíferos marinhos (Kleivane *et al.*, 2004; Kajiwara *et al.*, 2004; Tanabe *et al.*, 1994) são encontrados na literatura pois, além de possuírem espessa camada de gordura (“*blubber*”), muitos são animais de topo de cadeia, apresentando concentrações até 10.000 vezes maior que os de organismos da base da cadeia alimentar (Figura 3).

O processo de depuração dos organoclorados ocorre, na maioria dos organismos (em bactérias e organismos superiores), por meio da metabolização via citocromo P-450 (CYP-450), uma heme proteína contendo ferro, utilizada na oxidação de compostos xenobióticos hidrofóbicos. A mesma situa-se na membrana do retículo endoplasmático, sendo que o meio de atuação ocorre pelo caráter apolar do CYP-450 (Figura 4), o qual atrai os organoclorados. Através de uma enzima citocromo P-450 redutase, ocorre a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , atraindo uma molécula de oxigênio, a qual oxida o contaminante, formando um grupo hidroxil, tornando a molécula mais solúvel em água podendo, assim, ser excretada através da urina.



Fonte: <http://home.comcast.net/~john.kimball1/BiologyPages/D/DDTandTrophicLevels.html>
Figura 3 – Processo de transferência ao longo da cadeia trófica (biomagnificação).

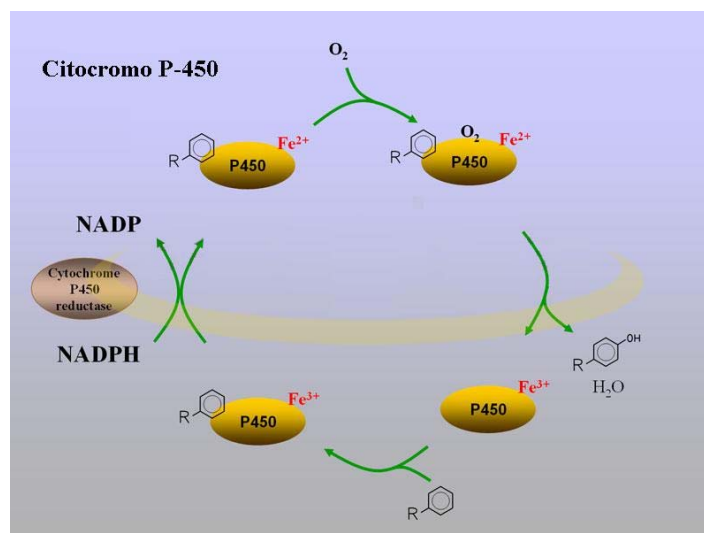


Figura 4 – Mecanismo de atuação do CYP – 450.

2 Área de Estudo

O Complexo Estuarino de Paranaguá (25°16'34"S; 48°17'42"W) é o maior estuário do estado do Paraná e estende-se por aproximadamente 50 km costa adentro. É dividido em duas principais seções: a) seção norte, formada pelas baías Pinheiros e Laranjeiras e b) seção sul, formada pelas baías de Paranaguá e Antonina (Figura 5). A baía de Paranaguá está posicionada na direção oeste, e localizada entre as ilhas do Mel e Teixeira. Acima da ilha Teixeira recebe o nome de baía de Antonina (Netto & Lana, 1997b).

A cidade de Paranaguá é a mais importante da região, com aproximadamente 116.000 habitantes. O sistema de esgoto é deficiente, sendo grande parte lançada no rio Itiberê e Emboguaçu, ou diretamente na baía de Paranaguá. Ao longo de todo complexo estuarino podem ser encontrados bancos de areia e pequenas ilhas. Toda margem do estuário, rios e enseadas de maré são recobertos por manguezais e marismas, formados principalmente por *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana* que compõem a vegetação de mangue. O principal constituinte das marismas é a *Spartina alterniflora*, a qual influencia a característica do sedimento superficial. Na entrada do Complexo Estuarino de Paranaguá, entre as ilhas do Mel e Galheta (canal da Galheta), está a mais importante ligação do estuário com a plataforma continental, sendo constantemente dragada e considerada a principal via de acesso de embarcações com destino ao porto de Paranaguá. Durante a maré alta, parte da água entra através do canal de Sudeste e flui em direção à baía de Laranjeiras e o restante da

água flui em direção à baía de Paranaguá. Na maré baixa, a maior parte da água da baía de Laranjeiras escoia em direção ao mar através do canal de Sueste, mas uma parte da água mistura-se com a água proveniente da baía de Paranaguá e escoia através do canal da Galheta (Netto & Lana, 1997a).

O clima regional é subtropical mesotérmico úmido com alta taxa pluvial durante o verão e moderada no inverno. A média da temperatura no inverno é de 16 °C e 34 °C no verão. A estação de chuva encontra-se no verão, com precipitação média anual de 2248 mm entre os anos de 1975 e 1984. O regime de maré é semi-diurna, sendo as médias das marés de quadratura e sizígia de 1,3 a 1,7 m, respectivamente, na desembocadura da baía de Paranaguá e 2,0 a 2,7 m na baía de Antonina. A média da descarga de água doce é de 41 m³ s⁻¹ no inverno e 182 m³ s⁻¹ no verão, quantificada na área de drenagem acima do porto de Paranaguá (Mantovanelli *et al.*, 2004).

Segundo Lana & Netto (1997a), a região que compreende a baía de Paranaguá e de Antonina pode ser dividida em três setores: a) setor interno (compreende a maior parte da baía de Antonina), b) setor polihalino (compreende o final da baía de Antonina até a porção sudeste da Ilha da Cotinga) e c) setor eusalino de alta energia (compreende a porção sudeste da Ilha da Cotinga a Ilha do Mel). O setor interno é composto de silte e argila, podendo a fração de areia estar ausente, e alto conteúdo de matéria orgânica. Devido ao baixo grau de compactação do sedimento, pode ser classificado como fluído. O sedimento do setor polihalino, o qual apresenta características de transição em direção a seção norte, na área de alta energia da baía, contém variações nas características sedimentológicas, porém geralmente encontra-se alto percentual de areia e baixo conteúdo de matéria orgânica, silte e argila. A compactação também é baixa e há a predominância de areia muito fina com variações, características de zona de transição. O setor eusalino compreende a área de alta energia da ilha da Cotinga a ilha do Mel. O sedimento predominante é composto por uma variação de areia fina, podendo estar ausente a fração de silte e argila em alguns pontos. A matéria orgânica é relativamente baixa e o sedimento é geralmente compactado.

A dinâmica do material particulado em suspensão está intrinsecamente relacionada com processos cíclicos de erosão, ressuspensão e deposição, dirigidas por correntes de maré. Ressuspensão e mistura vertical são evidentes nos ciclos de primavera, embora advecção preponderante seja na maré de quadratura (Mantovanelli *et al.*, 2004).



Figura 5 – Complexo Estuarino de Paranaguá.

3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo:

- Caracterizar a contaminação por pesticidas clorados e bifenilas policloradas em amostras de sedimento, água e ostra (*Crassostrea rhizophorae*) do Complexo estuarino de Paranaguá (PR);
- Avaliar a biodisponibilidade de pesticidas clorados e PCBs neste sistema aquático, utilizando a ostra como organismo indicador;
- Avaliar o fator de bioacumulação de organoclorados pela biota utilizando a ostra como estudo de caso.

4 Materiais e Métodos

4.1 Pontos de Amostragem

As amostras foram coletadas em maio de 2006. Ao total foram coletados 7 amostras de sedimento, 12 de água (fração dissolvida e particulada) e 7 de *Crassostrea rhizophorae* nos mesmos pontos de coleta de sedimento (Figura 6).

As amostras estavam distribuídas ao longo do canal leste-oeste, onde se encontravam as principais zonas urbanas e turísticas da região (Antonina, Paranaguá e Ilha do Mel) e na região norte (Baía Laranjeiras) onde a atividade antrópica era menos intensa (pontos Controle).

As estações receberam a seguinte denominação: #1 Ponto Zero/Ponta da Graciosa, #2 Bóia 15 vermelha, #3 Bóia 2, #4 Frente Ilha Gererês, #5 Anhaia, #6 Itiberê, #7 Ilha dos Papagaios, #8 Ilha da Cotinga, #9 Benito, #10 Guapicum e #11 Itaqui.

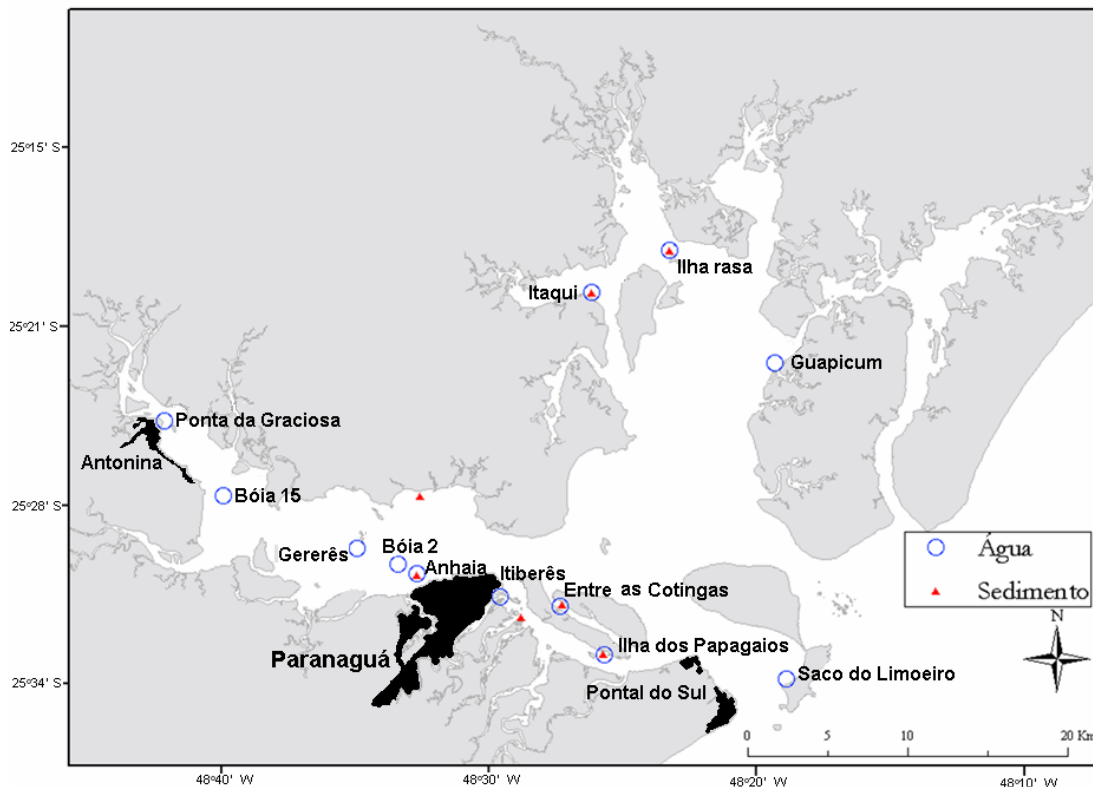


Figura 6 – Distribuição dos pontos de amostragem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR).

4.1.1 Amostragem de Água

As amostras de água subsuperficial (30 cm de profundidade) foram obtidas com o auxílio de um amostrador específico equipado com uma garrafa de vidro previamente limpa de 2,7 L. As amostras foram armazenadas nas próprias garrafas de vidro utilizadas na coleta, sendo posteriormente rotuladas e acondicionadas em uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento (temperatura aproximadamente 5°C) até o momento da análise.

4.1.2 Amostragem de Sedimento

As amostras foram coletadas com draga de aço inoxidável do tipo Van Veen. Aproximadamente 100 g de sedimento da camada superficial (primeiros 2-3 cm) foram retirados com uma colher de aço inox e embalados em potes de alumínio previamente calcinados em mufla a 400°C por 6 horas. Os potes foram identificados e acondicionados em uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento e posteriormente armazenados em freezer (-15°C) até o momento da análise.

4.1.3 Amostragem de Biota

As coletas da ostra *Crassostrea rhizophorae* foram realizadas manualmente com auxílio de uma espátula de aço inoxidável em substratos já existentes no local. Foram coletadas cerca de 50 ostras da região intermareal, representativas da coluna d'água, com aproximadamente 10 cm de comprimento em cada estação de coleta. Logo após a coleta, as partes externas das conchas foram limpas de todo o material estranho fixado na superfície (algas, cracas etc.), sendo lavadas com água do local, acondicionadas em sacos plásticos, rotuladas e transferidas para uma caixa isotérmica com blocos de resfriamento. Após a coleta, foi realizado o processamento das amostras e as partes moles de 25 espécimes foram agrupadas como uma amostra simples em cada estação de amostragem para minimizar a variância natural entre os indivíduos (Gold-Bouchot *et al.*, 1995) e acondicionadas em envelopes de alumínio calcinados, e conservadas em freezer (-15°C) até o momento da análise.

4.2 Metodologia Analítica

4.2.1 Metodologia analítica

O método analítico para praguicidas clorados e bifenilas policloradas (PCBs) em sedimento e biota baseia-se na metodologia descrita por Lana *et al.* (2006), e amostras de água foram analisadas segundo os procedimentos descritos brevemente abaixo. Dos 209 diferentes congêneres de PCB, somente 130 estão presentes nas misturas comerciais (Penteado & Vaz, 2001), sendo que no presente trabalho foram analisados 43 congêneres (Tabela 2) e 24 pesticidas (e seus metabólitos) clorados (Tabela 3).

4.2.2 Limpeza do Material

A limpeza do material visou garantir a exclusão de interferentes que poderiam estar presentes junto à amostra. Como a análise de microcontaminantes orgânicos trabalha na faixa de resíduos (ng.g^{-1}), a presença de qualquer interferente ou fonte de contaminação poderia alterar significativamente os valores das concentrações. O processo de limpeza incluiu lavagem da vidraria ou calcinação do material e adsorventes.

A vidraria foi lavada com uma solução de Extran[®] (Merck) e posteriormente mantida por 12 h em solução de Extran[®] 5% (v/v). Em seguida foi enxaguada com água corrente e mantida por 12 h em solução de ácido nítrico 5% (v/v). Após esse período, foi novamente enxaguada com água corrente, seca em estufa com circulação de ar forçado (35°C) e armazenada. Imediatamente antes de ser usada, a vidraria foi lavada com 3 rinses de acetona e 3 rinses de *n*-hexano.

O Florisil[®] e o sulfato de sódio anidro foram calcinados durante 4 horas a 450°C, garantindo a volatilização de todo material orgânico.

Tabela 2 – Coeficiente angular e R² da curva analítica dos PCBs analisados.

PCB	Nome químico	CAS	Coeficiente angular	R ²
18	2,2',5-Triclorobifenil	37680-65-2	0,432	0,905
15	4,4'-Diclorobifenil	2050-68-2	1,641	0,896
54	2,2',6,6'-Tetraclorobifenil	15968-05-5	4,172	0,980
31	2,4',5-Triclorobifenil	16606-02-3	3,483	0,996
52	2,2',5,5'-Tetraclorobifenil	35693-99-3	4,467	0,999
49	2,2',4,5'-Tetraclorobifenil	41464-40-8	5,339	0,996
44	2,2',3,5'Tetraclorobifenil	41464-39-5	16,271	0,973
121	2,3',4,5',6-Pentaclorobifenil	56558-18-0	15,647	0,999
60	2,3,4,4'- Tetraclorobifenil	33025-41-1	12,136	0,998
101	2,2',4,5,5'- Pentaclorobifenil	37680-73-2	13,807	0,999
86	2,2',3,4,5- Pentaclorobifenil	55312-69-1	11,101	0,997
87	2,2',3,4,5' - Pentaclorobifenil	38380-02-8	24,438	1,000
77	3,3',4,4'- Tetraclorobifenil	32598-13-3	21,355	0,999
151	2,2',3,5,5',6-Hexaclorobifenil	52663-63-5	20,715	0,998
118	2,3',4,4',5- Pentaclorobifenil	31508-00-6	14,441	0,999
143	2,2',3,4,5,6'- Hexaclorobifenil	68194-15-0	24,976	1,000
114	2,3,4,4',5- Pentaclorobifenil	74472-37-0	27,942	0,999
153	2,2',4,4',5,5'- Hexaclorobifenil	35065-27-1	21,785	1,000
105	2,3,3',4,4'- Pentaclorobifenil	32598-14-4	29,996	0,999
141	2,2',3,4,5,5'- Hexaclorobifenil	52712-04-6	26,018	1,000
137	2,2',3,4,4',5- Hexaclorobifenil	38380-05-1	23,160	1,000
138	2,2',3,4,4',5'- Hexaclorobifenil	35065-28-2	23,503	1,000
129	2,2',3,3',4,5- Hexaclorobifenil	55215-18-4	74,404	0,999
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptaclorobifenil	52663-68-0	26,906	0,999
183	2,2',3,4,4',5',6- Heptaclorobifenil	52663-69-1	20,779	0,999
128	2,2',3,3',4,4'- Hexaclorobifenil	38380-07-3	36,165	1,000
185	2,2',3,4,5,5',6- Heptaclorobifenil	52712-05-7	37,195	0,999
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octaclorobifenil	2136-99-4	37,841	1,000
171	2,2',3,3',4,4',6- Heptaclorobifenil	52663-71-5	35,350	0,999
201	2,2',3,3',4',5,5',6- Octaclorobifenil	52663-75-9	31,515	1,000
180	2,2',3,4,4',5,5'- Heptaclorobifenil	35065-29-3	30,943	0,999
191	2,3,3',4,4',5',6- Heptaclorobifenil	74472-50-7	37,088	1,000
169	3,3',4,4',5,5'- Hexaclorobifenil	74472-45-0	33,219	1,000
170	2,2',3,3',4,4',5- Heptaclorobifenil	35065-30-6	45,086	0,998
199	2,2',3,3',4,5,6,6'- Octaclorobifenil	52663-73-7	51,465	1,000
203	2,2',3,4,4',5,5',6- Octaclorobifenil	52663-76-0	31,641	0,999
189	2,3,3',4,4',5,5'- Heptaclorobifenil	39635-31-9	55,545	0,999
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonaclorobifenil	52663-77-1	33,545	1,000
195	2,2',3,3',4,4',5,6- Octaclorobifenil	52663-78-2	25,651	0,999
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- Nonaclorobifenil	40186-72-9	36,876	1,000
194	2,2',3,3',4,4',5,5'- Octaclorobifenil	35694-08-7	29,363	0,999
205	2,3,3',4,4',5,5',6- Octaclorobifenil	74472-53-0	28,836	0,999
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonaclorobifenil	52663-79-3	0,432	0,999

Tabela 3 – Coeficiente angular e R² da curva analítica dos pesticidas clorados analisados.

Pesticida	Nome químico	CAS	Coeficiente Angular	R ²
α-HCH	(1 α,2 α,3 β,4 α,5 β,6 β)-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	319-84-6	17,49	0,993
β-HCH	(1α,2β,3α,4β,5α,6β)-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	319-85-7	4,48	0,987
γ-HCH (lindane)	γ-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	58-89-9	19,31	0,992
δ-HCH	(1 α,2 α,3 α,4 β,5 α,6 β)-1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano	319-86-8	17,52	0,993
Heptacloro	1,4,5,6,7,8,8-Heptacloro-3 α,4,7,7 α - tetrahydro-4,7-endometanoindeno	76-44-8	14,14	0,993
Aldrin	1,2,3,5,10,10,hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro1,4-endo-exo-5,8-dimetano-naftaleno	309-00-2	19,37	0,992
Heptacloro epóxido	2,5-Metano-2H-indeno[1,2-b]oxirene, 2,3,4,5,6,7,7-heptacloro-1a,1b,5,5a,6,6a-hexahidro-, (1a α,1b β,2 α,5 α,5a β,6 β,6a α)	1024-57-3	18,76	0,990
γ-Clordano	(1 α,2 β,3a α,4 β,7 β,7a α)-1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indeno	5103-74-2	20,37	0,990
o,p'-DDE	2,2,o,p'-tetraclorovinilidenobisbenceno	3424-82-6	16,12	0,988
α-Endosulfan I	6,9-Metano-2,4,3-benzodioxatiepín, 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-, 3-óxido, (3 α,5a β,6 α,9 α,9a β)	959-98-8	18,00	0,989
α-Clordano	(1 α,2 α,3a α,4 β,7 β,7a α)-1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indeno	5103-71-9	19,83	0,990
p,p'-DDE	2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno	72-55-9	18,41	0,989
Dieldrin	1,2,3,4,10,10-Hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo,exo-5,8-dimetanonaftaleno	60-57-1	18,23	0,980
o,p'-DDD	1-(o-Chlorofenil)-1-(p-clorofenil)-2,2-dicloroetano	53-19-0	12,01	0,988
β-Endosulfan II	6,9-Metano-2,4,3-benzodioxathiepin, 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-, 3-oxide, (3 α,5a α,6 β,9 β,9 ^a α)	33213-65-9	16,18	0,988
p,p'-DDD	1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano	72-54-8	12,70	0,991
Endrin aldeído	1,2,4-Methenocyclopenta[cd]pentalene-5-carboxaldehyde, 2,2a,3,3,4,7-hexachlorodecahydro-, (1 α,2 β,2a β,4 β,4a β,5 β,6a β,6b β,7S*)	7421-93-4	20,47	0,980
Endrin cetona	2,5,7-Metheno-3H-cyclopenta[a]pentalen-3-one, 3b,4,5,6,6,6a-hexachlorodecahydro-, (2 α,3a β,3b β,4 β,5 β,6a β,7 α,7a β,8R*)	53494-70-5	9,27	0,988
Endosulfan sulfato		1031-07-7	10,15	0,990
p,p'-DDT	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano	50-29-3	12,33	0,990
Endrin	2,7:3,6-Dimetanonafta[2,3-b]oxirana, 3,4,5,6,9,9-hexacloro-1a,2,2a,3,6,6a,7,7a-octahidro-, (1a α,2 β,2a β,3 α,6 α,6a β,7 β,7a α)	72-20-8	5,61	0,987
Metoxicloro	1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4-metoxifenil)etano	72-43-5	5,90	0,985
Mirex	dodecacloropentaciclo[5.2.1.02,6.03,9.05,8]decano	2385-85-5	20,39	0,970

4.2.3 Extração

Sedimento

Em laboratório as amostras foram secas a 40°C em estufa com fluxo contínuo de ar e desagregadas em grau com pistilo de porcelana. Em seguida foram transferidas para um cartucho de vidro (25 g), sendo adicionados 200 µL da mistura de padrões surrogados (PCB 30 e 103). Após um repouso de 12 h, as amostras foram extraídas em Soxhlet com 200 mL de uma mistura *n*-hexano/diclorometano (1:1) por 12 horas.

Após a extração, foi adicionado cobre ativado aos extratos para eliminação do enxofre presente, que poderia interferir nas análises por cromatografia em fase gasosa. Os extratos tratados com cobre foram concentrados a 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e fluxo de N₂.

Biota

As amostras de ostras (5 g) foram maceradas com aproximadamente 10 g de sulfato de sódio anidro. Em seguida foram transferidas para um cartucho de vidro, sendo adicionados 200 µL da mistura de padrões surrogados (PCB 30 e 103). Após um repouso de 12 h, as amostras foram extraídas em Soxhlet com 200 mL de uma mistura *n*-hexano/diclorometano (1:1) por 12 horas. Os lipídios foram determinados gravimetricamente após a extração em Soxhlet. Os extratos obtidos foram concentrados a 1 mL com auxílio de evaporador rotatório e fluxo de N₂.

Água

As amostras de água (incluindo a fração dissolvida e particulada) foram extraídas pelo método de extração em fase sólida (EFS) (Lanças, 2004) utilizando cartuchos de 6 mL contendo 1g de C18 (IST Isolute).

Após uma etapa de condicionamento do C18 com metanol (3 x 3 mL), cada cartucho recebeu 200 µL da mistura de padrões surrogados (PCB 30 e 103). Em seguida, os frascos de 2,7 L contendo as amostras de água foram conectados por um tubo de teflon ao topo dos cartuchos e as amostras lentamente aspiradas através do C18 com aplicação de vácuo. Os cartuchos foram secos e os analitos retidos no C18 foram eluídos com acetato de etila (3 x 3 mL) seguido de *n*-hexano (3 x 3 mL), sendo

posteriormente concentrados a 1 mL em fluxo suave de N₂ e mantidos a 10°C até a determinação por cromatografia em fase gasosa.

4.2.4 Purificação e Fracionamento

Sedimento e Água

A remoção de interferentes (purificação) e o fracionamento dos extratos em F1, contendo os PCBs e alguns pesticidas, e F2, contendo os demais pesticidas, foram feitos por cromatografia líquida de adsorção em coluna de Florisil[®] ativado durante 12 horas a 130°C, utilizando 75 mL de *n*-hexano (F1) e 120 mL de diclorometano em *n*-hexano (1:4) como eluentes. As frações eluídas foram concentradas em evaporador rotatório e sob fluxo de N₂ a 1 mL e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

Biota

Em razão da grande complexidade da matriz biológica das ostras, os extratos foram purificados por cromatografia de adsorção em coluna de gel permeação (GPC) (Bio-Beads[®] S-X3 – Bio Rad). Os lipídios foram eluídos com 80 mL de *n*-hexano/diclorometano (55:45) e, em seguida, os analitos foram eluídos com 120 mL de *n*-hexano/diclorometano (55:45). A fração purificada foi concentrada a 1 mL em evaporador rotatório e fluxo suave de N₂, sendo fracionada em coluna de Florisil[®], conforme descrito no parágrafo anterior. As frações eluídas foram concentradas em evaporador rotatório e sob fluxo de N₂ a 1 mL e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

4.2.5 Análise cromatográfica (GC/DCE)

Sedimento, Biota e Água

As frações F1 e F2 receberam o padrão cromatográfico (TCMX e PCB 209) e foram concentradas sob fluxo de N₂ a 100 µL e analisados em um cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 equipado com amostrador automático e detector de captura de elétrons (DCE) (Figura 7). As condições cromatográficas foram: coluna Elite-5MS (60 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm DF), a programação de temperatura iniciou em 40 °C com aumento a taxa de 20°C min⁻¹ até 160°C, permanecendo constante por 5

min e aumentando até 260°C numa taxa de 2 °C min⁻¹, posteriormente aumentando a taxa para 10°C/min até atingir 290°C onde permanece por 15 min. A temperatura do injetor foi de 280°C e do detector de 300°C. O hélio foi o gás de arrasto (fluxo de 1,5 mL min⁻¹) e N₂ o gás de *make up* (fluxo de 30 mL min⁻¹).



Figura 7 – Cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 equipado com detector de captura de elétrons (GC-DCE).

A quantificação foi feita através da divisão da área do organoclorado analisado pela área do padrão TCMX. O cálculo da concentração dos organoclorados foi feito através da curva analítica, construída com padrão de cada composto com diferentes concentrações (0,0025; 0,005; 0,01; 0,05 e 0,1 µg mL⁻¹) para pesticidas clorados e PCBs (0,0028, 0,0087; 0,019; 0,18 e 0,98 µg mL⁻¹). As Tabelas 2 e 3 apresentam o valor de r² e coeficiente angular da curva analítica para cada composto analisado.

Os limites de detecção dos pesticidas clorados e PCBs foram calculados seguindo a recomendação EPA 40 CFR (7-1-02) Part 136 Appendix B, onde a concentração mais baixa da curva de calibração é diluída e analisada por cromatografia de fase gasosa de modo a encontrar-se uma razão sinal/ruído de 2,5 a 5. Escolhida a concentração, esta foi analisada 7 vezes e o desvio padrão determinado, calculando-se o limite de detecção (LD) por:

$$LD = t_{\text{student}} * s$$

onde:

$$t_{\text{student}} (n=7, \alpha=0,99) = 3,143$$

s = desvio padrão das réplicas

Para os pesticidas clorados e PCBs foi utilizado o menor ponto da curva de calibração como limite de quantificação (LQ), considerando-se a extração de 25 g de sedimento, o valor de LQ é aproximadamente de 0,01 ng.g⁻¹ para os pesticidas clorados e para PCBs. Sendo que para o cálculo foi utilizado o primeiro ponto da curva de calibração, a concentração correspondente para pesticidas clorados foi de 0,0025 µg mL⁻¹ e para os PCBs 0,0028 µg mL⁻¹.

4.2.6 Controle analítico

Para assegurar a qualidade dos resultados foram utilizados brancos analíticos, injeção de padrão surrogado (recuperação) (Tabela 4) e padrão cromatográfico (quantificação) (Tabela 5). O branco analítico acompanha cada bateria de extração (10 amostras e 1 branco analítico), sendo o valor de aceitação 3 vezes o limite de detecção, e deve conter no máximo dois compostos. Os padrões surrogados são utilizados para quantificação das perdas dos compostos durante o processo de análise. As amostras devem conter 80% dos analitos com recuperação entre 40% e 130% (Sericano *et al.*, 1995).

Tabela 4 – Padrão surrogado.

Padrão Interno	Nome químico	CAS	Fórmula	Peso Molecular
PCB 30	2,4,6- Triclorobifenil	35693-92-6	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,55
PCB 103	2,2',4,5',6- Pentaclorobifenil	60145-21-3	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,44

O padrão cromatográfico é utilizado para facilitar a identificação dos compostos limitando e quantificando o desvio temporal na detecção de cada pico de composto, sendo a quantificação final feita com os valores do TCMX.

Tabela 5 – Padrão cromatográfico.

Padrão Cromatográfico	Nome químico	CAS	Fórmula	Peso Molecular
TCMX	2,4,5,6-Tetracloro-m-xileno	877-09-8	C ₈ H ₆ Cl ₄	24,95
PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decaclorobifenil	2051-24-3	C ₁₂ Cl ₁₀	498,66

Visando monitorar a eficiência do método analítico, materiais de referência de peixe (IAEA 406) e sedimento (IAEA 417) foram analisados. Os materiais de referência

foram doados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, Mônaco). Também foram feitas análises com material fortificado, com os padrões de pesticidas clorados e PCBs.

4.3 Carbono Orgânico

Para a análise do carbono orgânico no sedimento, a vidraria utilizada foi lavada e enxaguada em água corrente e, posteriormente, imersa em solução de ácido clorídrico (20% v/v) com água Milli-Q[®] durante dois dias. Posteriormente, foram enxaguadas e imersas por dois dias em água Milli-Q[®] e secas em estufa.

Submostras de sedimento seco (~2 g) foram maceradas, homogeneizadas e secas em estufa por 24 horas a 50°C. Em seguida foram fumegadas por 24 horas em um dessecador contendo ácido clorídrico concentrado para a remoção de carbono inorgânico. Posteriormente, as amostras foram colocadas na estufa a 50°C por 24 horas e armazenadas em um dessecador até a análise no analisador elementar CHNS (Perkin Elmer 2400 Série II) (Figura 9). As amostras foram pesadas em balança analítica (~2,5 mg) e colocadas no aparelho, sendo estas analisadas no modo CHN. Amostras de referência certificadas de acetanilida (71,09% de C) foram analisadas para validação do método.



Figura 8 - Analisador elementar CHN.

O método está baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são

CO₂, H₂O e N₂. A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos (cápsula de estanho, EA 1000, vanádio de prata e tungstênio de prata) e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente, separados através de colunas específicas. A detecção foi feita em função de sua condutividade térmica e convertido, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H e N na amostra.

5 Resultados e Discussão

5.1 Controle de Qualidade Analítico

Os resultados de organoclorados encontrados para os materiais de referência IAEA 406 (peixe) e IAEA 417 (sedimento) analisados estão apresentados nas Tabelas 6, 7, 8 e 9. Alguns valores não se encontram dentro da faixa recomendada, possivelmente pela perda ou degradação dos compostos organoclorados contidos no material de referência devido ao tempo de armazenagem, já que foram fabricados em 2002 e 2000, respectivamente.

Os resultados de recuperação do teste com material fortificado no laboratório variaram de 40 a 105% e 60 a 95%, quando se utilizou como matriz água Milli-Q[®] e sulfato de sódio, respectivamente (Tabela 10).

Tabela 6 – Valores de pesticidas clorados no IAEA 406 (peixe) e encontrados no presente trabalho.

Analito	Concentração (ng.g⁻¹)	95% intervalo de confiança (ng.g⁻¹)	Concentração encontrada (ng.g⁻¹)
α -HCH	0,79	0,23-1,70	0,03
β -HCH	0,75	0,20-2,30	7,56
γ -HCH (lindane)	0,27	0,11-0,80	0,35
Heptacloro	0,32	0,23-0,46	0,04
Aldrin	0,75	0,61-1,20	0,18
Heptacloro epóxido	0,99	0,37-1,60	0,26
γ -Clordano	0,70	0,63-1,00	0,36
<i>o,p'</i> -DDE	0,76	0,48-1,30	0,38
α -Endosulfan I	3,50	0,94-4,70	0,81
α -Clordano	2,80	2,00-4,10	1,95
<i>p,p'</i> -DDE	9,20	6,20-11,0	7,20
Dieldrin	3,50	1,40-7,00	<LQ
<i>o,p'</i> -DDD	0,88	0,43-3,00	<LQ
β -Endosulfan II	1,40	1,00-1,60	0,42
<i>p,p'</i> -DDD	2,80	2,00-3,70	1,44
Endosulfan sulfato	3,60	3,10-5,60	1,10
<i>p,p'</i> -DDT	3,00	1,80-5,60	3,24
Endrin	1,90	0,86-5,10	2,93

Tabela 7 – Valores de PCB no IAEA 406 (peixe) e encontrados no presente trabalho.

Analito (PCBs)	Concentração (ng.g⁻¹)	95% intervalo de confiança (ng.g⁻¹)	Concentração encontrada (ng.g⁻¹)
18	0,38	0,11-0,93	1,66
31	0,29	0,23-0,47	0,55
52	1,30	1,00-2,20	2,51
49	0,41	0,36-0,44	2,33
44	0,46	0,46-0,52	0,63
101	3,10	2,20-3,40	3,61
87	0,82	0,69-1,40	1,54
151	0,67	0,62-0,75	1,02
118	2,50	1,90-3,70	2,00
153	3,70	2,90-6,00	5,12
141	0,41	0,40-0,43	0,53
138	4,00	2,50-6,30	0,20
187	1,10	0,96-1,20	4,87
183	0,32	0,28-0,35	0,50
128	0,80	0,51-1,40	0,68
201	0,12	0,07-0,23	0,07
180	1,20	1,00-1,20	0,04
105	0,71	0,48-0,88	0,40
170	0,54	0,38-0,81	4,87
195	0,04	0,03-1,50	0,43

Tabela 8 – Valores de pesticidas clorados no IAEA 417 (sedimento) e encontrados no presente trabalho.

Analito	Concentração (ng.g⁻¹)	95% intervalo de confiança (ng.g⁻¹)	Concentração encontrada (ng.g⁻¹)
α -HCH	0,28	± 0,19	1,14
β -HCH	2,80	± 2,30	2,05
γ -HCH (lindane)	0,54	± 0,35	0,58
Heptacloro	2,00	± 2,00	2,05
Aldrin	1,60	± 1,10	3,12
Heptacloro epóxido	4,80	± 4,30	1,18
γ -Clordano	1,20	± 0,72	2,87
α -Endosulfan I	14,0	± 19,0	1,82
α -Clordano	1,80	± 1,70	1,34
<i>p,p'</i> -DDE	14,0	± 6,90	5,96
Dieldrin	2,30	± 2,50	0,01
<i>o,p'</i> -DDD	11,0	± 5,00	1,88
β -Endosulfan II	5,10	± 3,70	<LQ
<i>p,p'</i> -DDD	21,0	± 11,0	1,08
Endosulfan sulfato	8,40	± 7,60	0,58
<i>p,p'</i> -DDT	19,0	± 12,0	29,74
Endrin	7,10	± 6,40	0,12

Tabela 9 – Valores de PCB certificados no IAEA 417 (sedimento) e encontrados no presente trabalho.

Analito (PCBs)	Concentração (ng.g⁻¹)	95% intervalo de confiança (ng.g⁻¹)	Concentração encontrada (ng.g⁻¹)
18	3,7	± 2,40	7,91
31	4,1	± 1,50	12,40
52	17	± 7,90	25,81
49	7,8	± 2,90	21,24
44	9,7	± 4,60	12,55
101	42	± 15,0	34,56
87	19	± 6,00	25,77
151	3,9	± 0,18	10,05
118	43	± 18,0	5,96
114	25	± 40,0	3,52
153	39	± 20,0	7,10
105	22	± 4,50	16,49
138	45	± 22,0	22,58
187	8,1	± 3,30	3,55
183	3,4	± 1,40	5,92
128	12	± 4,20	14,59
185	1,6	± 0,98	0,90
201	3,8	± 2,80	2,15
180	16	± 7,40	11,61
170	8,1	± 4,30	10,07
199	1,2	± 0,79	3,15
189	0,41	± 0,23	0,47

Tabela 10 – Recuperação dos padrões surrogados nas amostras de sedimento e ostra.

%	PCB	Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Ilha do Papagaio	Ilha Rasa	Itaqui
Ostra	30	132	41	107	135	110	174	140
	130	84	71	82	81	80	83	77
Sedimento	30	105	110	129	135	151	36	40
	130	80	85	91	62	104	79	93

5.2 Carbono Orgânico Total (COT) e Lipídios

O teor de COT no sedimento e a quantidade de lipídios em ostra são apresentados em percentagem (Tabela 11). Os teores de carbono orgânico variaram entre 0,6% (Itiberê) e 2,3% (Gererês), enquanto que os de lipídeos oscilaram entre 0,9% (Ilha Rasa) e 2,6% (Gererês).

Tabela 11 – Teor de lipídios (%) em ostras e COT (%) em sedimentos coletados no CEP.

Estação	Localização	% de Lipídios	% COT
#1	Gererês	2,6	2,3
#2	Ilha Rasa	0,9	2,2
#3	Anhaia	2,4	2,1
#4	Itiberê	1,5	0,6
#5	Ilha da Cotinga	1,9	2,4
#6	Itaqui	1,6	1,9
#7	Ilha dos Papagaios	2,1	0,9

5.3 Água

5.3.1 Bifenilas Policloradas (PCBs)

Os teores de PCBs encontrados nas amostras de água (fração dissolvida e particulada) da Baía de Paranaguá foram muito baixos. À exceção da #1 (Ponta da Graciosa), os valores estiveram abaixo do limite de quantificação (Tabela 12). Os principais congêneres encontrados nesta amostra foram PCB 18, PCB 44, PCB 183, PCB 31 e PCB 121 com concentrações individuais entre 0,01 (PCB 121) a 0,12 ng.mL⁻¹ (PCB18). Acredita-se que o predomínio dos congêneres de baixa cloração (ex.: triclorobifenis) se deva, provavelmente, à sua maior solubilidade em água (Tanabe, 2002). Além disso, apesar de não terem sido quantificados nas amostras de água, os baixos teores de material em suspensão normalmente encontrados para a região (Kolm *et al.*, 2002) também podem ter contribuído, já que os congêneres de maior cloração

(penta-, hexa-, hepta-, octa- e nona-) estão mais associados ao material particulado (Fu & Wu, 2006).

5.3.2 Pesticidas Clorados

Os teores de pesticidas clorados também foram bastante baixos nas amostras de água da Baía de Paranaguá (Tabela 13). Somente o isômero β -HCH esteve presente em cinco estações (Ilha Papagaio, Saco do Limoeiro, Ilha Rasa, Itaqui e Guapicum) com concentrações de $0,01 \text{ ng.mL}^{-1}$.

Tabela 12 – Concentração de PCBs (ng.mL⁻¹) nas amostras de água.

PCBs	Ponta da Graciosa	Bóia 15	Bóia 2	Ilha dos Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinga	Ilha dos Papagaios	Saco do Limoeiro	Ilha Rasa	Itaqui	Guapicum
18	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
54	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
31	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
44	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
121	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
86	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
151	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
118	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
143	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
153	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
105	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
141	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
137	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
138	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
129	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
187	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
183	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
128	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
185	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
202	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
171	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
201	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
180	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
191	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
170	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
203	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
189	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
208	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
195	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
207	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
194	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
205	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
206	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ 43 PCBs	0,24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 13 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.mL⁻¹) nas amostras de água.

Pesticidas Clorados	Ponta da Graciosa	Bóia 15	Bóia 2	Ilha dos Gererês	Anhaia	Itiberê	Ilha da Cotinha	Ilha dos Papagaios	Saco do Limoeiro	Ilha Rasa	Itaqui	Guapicum
α -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,01	0,01	0,01
γ -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
δ -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>o,p</i> -DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p</i> -DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>o,p</i> -DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p</i> -DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p</i> -DDT	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ -clordane	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α -clordane	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan I	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan II	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan sulfato	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin aldeido	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin cetona	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro Epóxido	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxiclor	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mirex	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

<LQ – abaixo do limite de quantificação

5.4 . Sedimento

5.4.1 PCBs

Os resultados de PCBs para as amostras de sedimento coletadas na Baía de Paranaguá podem ser considerados relativamente baixos, sendo que um grande número dos congêneres analisados esteve abaixo do limite de quantificação (Tabela 14).

Os níveis de PCBs (Σ 43 congêneres) variaram de 1,12 a 8,41 ng.g⁻¹ (peso seco), sendo que os maiores valores estiveram associados às principais drenagens urbanas da região de Paranaguá (Itiberê e Anhaia), diminuindo levemente com a distância desta possível fonte (Tabela 14 e Figura 9). A proximidade das estações com efluentes urbanos e industriais somado à atividade portuária podem ser os responsáveis pelas concentrações encontradas, como foi observado em outros trabalhos (Fu & Wu, 2006; Contreras Lopez, 2003; Tanabe, 1988). As menores concentrações em sedimento foram encontradas nas estações da Baía de Laranjeiras, região considerada Controle por ser relativamente afastada da cidade de Paranaguá e ter baixa atividade antrópica (Figura 9).

No presente trabalho as concentrações de PCBs não apresentaram relação com os teores de carbono orgânico ($r^2 = -0,1$) (Figura 10). A variação da concentração de PCBs, aparentemente esteve mais vinculada à proximidade e ao afastamento das estações com a cidade de Paranaguá do que com as fontes de carbono orgânico, o que sugere ser influenciada por aportes de efluentes (domésticos e industriais) e/ou processos de lixiviação. Segundo Tam & Yao (2002), a proximidade da fonte de contaminação influi na correlação entre os organoclorados e o carbono orgânico total. Outro ponto importante foi destacado Zhou *et al.* (2001), onde quanto maior for a distância entre a fonte de contaminação do local de deposição dos contaminantes melhor será a correlação dos organoclorados com o conteúdo de carbono orgânico total e a fração fina (silte e argila) do sedimento (Zhou *et al.*, 2001).

Tabela 14 – Concentração de PCBs (ng.g⁻¹ de peso seco) nas amostras de sedimento.

PCBs	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui	Σ do congêneres nas estações
18	<LQ	<LQ	2,17	<LQ	0,14	<LQ	0,49	2,80
15	<LQ	1,08	<LQ	0,78	<LQ	<LQ	<LQ	1,86
54	0,82	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	1,01
31	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
52	0,59	0,13	0,03	0,78	0,94	0,45	0,38	3,31
49	1,00	2,07	3,51	<LQ	1,16	0,16	0,18	8,09
44	0,89	0,03	0,34	<LQ	1,98	1,28	<LQ	4,51
121	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
60	<LQ	0,04	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	0,10
101	0,11	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,18
86	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	0,11	<LQ	<LQ	0,17
87	1,07	1,84	0,62	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,53
77	0,06	0,05	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,16
151	0,06	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08
118	0,04	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08
143	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
114	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
153	0,11	0,07	<LQ	0,04	<LQ	0,01	<LQ	0,24
105	<LQ	<LQ	1,19	0,13	0,29	0,14	<LQ	1,75
141	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
137	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11
138	0,04	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21
129	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
187	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
183	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
128	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
185	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08
202	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06
171	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11
201	0,03	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05
180	0,01	0,03	<LQ	0,02	0,02	<LQ	<LQ	0,09
191	0,20	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,22
169	<LQ	<LQ	<LQ	0,14	<LQ	<LQ	<LQ	0,14
170	<LQ	0,04	<LQ	0,07	<LQ	2,43	<LQ	2,54
199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
203	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	0,02
189	<LQ	0,17	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	0,21
208	<LQ	0,18	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,19
195	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
207	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00
194	0,02	0,02	0,06	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,13
205	0,07	0,07	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,18
206	<LQ	0,04	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,14
Σ	5,17	6,53	8,41	2,11	4,64	4,46	1,12	32,43

<LQ – abaixo do limite de quantificação

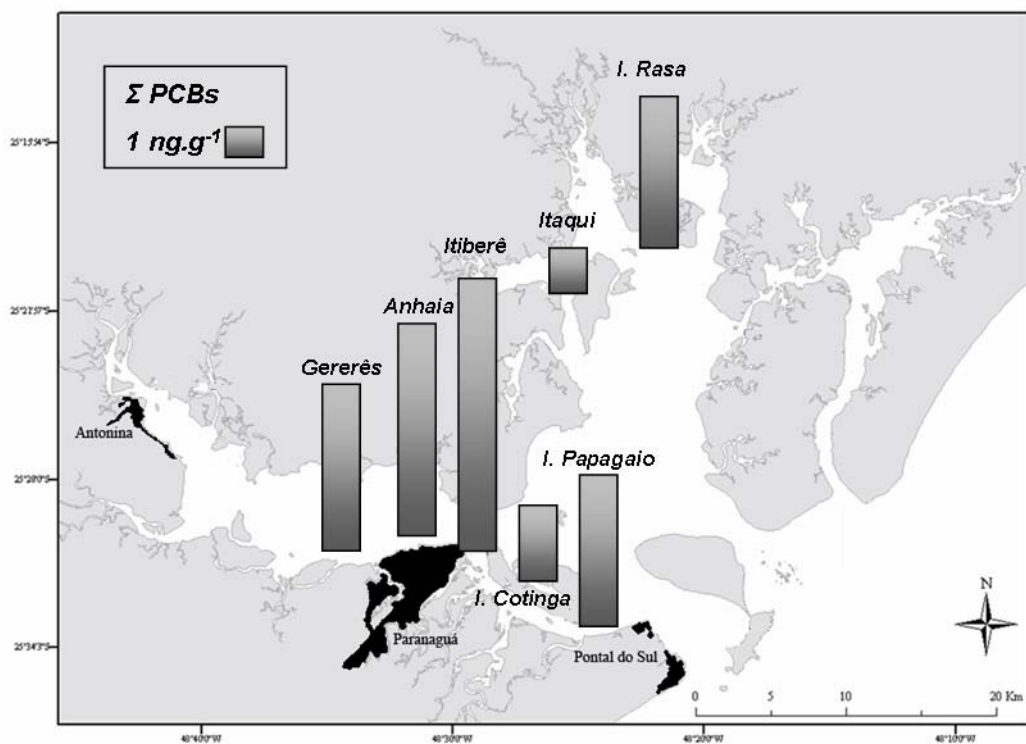


Figura 9 – Somatório de PCBs (ng.g^{-1} peso seco) em sedimento no CEP.

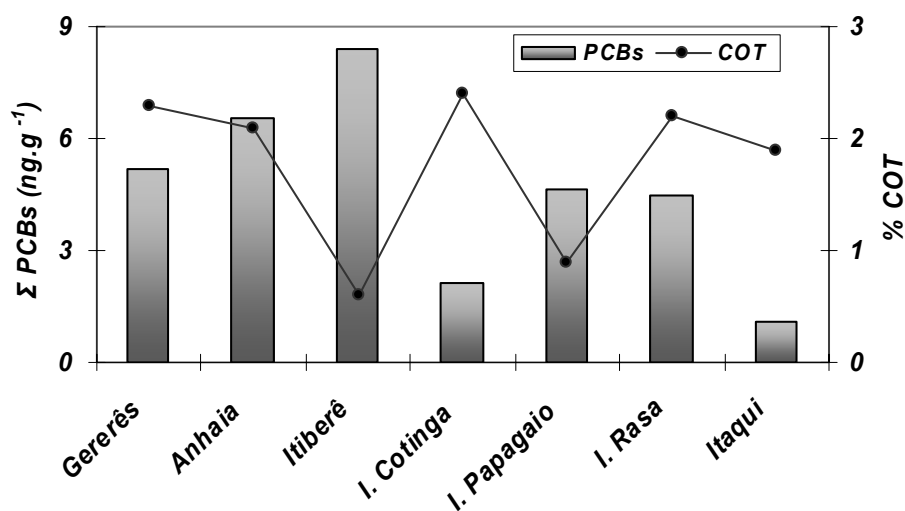


Figura 10 – Variação da concentração de PCBs e teor de carbono orgânico no sedimento do CEP.

Os congêneres que apresentaram as maiores concentrações foram PCB 87, 105, 52, 191, 31, 44 e 153. Segundo Montone *et al.*(2001), a presença dos congêneres individuais PCB 44, 52, 87, 101, 118, 138, 149 e 153 sugere contribuições das misturas técnicas Aroclor 1254 e 1242, utilizadas principalmente em transformadores elétricos (Penteado & Vaz, 2001). Já Draper & Koskdin (1991) reportaram os PCB 87, 110, 118 e 105 como marcadores da mistura técnica Aroclor 1254 e PCB 183, 180

e 170 para Aroclor 1260. O somatório dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260, presentes nas amostras de sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá, representa mais de 50% da concentração em quatro estações (Gererês, Ilha Cotinga, Ilha Papagaio e Ilha Rasa) (Figura 11). O menor percentual encontrado para os marcadores foi verificado na estação Ilha da Cotinga, que apresentou 13% devido à alta concentração do congêner PCB 191, responsável por 58% da concentração total. A análise do somatório dos congêneres presentes em todas as estações e seu grau de cloração permitiu observar a predominância das tri-, tetra- e pentaclorobifenilas (Tabela 15).

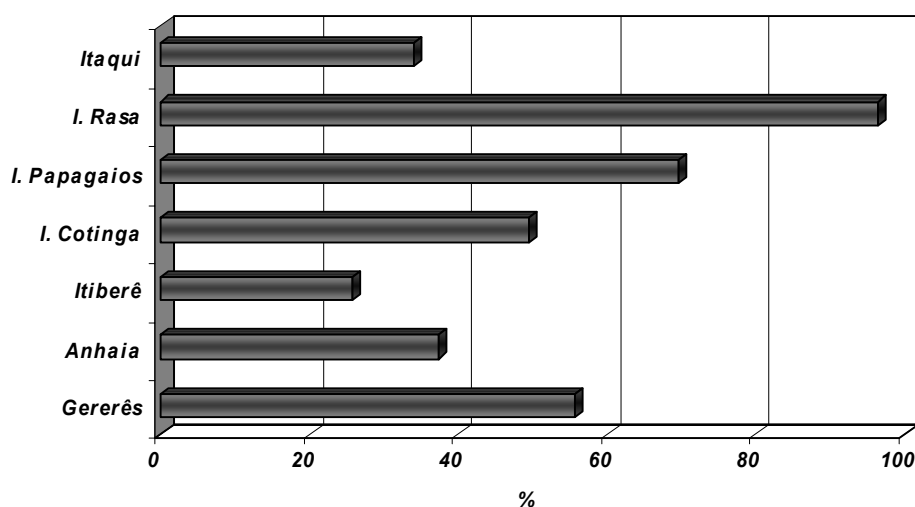


Figura 11 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 no CEP.

Tabela 15 – Grau de cloração (%) das misturas técnicas de Aroclor em amostras de sedimento.

Grau de cloração	Presente estudo	Breivik <i>et al.</i> (2002a)		
		Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260
Mono-	-	14,7	-	-
Di-	7,6	42,1	0,5	0,1
Tri-	23	33,9	0,7	0,3
Tetra-	22	8,1	18,3	0,9
Penta-	28,8	0,8	55,6	9,9
Hexa-	2,1	0,1	22	43,5
Hepta-	14,7	-	2,5	36,1
Octa-	0,7	-	0,4	8,3
Nona-	0,9	-	-	0,9
Deca-	-	-	-	-

A composição das misturas técnicas pode ser expressa quanto ao grau de cloração (Breivik *et al.*, 2002b). O elevado percentual das heptaclorobifenilas é encontrado nas misturas técnicas 1260, 1262 e 1268 (Yamashita *et al.*, 2000). Segundo Penteadó & Vaz (2001), somente os Aroclor 1260 e 1268 foram utilizados no Brasil, sendo que o Aroclor 1268 foi utilizado em plastificantes de borracha em

baixas concentrações, tendo seu uso proibido desde janeiro de 1981. O Aroclor 1260 foi utilizado em transformadores elétricos, sendo que a lei brasileira permitiu que transformadores contendo PCBs continuassem a ser utilizados até a troca do fluido dielétrico, cuja vida útil foi estimada em 40 anos (Breivik *et al.*, 2002a). O alto percentual de heptaclorobifenila nas amostras de sedimento do CEP sugerem que a contaminação por PCBs esteja vinculada a utilização da mistura técnica de Aroclor 1260.

Por outro lado, o baixo percentual de hexaclorobifenilas pode ser atribuído aos processos biodegradativos. Segundo Johnson *et al.* (2000), as principais heptaclorobifenilas da mistura técnica 1254 são os congêneres PCB 138, 149 e 153. A ação de microorganismos através do processo de decloração pode transformar congêneres em até 63% com cloro na posição *orto-* e *meta* (+) (Borja *et al.*, 2005). Analisando os somatórios dos congêneres de todas as amostras de sedimento, observou-se uma baixa concentração do PCB 138 e uma alta concentração do PCB 87. O PCB 138 possui cloros nas posições *para* (-) e *meta* (+), sendo que a saída do cloro na posição *para-* resulta na transformação do congênere PCB 138 em PCB 87.

Analisando as similaridades entre os perfis de congêneres dos Aroclors 1254 e 1242 nos resultados obtidos no presente estudo, foi observado que possivelmente as duas misturas possam estar sendo as principais fontes de contaminação para os sedimentos da Baía de Paranaguá. Comparando os resultados obtidos com as misturas técnicas Aroclor 1254, 1242 e 1260 por meio de uma análise de escalonamento multidimensional (MDS), observou-se que existe uma maior similaridade entre os resultados obtidos no presente estudo e o Aroclor 1242 (similaridade de $\pm 80\%$) (Figura 12), podendo ser um indicativo de predominância no padrão de contaminação. Da mesma forma a similaridade entre os resultados dos sedimentos do CEP e os Aroclor 1254 e 1260 ($> 50\%$, Figura 12) também servem de indicativo.

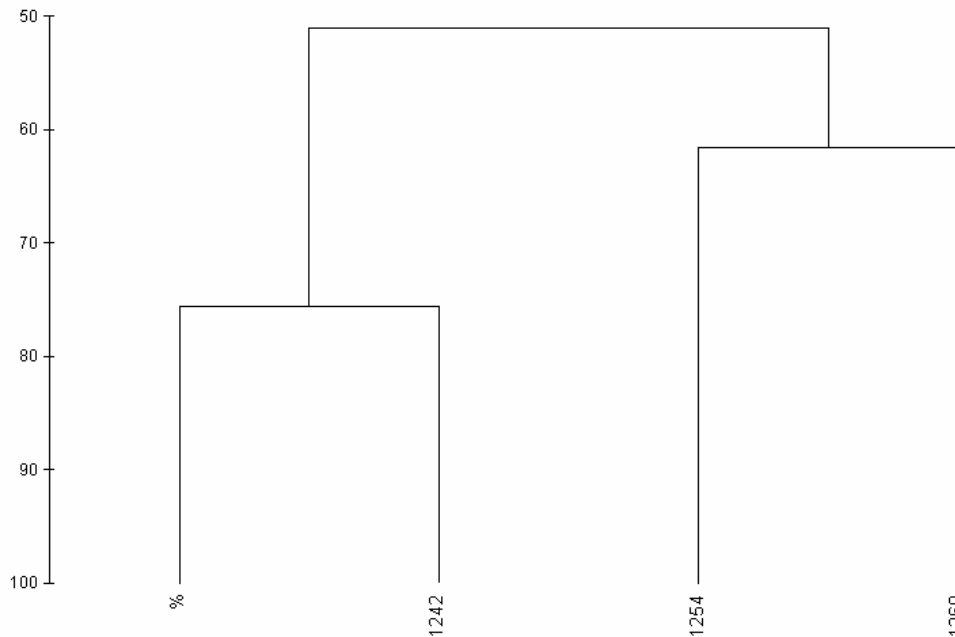


Figura 12 – Cluster montado a partir dos resultados obtidos nas análises de MDS, utilizando o índice de Bray Curtis como fator de similaridade

Dos 209 isômeros e congêneres de PCB existentes, 20 são coplanares devido à ausência de átomos de cloro na posição *orto*- do grupo bifenila. Entre os 20 PCBs coplanares três possuem alta toxicidade (PCB 77, 126 e 169), sendo semelhante em efeito e toxicidade a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) e 2,3,4,7,8-tetraclorodibenzofurano (Tanabe, 1988). Dos três congêneres, dois foram analisados no presente trabalho PCB 77 e 169, sendo que o PCB 169 esteve presente somente na estação Ilha Cotinga, enquanto que o PCB 77 foi encontrado nas estações Itiberê e Anhaia.

5.4.2 Pesticidas Clorados

As concentrações de pesticidas clorados nos sedimentos da Baía de Paranaguá foram expressas em ng.g^{-1} (peso seco) (Tabela 16). As amostras analisadas apresentaram concentrações detectáveis pelo método, sendo que os níveis obedeceram ao seguinte gradiente: DDTs > Drins > HCHs > Clordanes > Endosulfan.

Os níveis de DDTs nos sedimentos não apresentaram correlação com o carbono orgânico ($r^2 = 0,08$), indicando fontes provavelmente distintas destes compostos para o ambiente (Figura 13). Por tratar-se de uma área sem incidência de

doenças tropicais como malária, a utilização do DDT está provavelmente vinculada a áreas rurais e agrárias (D'Amato *et al.*, 2002). Neste caso, quanto maior a distância entre a fonte de contaminação (áreas rurais) e o local de deposição (Complexo Estuarino de Paranaguá), melhor será a distribuição. Por esta razão, acredita-se que os DDTs apresentaram uma menor variação entre as estações de coleta, diferente dos PCBs cujas fontes principais são os centros urbanos e industriais.

Tabela 16 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.g⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.

Pesticida	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui
α -HCH	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β -HCH	0,11	0,62	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ -HCH	0,10	<LQ	0,24	0,06	0,13	0,13	0,17
δ -HCH	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	0,21	0,66	0,69	0,06	0,13	0,13	0,17
<i>o,p'</i> -DDE	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p'</i> -DDE	0,03	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>o,p'</i> -DDD	<LQ	0,18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p'</i> -DDD	0,46	1,17	0,19	0,42	0,23	0,09	0,66
<i>p,p'</i> -DDT	0,14	0,73	<LQ	0,05	0,22	0,03	0,12
Σ	0,65	2,17	0,19	0,47	0,45	0,12	0,78
γ -clordane	0,04	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α -clordane	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor	0,17	<LQ	<LQ	0,06	0,29	<LQ	<LQ
Heptacloro Epóxido	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,67
Σ	0,21	<LQ	<LQ	0,06	0,29	<LQ	0,67
Endosulfan I	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan II	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan Sulfato	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	0,06	0,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldrin	<LQ	0,15	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	0,07
Dieldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin Cetona	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin Aldeído	0,10	0,19	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	0,07	0,27	0,19	0,10	0,07	0,89	0,41
Σ	0,17	0,65	0,19	0,12	0,07	0,89	0,48
Metoxiclor	<LQ	0,02	<LQ	0,25	<LQ	<LQ	<LQ
Mirex	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

<LQ – abaixo do limite de quantificação

*Drins: somatório de aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldeído e endrin cetona

Os níveis de DDTs (somatório do *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE) variaram de 0,12 ng.g⁻¹ (Ilha Rasa) a 2,17 ng.g⁻¹ (Anhaia) (Tabela 16 e Figura 14). Tanto o *p,p'*-DDT (com exceção da estação Itiberê) quanto o *p,p'*-DDD estiveram presentes em todas as amostras, sendo o *p,p'*-DDD predominante. O

somatório de *p,p'*-DDT e *p,p'*-DDD de todas as estações perfizer 93% do total das concentrações. As estações Gererês e Anhaia foram as únicas onde todos os metabólitos de DDT (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *o,p'*-DDE) estiveram presentes (Figura 14).

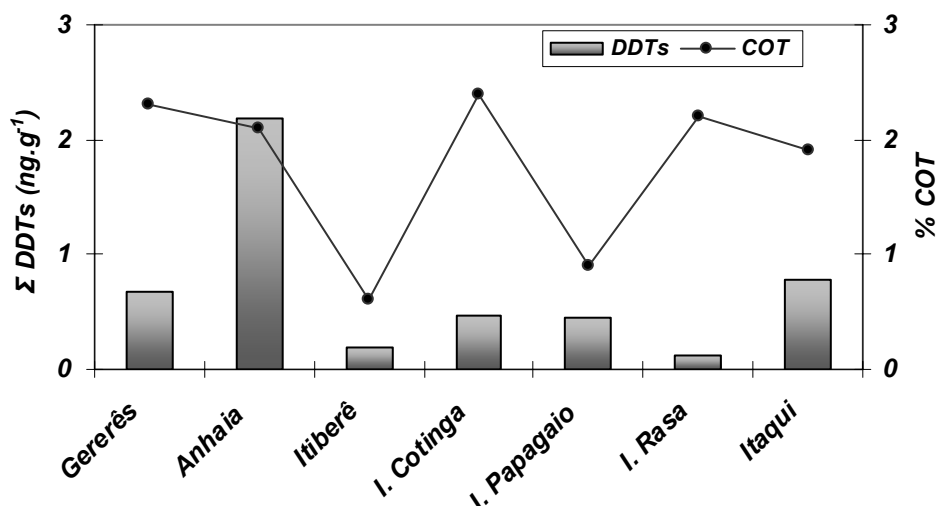


Figura 13 – Variação da concentração de DDT e teor de COT nas amostras de sedimento.

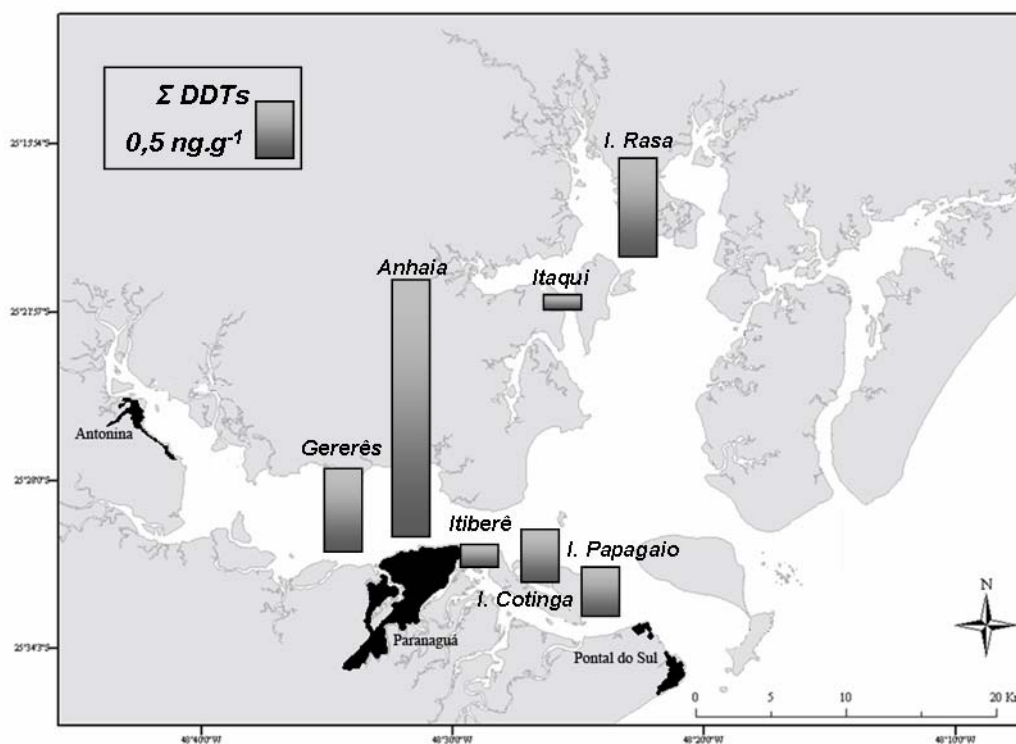


Figura 14 – Concentração de DDTs (ng.g⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.

A predominância do metabólito *p,p'*-DDD pode ser explicada pelos processos de degradação do DDT. Tanto os DDDs quanto os DDEs são metabólicos do DDT,

apesar de estarem presentes em pequenas proporções (< 1%) na mistura técnica. Em condições anaeróbicas ocorre a decloração do DDT. O cloro da posição -1,1,1-tricloroetano é substituído por um átomo de hidrogênio (Figura 15), sendo convertido a DDD. Em condições aeróbicas há a saída do HCl, com conseqüente transformação do DDT em DDE, considerada uma forma estável devido à configuração paralela dos *Spins*, fazendo com que a molécula entre em ressonância (Quensen *et al.*, 1998; Simonich & Hites, 1995) (Figura 15).

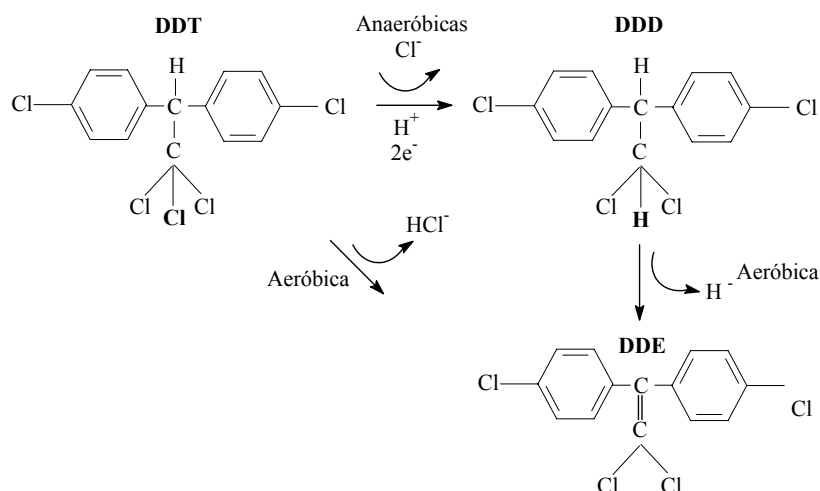


Figura 15 – Processos de degradação do DDT em seus metabólitos DDD e DDE.

A predominância do metabólito *p,p'*-DDD indica um ambiente redutor, porém a presença do metabólito *p,p'*-DDE nas estações Gererês e Anhaia pode ser atribuída à sua localização em regiões de maior dinâmica. Ciclos sazonais de erosão, ressuspensão e deposição do sedimento superficial no Complexo Estuarino de Paraguá podem ser atribuídos à ação de fortes correntes e processos advectivos nas áreas mais expostas, mudando as características do sedimento superficial de anaeróbico para aeróbico (Mantovanelli *et al.*, 2004). A variação sazonal nas características do sedimento pode propiciar a formação do metabólito *p,p'*-DDE.

A ausência do metabólito *p,p'*-DDE nas estações Itiberê, Ilha Cotinga, Ilha Rasa e Itaquí pode ser atribuída provavelmente à sua degradação em DDMU (4,4'-(2,2,2-Tricloroetano-1,1-diyl)bis(clorobenzeno)). Segundo Quensen *et al.* (1998), em condições anaeróbicas há a transformação do DDE em DDMU, enquanto que a degradação do DDD é praticamente insignificante, sendo três ordens de magnitude mais lenta que a transformação do DDE.

A razão entre o DDT e seus metabólitos (DDE/DDT) pode ser utilizada para indicar se a contaminação por DDT é recente ou pretérita (Iwata *et al.*, 1993a). Porém,

alguns cuidados devem ser tomados na utilização dessas relações. Se durante os procedimentos analíticos para obtenção da concentração dos organoclorados foi utilizado qualquer tratamento ácido, possivelmente pode ter havido a transformação do DDT em DDE (Torres *et al.*, 2002; Quensen *et al.*, 1998), conseqüentemente as inferências obtidas da razão DDE /DDT serão equivocadas. Um alto índice da razão pode ainda ser influenciado pelo transporte atmosférico, por causa da maior eficiência de transporte do *p,p'*-DDE comparado com o *p,p'*-DDT (Iwata *et al.*, 1993a). Segundo Pinkney & McGowan (2006), a ausência de DDT e DDE frente às altas concentrações de DDD é possivelmente atribuída a utilização de Rothane[®] ou TDE. Devido à sua propriedade inseticida, o *p,p'*-DDD, foi comercializado na forma pura com o nome comercial Rothane[®] ou TDE (Larini, 1999).

Devido à ausência do metabólito *p,p'*-DDE em quatro estações, o presente trabalho utilizou a razão $((p,p'\text{-DDE} + p,p'\text{-DDD})/p,p'\text{-DDT})$, uma vez que o DDD também representa um metabólito do DDT. A razão variou de 1,1 (estação Ilha Papagaio) a 8 (estação Ilha Cotinga), indicando um aporte antigo de DDT. Em condições analíticas semelhantes, Hermanns (2004) encontrou razões variando de 1,4 a 12,9 na Lagoa dos Patos (RS), concluindo que os aportes para esta região também são antigos.

As concentrações de HCHs (somatório de *alfa*-, *beta*-, *gama*- e *delta*-HCH) variaram de 0,13 ng.g⁻¹ (Ilha Rasa e Ilha Papagaio) a 0,69 ng.g⁻¹ (Itiberê) (Figura 16), sendo o Itiberê a única a apresentar todos os isômeros do HCHs. O γ -HCH (lindane) esteve presente em todas as amostras. O β -HCH esteve presente em somente três estações (Gererês, Anhaia e Itiberê), mais foi o composto que apresentou as maiores concentrações, sendo predominante no somatório de todas as estações (Figura 17). Li & Macdonald (2005) relataram que existe a transformação do α -HCH em lindane durante o transporte atmosférico, sendo que o β -HCH difere quantitativamente em uma ordem de grandeza no processo de transporte atmosférico. Iwata *et al.* (1993b) sugerem que o aumento na razão *alfa*-/gama- poderia ocorrer durante o processo de transporte atmosférico, conseqüentemente baixos valores da razão indicariam a contaminação pela utilização na agricultura, sendo transportado através da bacia de drenagem. Além disso, o isômero β -HCH é mais estável e resistente à degradação por bactérias (Bhattacharya *et al.*, 2003). A ausência do isômero α -HCH e presença em somente três estações do isômero β -HCH pode ser um indicativo de transporte atmosférico. Porém, não há confirmação da hipótese de descendência de célula de

circulação atmosférica na região, a qual é reportada na literatura como principal mecanismo de transporte atmosférico (Tuduri *et al.*, 2006; Li & Macdonald, 2005; Li *et al.*, 2003; Macdonald *et al.*, 2000).

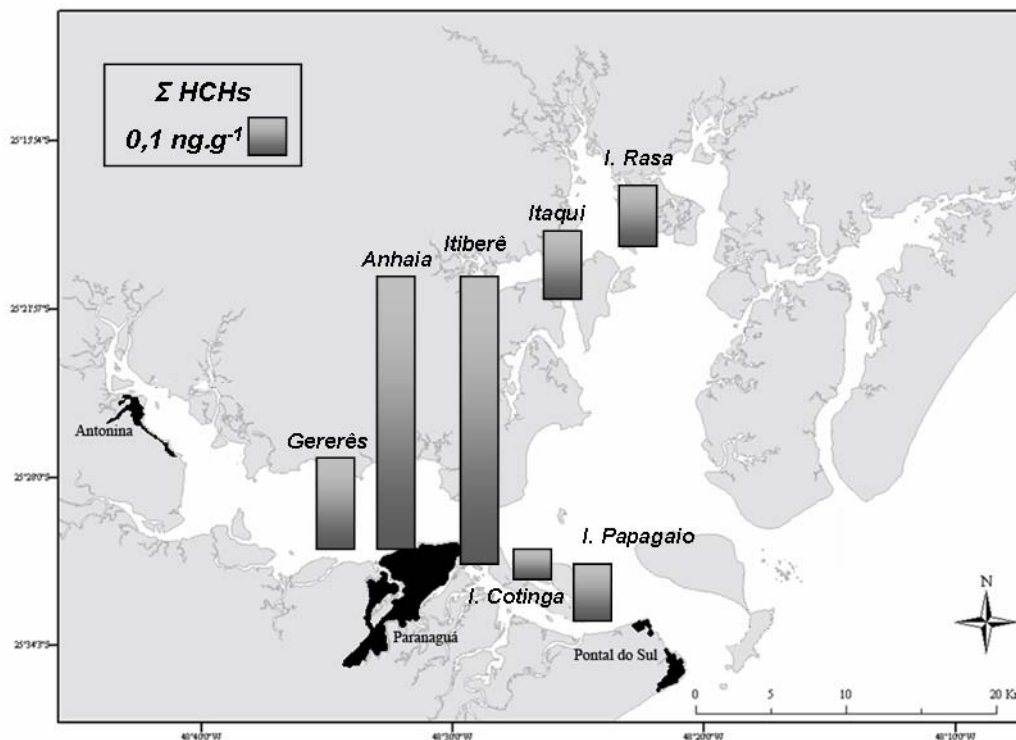


Figura 16 – Concentração do somatório de HCHs (ng.g⁻¹ peso seco) em amostras de sedimento.

A presença dos HCHs no ambiente está relacionado a dois produtos, a mistura técnica constituída de 67-70% de α -HCH, 13% de γ -HCH, 5-6% de β -HCH, 6% de δ -HCH e quantidades traços de ϵ -HCH, λ -HCH e ν -HCH, e o Lindane, constituído por 99% do isômero γ -HCH (Bernard *et al.*, 2005).

Devido às duas possíveis origens de contaminação de HCHs para o meio ambiente, pode-se inferir a via preferencial de contaminação através da razão *alfa/gama*-HCH (Iwata *et al.*, 1993b). Baixos valores da razão (próximos de zero) indicam contaminação por Lindane, enquanto que altos valores (entre 4 e 7) indicam contaminação pela mistura técnica (Iwata *et al.*, 1995). Nas amostras do Complexo Estuarino de Paranaguá somente foi possível calcular a razão entre os isômeros *alfa/gama*- para as estações Anhaia e Itiberê, devido à ausência do isômero *alfa*- nas demais estações. A estação Anhaia apresentou valor alto (2,4) para razão (*alfa/gama*-HCH) e a estação Itiberê baixo (0,02). Em função dos baixos valores de *alfa*-HCH e somente com os valores das razões correspondentes às duas estações é difícil estabelecer a via de contaminação por HCHs.

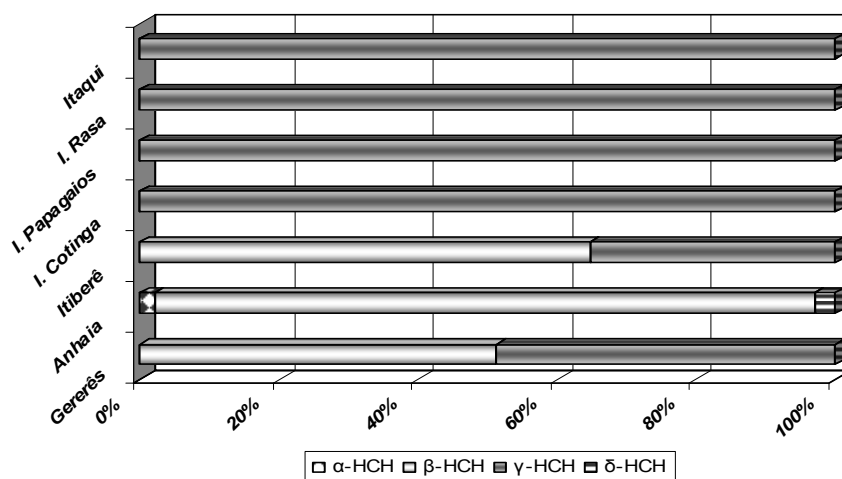


Figura 17 – Comparação entre as concentrações dos compostos de HCH para amostras de sedimento do CEP.

Os ciclopentadienos (α -clordano, γ -clordano, α -endossulfan, γ -endossulfan e endossulfan-sulfato) e o metoxicloro, estiveram presentes esporadicamente e em baixas concentrações nas amostras ($< 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$), não apresentando um padrão de distribuição, sendo que o mirex apresentou valores menores que o limite de quantificação ($< \text{LQ}$) em todas as estações.

Segundo as Nações Unidas (2002), os Drins (aldrin, dieldrin e endrin) foram muito utilizados no Brasil, sendo fabricados pela companhia Shell de 1970 a 1990 em Paulínia (SP). Porém, o presente estudo não encontrou concentrações e distribuição significativas para caracterizar uso ou contaminação, exceção feita ao endrin, que esteve presente em todas as estações com concentrações variando de $0,07 \text{ ng g}^{-1}$ (Ilha Papagaio) a $0,89 \text{ ng g}^{-1}$ (Ilha Rasa) indicando o seu uso na região (Tabela 16). As concentrações das estações Controle (Ilha Rasa e Itaquí) apresentaram valores mais elevados ($0,89$ e $0,41 \text{ ng.g}^{-1}$, respectivamente) quando comparados às demais estações, indicando diferentes fontes de contaminação. O aumento da concentração com a proximidade da cidade de Paranaguá e a sua diminuição com a distância da zona urbana (Figura 18) indica que a drenagem do Rio Anhaia, que está diretamente associada aos efluentes urbanos da cidade de Paranaguá, é uma das principais fontes de contaminação. A contaminação no eixo Norte-Sul (Laranjeiras-Paranaguá) está associada provavelmente à lixiviação de áreas agrícolas situadas na sua bacia de drenagem. A influência de zonas urbanas e agrícolas no padrão de distribuição do endrin pode estar vinculada à sua utilização do endrin como rodenticida em áreas urbanas e inseticida em áreas agrícolas (Ulberth, 2000).

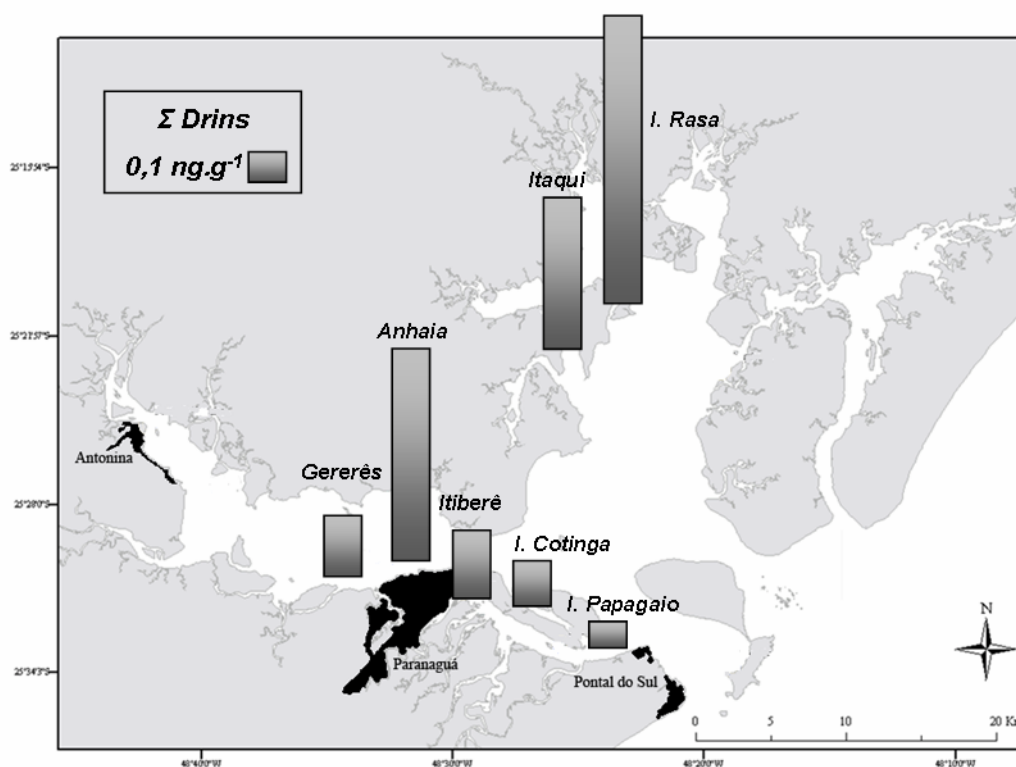


Figura 18 – Concentração do endrin cetona (ng.g^{-1} peso seco) em amostras de sedimento.

As concentrações de clordanes (somatório de *trans*-clordano (γ -) e *cis*-clordano (α)) nos sedimentos da Baía de Paranaguá variaram entre $<LD$ e $0,05 \text{ ng g}^{-1}$ (Anhaia) (Tabela 16). O isômero α -clordane esteve abaixo do limite de detecção do método e o γ -clordane foi encontrado em apenas duas estações (Anhaia e Gererês). O reduzido aporte de clordanes está restrito a drenagem urbana associada ao Rio Anhaia e a região de deposição sedimentar da zona de turbidez máxima localizada na região das Ilhas Gererês (Lana *et al.*, 2006).

Apesar de apresentar um padrão de distribuição semelhante aos HCHs e ao endrin, as concentrações de PCBs de menor cloração predominaram sobre as concentrações de pesticidas clorados, pois ao contrário dos pesticidas clorados, ainda estão em uso em transformadores, capacitores e em outras fontes difusas. Tanto os PCBs, quanto os HCHs e o endrin, apresentaram relação com a proximidade da cidade de Paranaguá possivelmente em função das fontes e de efluentes domésticos e industriais. As elevadas concentrações do endrin no eixo norte-sul (Laranjeiras-Paranaguá), quando comparadas com as concentrações do eixo leste-oeste (Antonina-Paranaguá), sugerem duas fontes distintas de contaminação, ou ainda, que no eixo leste-oeste possa estar havendo a retirada de contaminantes, seja por processos antrópicos como dragagem ou naturais como, por exemplo, correntes de maré.

Os níveis de DDT pareceram não ser provenientes da cidade de Paranaguá, mas sim dos rios adjacentes às estações de coleta, uma vez que o padrão de distribuição observado foi diferente dos demais contaminantes.

5.5 . Biota (*Crassostrea rhizophorae*)

5.5.1 PCBs

As concentrações de PCBs (Σ 43 congêneres) nas amostras de ostra, coletadas na Baía de Paranaguá variaram entre 0,39 (Itaqui) e 7,78 ng.g⁻¹ de peso úmido (Itiberê) (Tabela 17 e Figura 19). Dos 43 congêneres de PCBs estudados, a maioria apresentou concentrações acima de 0,2 ng.g⁻¹ (peso úmido), predominando os congêneres 52, 44, 170, 101, 87, 60, 31 e 153, respectivamente (Figura 20). A predominância, quanto ao grau de cloração, foi atribuída aos tetraclorobifenis totalizando 41%, seguido dos pentaclorobifenis (30,9%), hexaclorobifenis (7,19%), diclorobifenis (6,2%), triclorobifenis (6,1%), octaclorobifenis (4,2%), heptaclorobifenis (2,9%) e nonaclorobifenis (1,3%).

Aparentemente, as ostras tendem a acumular maiores concentrações dos congêneres com alto grau de cloração, possivelmente devido à baixa capacidade de metabolização, quando comparadas aos congêneres de baixa cloração (Sericano *et al.*, 1996). Porém, existem diferenças na capacidade de metabolização de alguns congêneres. Segundo Thompson *et al.* (1999), o congênere PCB-118 é mais facilmente metabolizado do que PCB-153, devido à presença de átomos de hidrogênio vicinais no congênere PCB-118. Em seu estudo na baía de Arcachon, França, Thompson *et al.* (1999) estabeleceram uma razão para observar a taxa de metabolização (PCB-118/PCB-153) e encontraram valores de 0,4. No presente estudo foi encontrada uma razão média semelhante (0,3), indicando a metabolização das pentaclorobifenilas.

Tabela 17 – Concentração de PCBs (ng.g⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.

PCBs	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui
18	0,43	<LQ	<LQ	0,99	<LQ	0,21	<LQ
15	1,53	<LQ	<LQ	1,25	<LQ	1,78	<LQ
54	1,86	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,74	<LQ
31	0,73	<LQ	0,39	<LQ	1,05	<LQ	0,68
52	<LQ	<LQ	0,93	<LQ	2,15	1,71	0,17
49	3,22	<LQ	1,51	2,85	3,83	3,18	4,39
44	0,81	<LQ	<LQ	<LQ	0,19	0,31	0,47
121	0,12	0,71	0,06	<LQ	0,10	0,06	0,04
60	0,05	0,54	<LQ	<LQ	0,13	<LQ	<LQ
101	0,28	1,13	<LQ	<LQ	0,29	0,21	0,13
86	0,09	<LQ	0,04	0,12	0,07	<LQ	<LQ
87	4,05	<LQ	2,06	2,39	4,92	1,81	1,84
77	0,04	0,48	<LQ	0,60	<LQ	<LQ	<LQ
151	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ
118	0,16	0,44	<LQ	0,14	0,08	0,03	0,03
143	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ
114	0,08	0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
153	0,20	<LQ	0,21	1,79	0,31	0,29	0,27
105	0,81	0,15	<LQ	0,19	0,01	<LQ	<LQ
141	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
137	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
138	0,25	0,97	<LQ	0,12	0,16	<LQ	0,06
129	0,03	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	0,04	<LQ
187	<LQ	0,08	<LQ	<LQ	0,02	0,02	0,01
183	0,11	<LQ	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08
128	0,01	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
185	0,03	<LQ	<LQ	0,07	0,03	0,03	0,02
202	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
171	0,05	<LQ	<LQ	0,16	<LQ	<LQ	<LQ
201	<LQ	<LQ	<LQ	0,86	<LQ	<LQ	<LQ
180	0,07	0,05	<LQ	0,18	0,03	<LQ	0,02
191	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
169	<LQ	<LQ	<LQ	0,28	<LQ	<LQ	<LQ
170	0,08	0,04	<LQ	0,30	<LQ	<LQ	0,01
199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
203	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
189	0,01	<LQ	<LQ	0,35	<LQ	<LQ	<LQ
208	<LQ	<LQ	<LQ	0,40	<LQ	<LQ	<LQ
195	0,06	0,05	0,01	0,20	0,04	0,07	0,01
207	<LQ	<LQ	<LQ	0,30	<LQ	0,03	<LQ
194	0,03	0,04	0,04	0,56	0,05	<LQ	0,04
205	0,01	<LQ	<LQ	0,96	0,04	0,01	0,02
206	<LQ	<LQ	<LQ	0,25	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	15,25	4,93	5,30	15,47	13,62	10,61	8,31

<LQ – abaixo do limite de quantificação

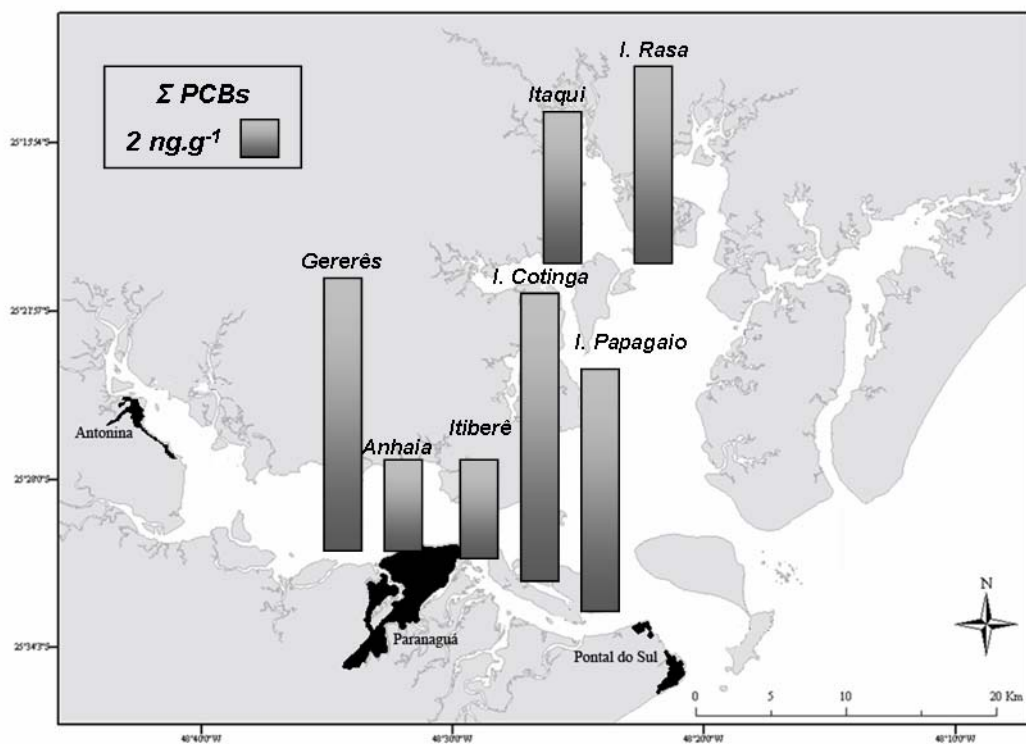


Figura 19 – Concentração de PCBs (ng.g^{-1} peso úmido) nas amostras de ostras.

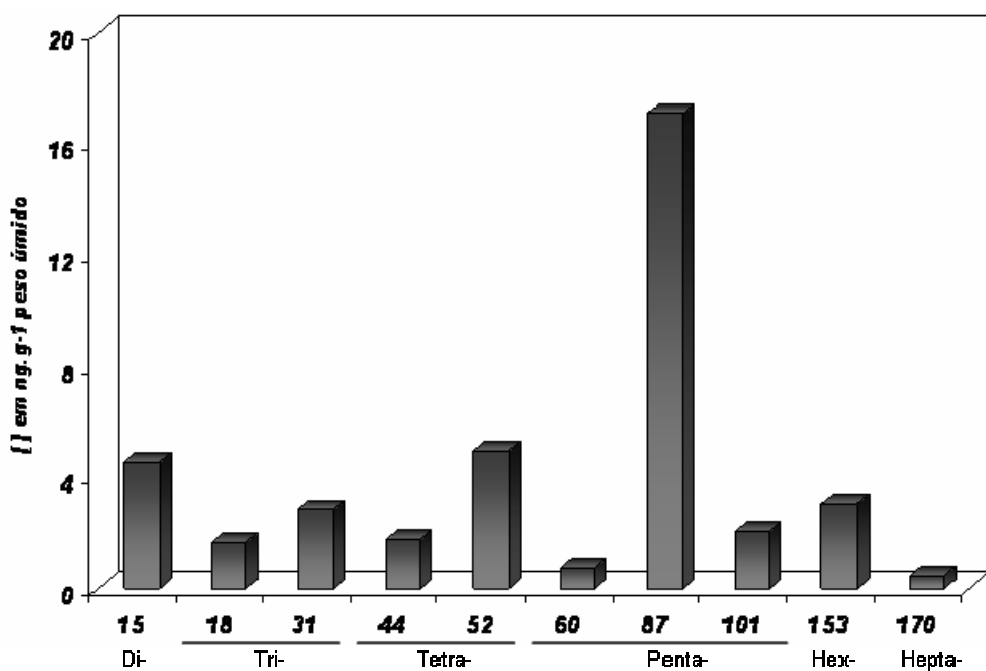


Figura 20 – Distribuição das concentrações médias dos principais congêneres de PCBs nas amostras de ostra (concentrações $> 0,2 \text{ ng.g}^{-1}$).

O congêner coplanar PCB-77 esteve presente em três estações (Anhaia - $0,48 \text{ ng.g}^{-1}$, Gererês - $0,04 \text{ ng.g}^{-1}$ e Ilha Cotinga - $0,6 \text{ ng.g}^{-1}$) e o PCB-169 esteve presente somente na estação Ilha Cotinga ($0,28 \text{ ng.g}^{-1}$ de peso úmido) (Tabela 17).

Analisando as concentrações dos congêneres considerados marcadores das misturas técnicas por Montone (2001) e Draper & Koszdin (1991), é possível fazer a inferência da utilização da mistura técnica Aroclor[®] 1242, 1254 e 1260. O somatório dos congêneres marcadores nas estações I. Papagaio, Itiberê e Anhaia perfizeram mais de 50% da concentração total, sendo que as demais estações encontram-se abaixo desse percentual (Figura 21). A análise do somatório dos congêneres presentes em todas as estações e seu grau de cloração permitiu observar a predominância das tetra- e pentaclorobifenilas (Tabela 18).

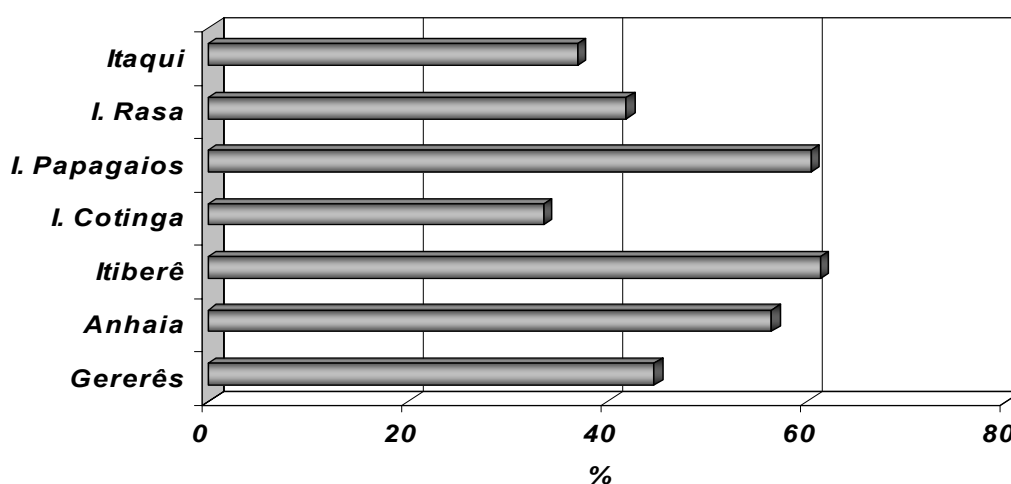


Figura 21 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 em amostras de ostra.

Tabela 18 – Grau de cloração (%) das misturas técnicas de Aroclor nas amostras de ostras.

Grau de cloração	Presente estudo	Breivik <i>et al.</i> , (2002b)		
		Aroclor 1242	Aroclor 1254	Aroclor 1260
Mono-	-	14,7	-	-
Di-	6,20	42,1	0,5	0,1
Tri-	6,10	33,9	0,7	0,3
Tetra-	41,02	8,1	18,3	0,9
Penta-	30,94	0,8	55,6	9,9
Hexa-	7,19	0,1	22	43,5
Hepta-	2,96	-	2,5	36,1
Octa-	4,24	-	0,4	8,3
Nona-	1,33	-	-	0,9
Deca-	-	-	-	-

Comparando os resultados obtidos com as misturas técnicas Aroclor 1254, 1242 e 1260 por meio de uma análise de escalonamento multidimensional (MDS), observou-se que existe uma maior similaridade entre os resultados obtidos no presente estudo e o Aroclor 1254 ($\pm 70\%$) (Figura 22). Porém, deve ser levando em consideração que os congêneres na biota são reflexo de um balanço entre os

congêneres que estão biodisponíveis e a capacidade de metabolização de diferentes congêneres pela espécie em estudo, não refletindo diretamente a origem da contaminação no sedimento.

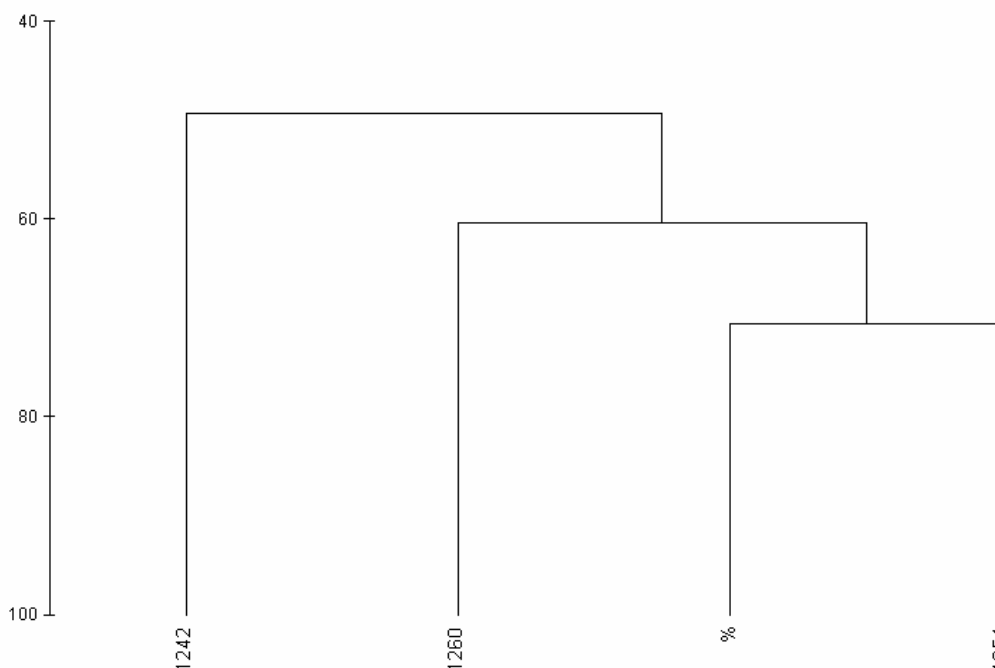


Figura 22 – Cluster montado a partir dos resultados obtidos para biota nas análises de MDS utilizando o índice de Bray Curtis como fator de similaridade.

Os resultados dos PCBs foram também expressos em ng.g^{-1} de peso lipídico, sendo que as concentrações de lipídios em ostras variaram entre 0,86 e 2,57% do peso úmido (Tabela 19). Os resultados indicaram que as ostras coletadas na Baía de Paranaguá podem ser consideradas pouco contaminadas, já que os níveis de PCBs variaram entre 24,3 (Itaqui) e 519 ng.g^{-1} (Itiberê). Segundo o PNUMA (2002), são considerados locais pouco contaminados aqueles que possuem concentrações do somatório de PCBs em ostras entre 200 e 700 ng.g^{-1} de lipídios, moderadamente contaminados com concentrações entre 1.000 e 3.000 ng.g^{-1} de lipídios e contaminados aqueles que possuem concentrações acima de 4.000 ng.g^{-1} de lipídios.

Tabela 19 – Concentração dos congêneres individuais de PCBs (ng.g⁻¹ de lipídios) nas amostras de ostras.

PCB	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui
% lipídio	2,57	2,38	1,50	1,90	2,14	0,86	1,61
18	16,78	<LQ	<LQ	52,29	<LQ	24,27	<LQ
15	59,37	<LQ	<LQ	66,00	<LQ	207,72	<LQ
54	72,33	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	86,33	<LQ
31	28,33	<LQ	26,15	<LQ	49,16	<LQ	42,20
52	<LQ	<LQ	62,04	<LQ	100,49	200,18	10,33
49	124,99	<LQ	100,68	150,30	179,27	371,25	272,36
44	31,31	<LQ	<LQ	<LQ	8,82	36,46	28,86
121	4,71	29,93	4,09	<LQ	4,61	7,58	2,79
60	2,13	22,82	<LQ	<LQ	6,10	<LQ	<LQ
101	10,96	47,71	<LQ	<LQ	13,43	24,02	8,27
86	3,38	<LQ	2,54	6,08	3,47	<LQ	<LQ
87	157,45	<LQ	137,64	126,00	230,56	212,06	113,98
77	1,68	20,03	<LQ	31,37	<LQ	<LQ	<LQ
151	<LQ	<LQ	<LQ	2,52	<LQ	<LQ	<LQ
118	6,17	18,52	<LQ	7,52	3,59	3,20	1,64
143	1,43	<LQ	<LQ	<LQ	1,38	<LQ	<LQ
114	2,99	3,96	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
153	7,77	<LQ	13,71	94,21	14,46	33,98	16,47
105	31,39	6,22	<LQ	9,78	0,66	<LQ	<LQ
141	<LQ	1,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
137	0,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
138	9,62	40,80	<LQ	6,47	7,29	<LQ	3,62
129	1,28	<LQ	<LQ	1,47	<LQ	4,71	<LQ
187	<LQ	3,54	<LQ	<LQ	0,87	1,76	0,92
183	4,44	<LQ	3,36	4,04	4,28	9,34	4,87
128	0,50	5,32	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
185	1,17	<LQ	<LQ	3,43	1,49	3,78	1,35
202	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
171	2,08	<LQ	<LQ	8,56	<LQ	<LQ	<LQ
201	<LQ	<LQ	<LQ	45,03	<LQ	<LQ	<LQ
180	2,68	2,10	<LQ	9,65	1,58	<LQ	1,55
191	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
169	<LQ	<LQ	<LQ	14,80	<LQ	<LQ	<LQ
170	3,04	1,53	<LQ	15,90	<LQ	<LQ	0,81
199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
203	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
189	0,45	<LQ	<LQ	18,61	<LQ	<LQ	<LQ
208	<LQ	<LQ	<LQ	20,95	<LQ	<LQ	<LQ
195	2,46	2,16	0,68	10,53	2,06	8,67	0,78
207	<LQ	<LQ	<LQ	15,94	<LQ	3,58	<LQ
194	1,14	1,49	2,81	29,68	2,44	<LQ	2,53
205	0,50	<LQ	<LQ	50,32	1,85	1,22	1,55
206	<LQ	<LQ	<LQ	13,06	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	592,93	207,27	353,69	814,52	637,86	1240,11	514,87

<LQ – abaixo do limite de quantificação

5.5.2 Pesticidas Clorados

As concentrações de pesticidas clorados nas amostras de ostra foram expressas em ng.g^{-1} (peso úmido) (Tabela 20). As amostras analisadas apresentaram concentrações detectáveis pelo método, sendo que os níveis obedeceram ao seguinte gradiente: DDTs > HCHs > Clordanes > Endosulfans > Drins.

Tabela 20 – Concentração de Pesticidas Clorados (ng.g^{-1} peso úmido) nas amostras de ostras.

Pesticida	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui
α -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
δ -HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>o,p'</i> -DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p'</i> -DDE	1,42	2,87	0,45	0,54	<LQ	0,14	<LQ
<i>o,p'</i> -DDD	0,36	<LQ	0,36	0,51	0,15	<LQ	<LQ
<i>p,p'</i> -DDD	<LQ	<LQ	0,52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>p,p'</i> -DDT	<LQ	0,28	0,06	<LQ	0,08	<LQ	<LQ
Σ	1,78	3,15	1,40	1,05	0,23	0,14	<LQ
γ -clordane	0,09	<LQ	<LQ	0,30	<LQ	<LQ	<LQ
α -clordane	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor	0,28	0,09	0,14	<LQ	0,13	0,09	<LQ
Heptacloro Epóxido	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	0,37	0,09	0,14	0,31	0,13	0,09	<LQ
Endosulfan I	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan II	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan Sulfato	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ
Aldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	0,15	<LQ	<LQ
Endrin	0,21	<LQ	0,09	0,02	<LQ	<LQ	0,09
Endrin Aldeido	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin Cetona	<LQ	<LQ	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	<LQ
Σ	0,21	0,04	0,09	0,24	0,15	<LQ	0,09
Metoxiclor	0,45	<LQ	0,04	0,09	<LQ	<LQ	<LQ
Mirex	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

<LQ – abaixo do limite de quantificação

As concentrações de DDTs variaram de 0,15 (Itiberê) a 1,38 ng.g⁻¹ de peso úmido (Anhaia) (Figura 23). A ordem de predominância entre os metabólitos foi *p,p'*-DDE > *p,p'*-DDD > *o,p'*-DDD > *p,p'*-DDT > *o,p'*-DDE. O *p,p'*-DDD foi predominante na estação Itiberê, enquanto o *p,p'*-DDE foi superior nas estações Gererês, Anhaia, I. Cotinga e I. Rasa. Já o *p,p'*-DDT esteve presente em concentrações entre <LQ e 0,28 ng.g⁻¹ estando abaixo do limite de quantificação em quase todas as estações, com exceção das estações Anhaia, Itiberê e I. Papagaio.

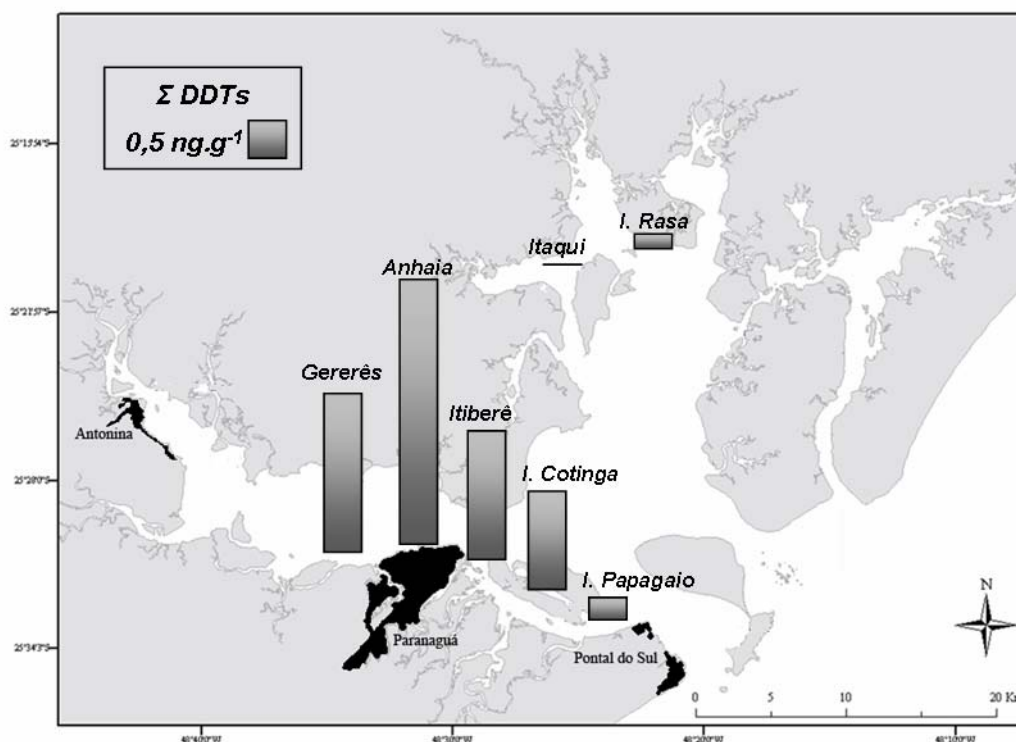


Figura 23 – Concentração de DDTs (ng.g⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.

As concentrações de HCHs encontraram-se abaixo do limite de quantificação (<LQ) em todas as estações. Dados pretéritos reportados por Farrington *et al.* (1995) apresentaram somente a presença do β-HCH (0,32 a 3,52 ng.g⁻¹ peso úmido) e γ-HCH (<LQ a 0,33 ng.g⁻¹ peso úmido).

A distribuição do heptacloro parece estar vinculada à proximidade dos centros urbanos (Figura 24), destacando-se no eixo leste-oeste (Antonina – Pontal do Sul) com concentrações variando de <LQ a 0,28 ng.g⁻¹ de peso úmido e no eixo norte-sul (Ilha Rasa – Pontal do Sul) de <LQ a 0,09 ng.g⁻¹ de peso úmido.

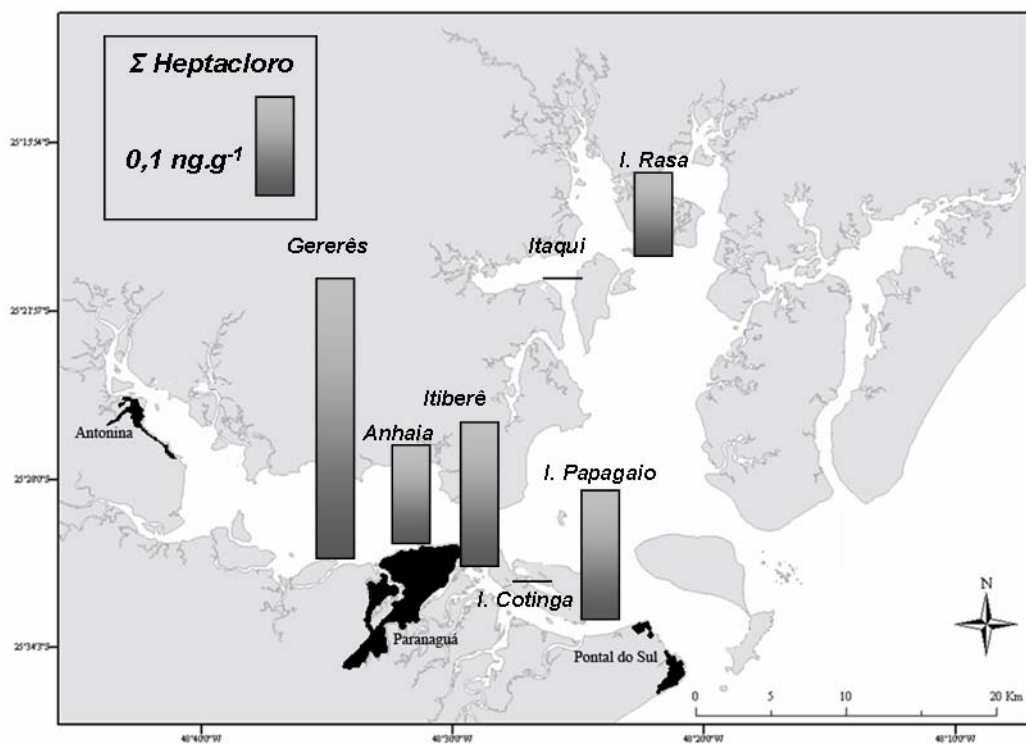


Figura 24 – Concentração de Heptacloro (ng.g⁻¹ peso úmido) nas amostras de ostras.

As concentrações de clordanes (γ - e α -) variaram entre <LQ (Itiberê e Ilha da Cotinga) e 0,05 ng.g⁻¹ de peso úmido (Anhaia), sendo que o isômero γ -clordane foi o predominante em todas as estações (Figura 25). As estações Anhaia e Ilha Papagaio apresentaram os níveis mais elevados, possivelmente devido aos aportes de rios que drenam a zona urbana de Paranaguá.

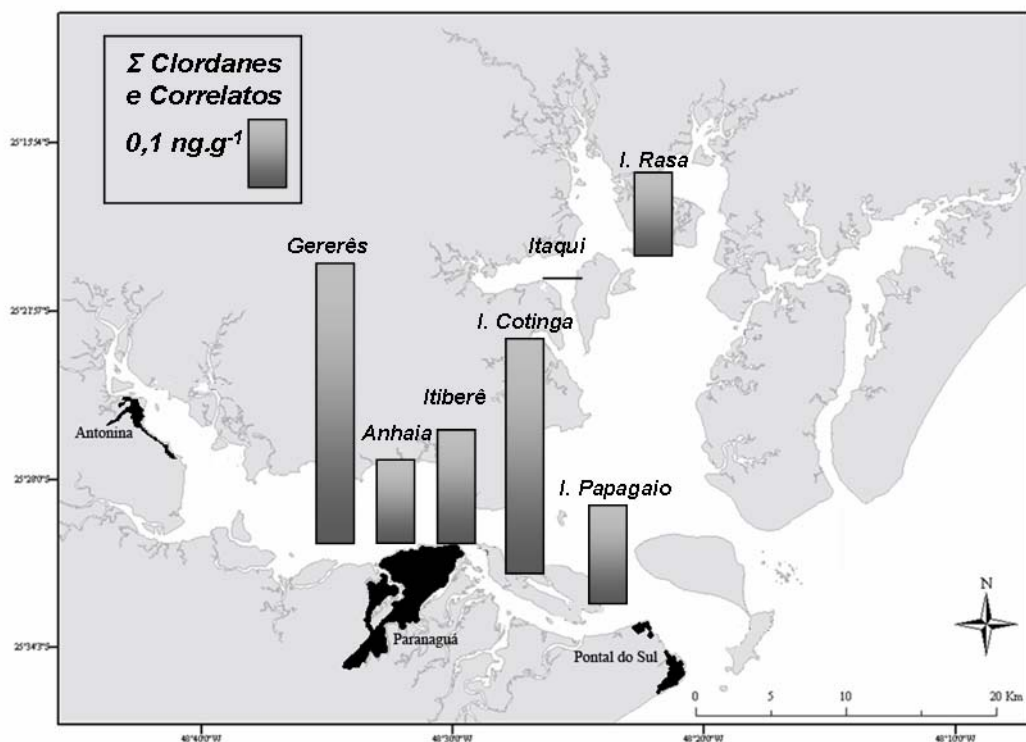


Figura 25 – Concentração de Clordanes ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido) nas amostras de ostras.

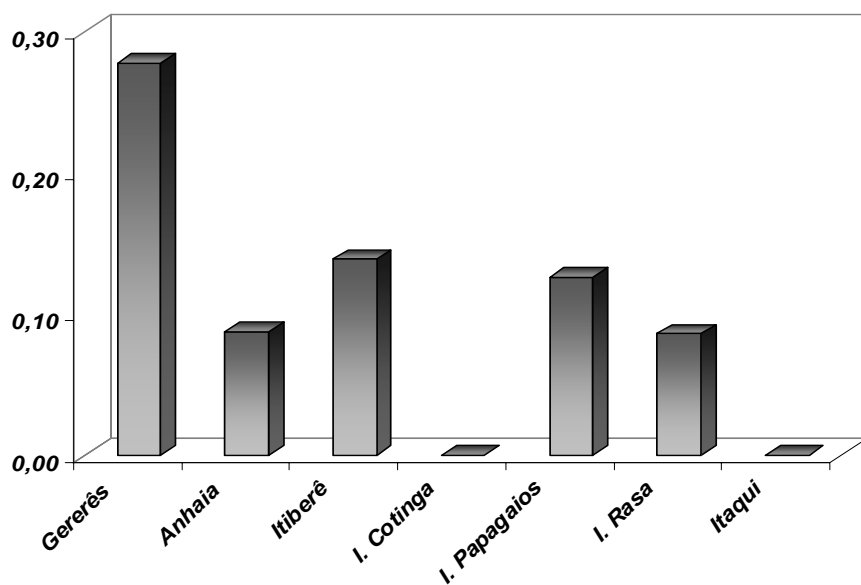


Figura 26 – Concentração de Heptachloro ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ peso úmido) nas amostras de ostras.

Os ciclopentadienos (aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldeído, heptacloro-epóxido, α -endosulfan, γ -endosulfan e endosulfans-sulfato), metoxicloro e mirex apresentaram quase sempre concentrações inferiores ao limite de quantificação (<LQ), indicando a não disponibilidade destes compostos para as ostras coletadas na região (Tabela 20). A exceção seria o endrin encontrado nas amostras de ostras

coletadas no Anhaia que, de certa forma, indicaria possíveis aportes deste praguicida através da drenagem deste rio.

5.6 Água x Sedimento x Ostra

5.6.1 PCBs

Para efeito de comparação, as concentrações das ostras foram convertidas para peso seco (ng.g^{-1} peso seco). A predominância das concentrações do ΣPCB nas matrizes segue a seguinte ordem: Ostra > Sedimento > Água (Figura 27). Apesar do sedimento e ostra serem matrizes distintas, o padrão de distribuição de PCBs é semelhante (Figura 28).

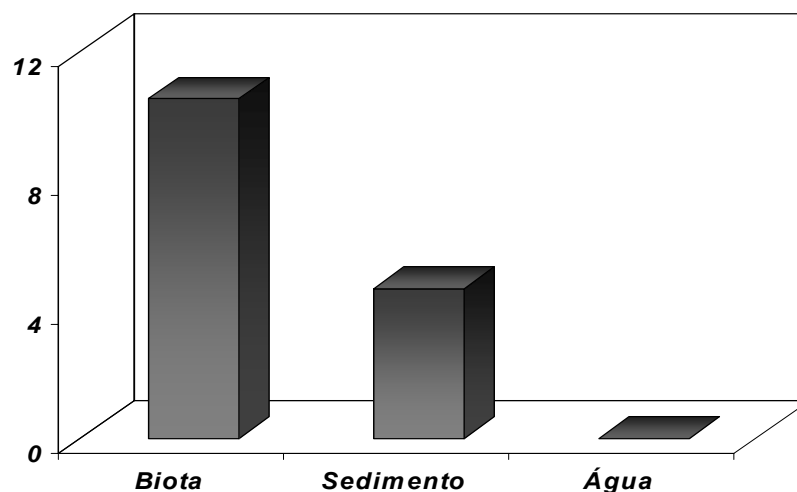


Figura 27 – Valores médios de PCBs nas amostras de água (ng.mL^{-1}), sedimento (ng.g^{-1} peso seco) e ostra (ng.g^{-1} peso seco).

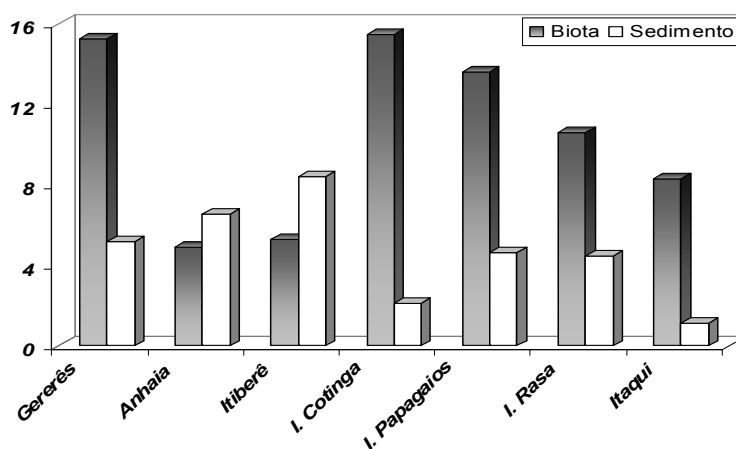


Figura 28 – Concentrações de PCBs nas amostras de sedimento (ng.g^{-1} peso seco) e ostra (ng.g^{-1} peso úmido).

Aparentemente, tanto as concentrações no sedimento, quanto nas ostras sofreram influência do aporte de efluentes domésticos e industriais oriundos da cidade de Paranaguá.

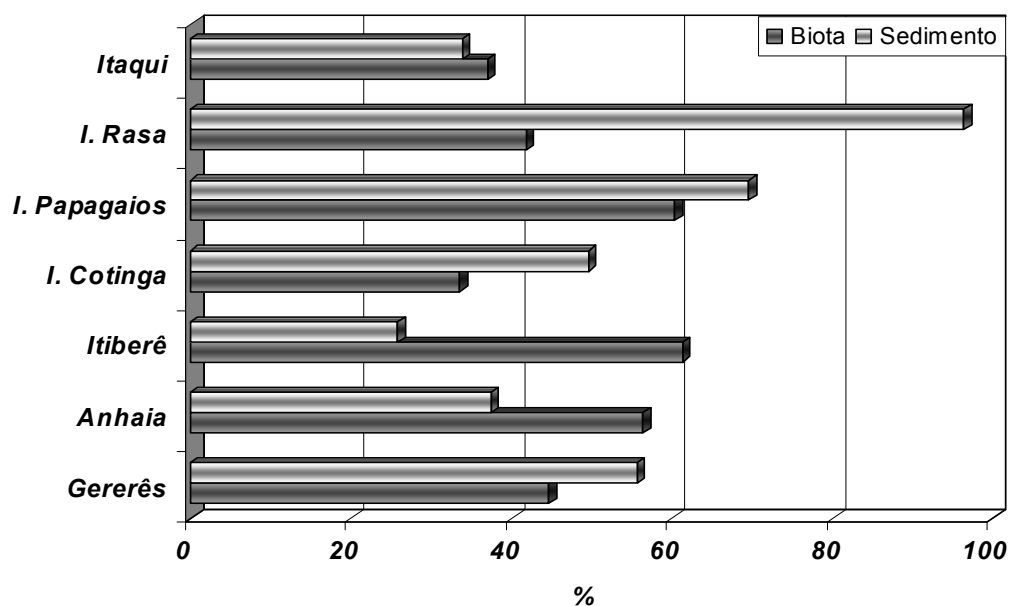


Figura 29 – Percentagem do somatório das concentrações dos congêneres que indicam a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 nas amostras de sedimento e ostra.

O padrão de distribuição do somatório dos congêneres que indicaram a presença das misturas técnicas Aroclor 1242, 1254 e 1260 (Σ PCB-52, 44, 101, 87, 118, 153, 105, 138, 183, 180 e 170) foi distinto para as amostras de sedimento e ostra (Figura 29), sendo que no sedimento notou-se uma similaridade com o perfil de Aroclor[®] 1242 (Figura 12), enquanto que nas ostras houve uma maior similaridade com o Aroclor[®] 1254 (Figura 22). O padrão de PCBs individuais em tecidos biológicos nem sempre reflete diretamente as fontes de contaminação (Tanabe *et al.*, 1994), uma vez que as características físico-químicas de cada congêneres influenciam de forma diferenciada a sua mobilidade, biodisponibilidade e degradabilidade em matrizes bióticas e abióticas.

Processos de remobilização do sedimento superficial podem disponibilizar os contaminantes organoclorados para organismos da coluna d'água (LeBlanc, 1995). A assimilação dos organoclorados contidos no sedimento pela biota da coluna d'água é definida como fator de acumulação do sedimento para biota (FASB), o qual é calculada segundo a fórmula abaixo (Crimmins *et al.*, 2002):

$$FASB = \frac{[Ostra]_{Lipidio}}{[Sedimento]_{Carbono.Orgânico}}$$

A concentração dos contaminantes na biota deve ser normalizada em função do seu peso lipídico devido ao alto K_{ow} dos compostos organoclorados, e conseqüente acumulação nesses compartimentos (Mackay & Fraser, 2000). Pelo mesmo motivo descrito anteriormente para biota, a concentração de organoclorados no sedimento deve ser normalizada em função do teor de carbono orgânico (Crimmins *et al.*, 2002).

O FASB foi calculado para os congêneres individuais, pois cada composto possui diferente fugacidade, ou seja, a propensão de compostos químicos em deixar o compartimento ao qual está associado (LeBlanc, 1995) (Tabela 21). Elevados valores do FASB refletem uma alta capacidade de bioacumulação do organismo (Mackay & Fraser, 2000). Diferentes tipos de associação entre o contaminante e o sedimento determinarão a biodisponibilidade de cada composto com o sedimento em questão (Gevao *et al.*, 2000).

Tabela 21 – FASB calculados para congêneres individuais de PCBs.

PCB	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotinga	I. Papagaios	I. Rasa	Itaqui
18	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	8,08	-	-	-
54	8,62	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	-	-
52	-	-	50,35	-	3,80	38,59	2,01
49	12,12	-	0,68	-	5,49	197,66	112,07
44	3,41	-	-	-	0,16	2,47	-
121	-	-	-	-	-	-	-
60	-	48,68	-	-	-	-	-
101	9,91	56,45	-	-	-	-	-
86	-	-	-	9,60	1,10	-	-
87	14,31	-	5,27	-	-	-	-
77	2,76	31,92	-	-	-	-	-
151	-	-	-	-	-	-	-
118	14,81	43,17	-	-	-	-	-
143	7,13	-	-	-	-	-	-
114	-	21,89	-	-	-	-	-
153	6,79	-	-	209,02	-	282,26	-
105	-	-	-	7,34	0,08	-	-
141	-	-	-	-	-	-	-
137	-	-	-	-	-	-	-
138	21,01	21,11	-	-	-	-	-
129	-	-	-	-	-	-	-
187	-	-	-	-	-	-	-
183	-	-	-	-	-	-	-
128	-	21,13	-	-	-	-	-
185	-	-	-	-	-	-	-
202	-	-	-	-	-	-	-
171	-	-	-	-	-	-	-
201	-	-	-	-	-	-	-
180	20,93	5,30	-	38,08	3,00	-	-
191	-	-	-	-	-	-	-
169	-	-	-	10,02	-	-	-
170	-	2,88	-	21,27	-	-	-
199	-	-	-	-	-	-	-
203	-	-	-	-	-	-	-
189	-	-	-	-	-	-	-
208	-	-	-	163,95	-	-	-
195	-	-	-	-	-	-	-
207	-	-	-	-	-	-	-
194	4,46	5,47	1,03	172,96	-	-	-
205	0,72	-	-	-	-	-	-
206	-	-	-	-	-	-	-

- Não foi possível calcular o FASB.

O presente estudo encontrou valores entre 0,01 (Ilha dos Papagaios, PCB-105) a 326 (Itiberê, PCB-52). Thompson *et al.* (1999) determinaram o FASB em *Crassostrea gigas* na baía de Arcachon (França) variando entre 11 (PCB-28) a 222 (PCB-187). Porém, a comparação entre fatores de FASB de diferentes locais não é

comum na literatura, uma vez que a variação das características ambientais, assim como fontes, tipo de misturas técnicas (*e.g.* Clophen, Aroclor, Kaneclor entre outros) e condições fisiológicas dos organismos (organismos submetidos a diferentes condições ambientais possuem diferentes capacidades de assimilação dos contaminantes) podem influenciar nos valores do FASB (Zanette *et al.*, 2006; Crimmins *et al.*, 2002; Gray, 2002; Mackay & Fraser, 2000; Thompson *et al.*, 1999). Sendo assim, o FASB é utilizado na comparação da capacidade de bioacumulação entre dois organismos de um mesmo local, podendo averiguar quais organismos seriam mais apropriados como biomonitores da contaminação por organoclorados (Mackay & Fraser, 2000). Neste caso, segundo Sethajintanin & Anderson (2006), alterações temporais do FASB podem indicar alteração das características físico-químicas ambientais, as quais afetam diretamente o comportamento dos compostos organoclorados no meio ambiente. Neste caso, os dados de FASB do presente estudo podem servir como base para futuros estudos de bioavaliação temporal de organoclorados no Complexo Estuarino de Paranaguá, uma vez que os resultados de FASB não demonstram um padrão de acumulação entre as estações.

5.6.2 Pesticidas Clorados

A ordem de predominância dos pesticidas clorados entre os compartimentos foi: ostra > sedimento > água. Entre os principais pesticidas (aqueles que estiveram presentes em pelo menos quatro das sete estações) a ordem de predominância, tanto em sedimento como em ostra, foi a seguinte: DDT > HCH > heptacloro > clordanes > endosulfan (Figura 30).

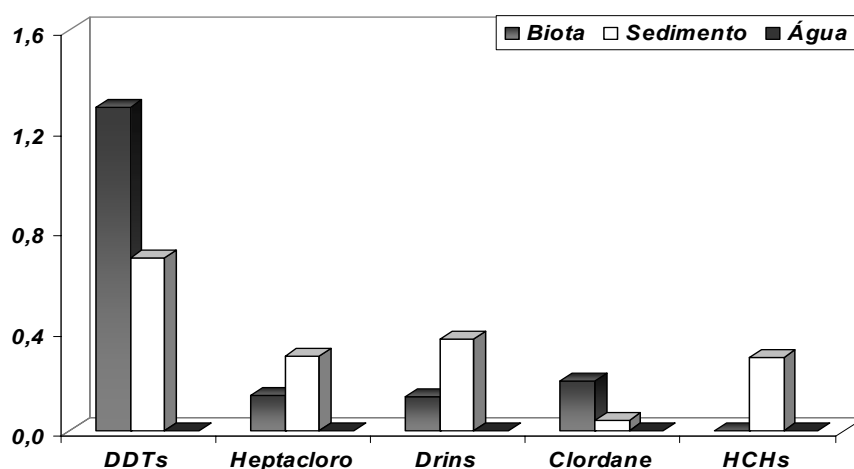


Figura 30 – Valores médios de DDT, HCH, Clordanes, Drins e Heptacloro nas amostras de água (ng.mL⁻¹), sedimento (ng.g⁻¹ peso seco) e ostra (ng.g⁻¹ peso seco).

No sedimento há a predominância do metabólito *p,p'*-DDD sobre o *p,p'*-DDE (Figura 31A), sendo que nas ostras a predominância foi inversa, ou seja, do *p,p'*-DDE sobre *p,p'*-DDD (Figura 31B). A frequência de ocorrência e as concentrações do *p,p'*-DDT foram maiores no sedimento do que na ostra. Os organismos, ao incorporarem os compostos clorados via alimentação, expõem os mesmos a uma condição ácida no trato digestivo (Alexander, 1981) e, segundo Torres *et al.* (2002), nestas condições ácidas há metabolização do *p,p'*-DDT em *p,p'*-DDE.

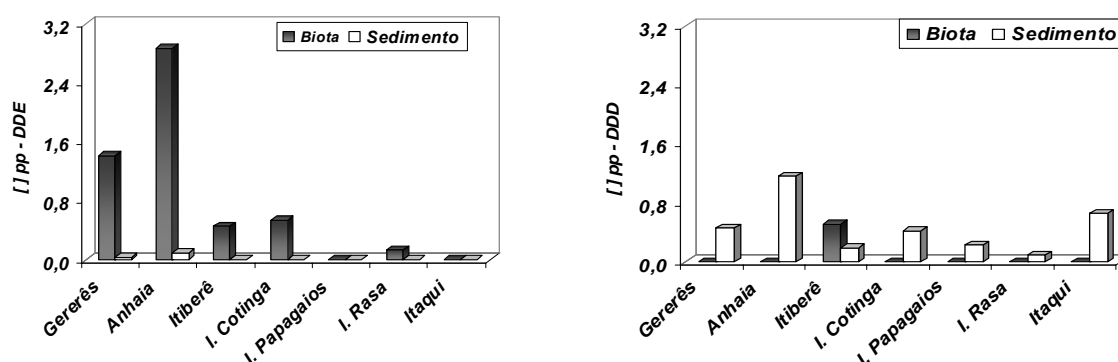


Figura 31 – Concentrações do *p,p'*-DDD (A) e *p,p'*-DDE (B) nas amostras de sedimento e ostra coletadas no Complexo Estuarino de Paranaguá.

Tabela 22 – FASB calculados para Pesticidas Clorados no Complexo Estuarino de Paranaguá.

Pesticidas	Gererês	Anhaia	Itiberê	I. Cotíngua	I. Papagaios	I. Rasa	Itaquí
α -HCH	-	-	-	-	-	-	-
β -HCH	-	-	-	-	-	-	-
γ -HCH	-	-	-	-	-	-	-
δ -HCH	-	-	-	-	-	-	-
<i>o,p'</i> -DDE	-	-	-	-	-	-	-
<i>p,p'</i> -DDE	36,07	26,82	-	-	-	-	-
<i>o,p'</i> -DDD	-	-	-	-	-	-	-
<i>p,p'</i> -DDD	-	-	10,89	-	-	-	-
<i>p,p'</i> -DDT	-	0,34	-	-	1,44	-	-
γ -clordane	1,98	-	-	-	-	-	-
α -clordane	-	-	-	-	-	-	-
Heptaclor	1,43	-	-	-	1,84	-	-
Heptacloro Epóxido	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan I	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan II	-	-	-	-	-	-	-
Endosulfan Sulfato	-	-	-	-	-	-	-
Aldrin	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	-	-	-	-	-	-	-
Endrin	-	-	-	-	-	-	-
Endrin Aldeído	-	-	-	-	-	-	-
Endrin Cetona	-	-	-	2,61	-	-	-
Metoxiclor	-	-	-	0,45	-	-	-
Mirex	-	-	-	-	-	-	-

O FASB para os pesticidas clorados variou entre 0,01 (Itiberê - δ -HCH) e 158 (Itaqui - *o,p'*-DDD) (Tabela 22), sendo relativamente menor do que os encontrados para os PCBs e não demonstram um padrão de acumulação entre as estações.

5.7 Organoclorados no Complexo Estuarino de Paranaguá e Distribuição Global

No presente estudo, as concentrações encontradas nas amostras de água, sedimento e ostra do Complexo Estuarino de Paranaguá estiveram dentro dos níveis estipulados pelas Nações Unidas para a América Latina (PNUMA, 2002) como sendo representativos de locais pouco contaminados. Ou seja, os teores em água não ultrapassaram 7 ng.mL^{-1} (PCBs) e $0,6 \text{ ng.mL}^{-1}$ (pesticidas clorados). No sedimento as concentrações variaram entre 1,4 e $16,8 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco (PCBs); 6,15 e $9,7 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco (DDTs) e 0,94 e $3,2 \text{ ng.g}^{-1}$ peso seco (HCHs) e em bivalves as concentrações variaram entre 200 e 700 ng.g^{-1} peso lipídico (PCBs) e 20 e 70 ng.g^{-1} peso lipídico (pesticidas clorados).

As concentrações encontradas no presente estudo estiveram abaixo dos valores observados na maioria dos países do hemisfério Norte, e próximo aos valores encontrados em sedimentos de regiões consideradas não poluídas, como o Lago Baikal na Rússia (Iwata *et al.*, 1995), inferiores aos do mar Negro (Ozkoc *et al.*, 2007; Fillmann *et al.*, 2002), onde ocorre uma predominância dos pesticidas clorados sobre os PCBs.

O estudo realizado por Kim *et al.* (2002) na Coréia do Sul com ostras *Crassostrea gigas* estabelece padrões para diferenciar locais contaminados de não contaminados e compara com os resultados encontrados no programa *Mussel Watch* nos Estados Unidos (Kim *et al.*, 2002) (Tabela 23). Comparando os resultados encontrados no presente trabalho com estudos realizados em outros países, foi observado que as maiores concentrações encontradas estiveram abaixo das menores concentrações observadas para a Coréia do Sul e Estados Unidos (Tabela 23).

Tabela 23 – Valores de organoclorados em ostras (ng.g⁻¹ peso úmido) estabelecidos como elevados (contaminado) e baixos (não contaminado).

Concentração	Σ PCBs	Σ HCHs	Σ DDTs	Referências
Alta	122,7	10	47,5	(Kim <i>et al.</i> , 2002)
Baixa	11,1	3,2	8,4	(<i>Crassostrea gigas</i>)
Média geométrica	36,9	5,6	20	
Alta	470	-	120	<i>US Mussel Watch</i>
Baixa	25,7	-	11,4	(Kim <i>et al.</i> , 2002)
Média geométrica	110	-	37	(<i>Crassostrea gigas</i>)
Alta	15,47	<LQ	3,15	Presente estudo
Baixa	4,93	<LQ	0,14	(<i>Crassostrea rhizophorae</i>)

Algumas razões justificam os baixos níveis de contaminação por compostos organoclorados. Deve-se levar em conta que a utilização dos pesticidas clorados na agricultura está proibida no Brasil desde 1985 (D'Amato *et al.*, 2002) e a proibição dos PCBs ocorreu em 1981 (Penteado & Vaz, 2001), apesar de permitir uso em equipamentos já instalados no ato da proibição, até a sua substituição integral ou troca do fluido dielétrico por produtos isentos de PCBs. Como a vida útil dos PCBs é de 40 anos, em média (Breivik *et al.*, 2002a), aparelhos que foram instalados próximo à data de proibição serão trocados somente por volta de 2020, sendo fontes potenciais de contaminação para o meio ambiente.

Além disso, apesar do Complexo Estuarino de Paranaguá contemplar um dos principais portos do Brasil e algumas cidades (ex.: Paranaguá, Antonina, Morretes), sua bacia de drenagem não é maior nem a mais importante do estado do Paraná. A maior parte das áreas industriais, agrícolas e urbanas do estado do Paraná é drenada pelo rio Paraná e não deságua na Baía de Paranaguá. Segundo Pasquini & Depetris (2007), a bacia do Rio Paraná é uma das principais bacias de drenagem da América Latina, sendo formadora da bacia do Prata, a décima maior do mundo em descarga e a quarta em área de drenagem. Os principais tributários do rio Paraná são os rios Grande e Paranaíba (formadores), Tietê, Paranapanema e Iguazu (Pasquini & Depetris, 2007). Sendo assim, uma parcela muito pequena das fontes diretas e indiretas de organoclorados é drenada para o Complexo Estuarino de Paranaguá.

Outro fator que pode ser responsável pelas baixas concentrações dos organoclorados no Complexo Estuarino de Paranaguá são os processos que favorecem a retirada dos organoclorados deste sistema. No eixo leste-oeste encontra-se o canal de navegação que vai desde a cidade de Antonina até o canal da Galheta, localizado

na entrada da Baía junto ao oceano. Para manter a navegabilidade são necessárias dragagens constantes, o qual pode estar atuando na remoção dos compostos organoclorados depositados no sedimento. Outro processo a ser considerado é a elevada dinâmica local que, graças à variação da amplitude de maré, renova as águas do CEP em menos de 48 h e gera processos advectivos e correntes de maré que podem resssuspender e carrear o material sedimentado para mar aberto (Mantovanelli *et al.*, 2004). Segundo Netto & Lana (1997a) a amplitude de maré é de 1,3 m no canal da Galheta e 2 m na cidade de Antonina.

Apesar das baixas concentrações, os principais compostos organoclorados encontrados no Complexo Estuarino de Paranaguá foram PCBs > DDTs > HCHs. Resultados semelhantes foram encontrados por Rissato *et al.* (2006) para a região noroeste do estado de São Paulo (Piratininga, Bauru e Itirapina) e Hermanns (2004) para a Lagoa dos Patos no Rio Grande do Sul. A predominância dos PCBs sobre os pesticidas clorados é atribuída a países industrializados (Minh *et al.*, 2006; Iwata *et al.*, 1994), já que os PCBs são de uso industrial e os pesticidas clorados vinculados a utilização agrária. As regiões Sul e Sudeste do Brasil são consideradas as regiões mais desenvolvidas do Brasil, sendo o padrão da contaminação por organoclorados um possível reflexo deste desenvolvimento.

Outra fonte potencial de PCBs é o vazamento resultante do precário armazenamento de produtos que não foram utilizados até o ato da proibição e que ainda não foram devidamente destruídos (Jornal folha de São Paulo, 2005) e o comércio ilegal de PCBs, demonstrando que ainda há a utilização destes compostos mesmo após a sua proibição(Jornal folha de São Paulo, 2005).

No Brasil, o predomínio dos pesticidas clorados ocorre principalmente em regiões onde foram utilizados na saúde pública. A utilização do DDT, por exemplo, ocorreu principalmente nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste, onde as condições climáticas e geográficas favorecem a proliferação do mosquito *Anopheles darlingi*, vetor da malária (Keiser *et al.*, 2005; Killeen *et al.*, 2002; Vieira *et al.*, 2001). Valores altos de DDT variando entre 3,2 e 1224 ng.g⁻¹ foram reportados por Torres *et al.* (2002) em sedimentos e solos da Amazônia. Apesar de haver poucos estudos publicados no Brasil para vincular as variações latitudinais com o tipo de contaminação, o presente trabalho colabora com a idéia de que a contaminação por organoclorados esteja vinculada com as características latitudinais do Brasil.

Em termos globais, Ueno *et al.* (2003) destacam que existe uma tendência de modificação no padrão de distribuição dos organoclorados. As maiores concentrações são atribuídas ao hemisfério Norte (maior número de países desenvolvidos), onde foram inicialmente fabricados e utilizados durante décadas. Após a proibição nos países desenvolvidos houve um aumento na concentração nos países da zona tropical e hemisfério Sul (onde se encontra a maioria dos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento), isto ocorreu porque o uso de organoclorados (principalmente o DDT) ainda é permitido pela OMS no controle de vetores de doenças, tornando estes locais depósitos ou *dumping sites*. Entretanto, os resultados mostraram que o Complexo Estuarino de Paranaguá ainda pode ser considerado um local pouco contaminado de acordo com os critérios estabelecidos internacionalmente.

6 Conclusão

O Complexo Estuarino de Paranaguá é um ambiente onde a contaminação por compostos organoclorados pode ser considerada relativamente baixa nos três compartimentos estudados (água, sedimento e biota), indicando o reduzido aporte destes compostos à sua bacia de drenagem. Acredita-se que tal fato esteja associado a uma grande capacidade de diluição e renovação das suas águas.

A predominância entre os compostos organoclorados nas amostras coletadas seguiu a seguinte ordem: PCBs > DDTs > HCH > Heptacloro > Clordanes > Endosulfan. Dentre os compartimentos estudados, a ostra apresentou as maiores concentrações de organoclorados devido aos fatores de bioacumulação, seguido das amostras de sedimento e água.

As concentrações dos organoclorados estiveram relacionadas a aportes oriundos da drenagem de rios sob a influência da zona urbana de Paranaguá (Anhaia e Itiberê), com tendência de diminuição dos níveis relacionada com a distância das fontes de contaminação.

A distribuição de congêneres de PCBs nos sedimentos indica como possível fonte de contaminação o uso das misturas técnicas Aroclor[®] 1242, 1254 e 1260 na região, enquanto que a análise dos pesticidas clorados indica aportes antigos, exceto para o pesticida endrin.

7 Perspectivas Futuras

Visando um estudo futuro mais abrangente, o plano amostral deveria levar em consideração as três diferentes áreas conforme a variação sedimentológica (estação interna, estação intermediária e estação externa) estabelecidas por Netto & Lana (1997a).

Para as amostras de sedimento, a coleta de alguns parâmetros como pH e eH, para averiguar as condições oxidantes ou redutoras auxiliariam na discussão, uma vez que diversos autores atribuem diferentes vias de degradação do DDT conforme a característica redutora ou oxidante do sedimento.

Considerando as análises de biota, poderiam ser coletados organismos representativos não só da coluna d'água (*Crassostrea rhizophorae*) como organismos bentônicos de sedimento. A comparação entre os compostos presentes nos organismos do sedimento e da coluna d'água demonstraria diferentes potenciais de bioacumulação, assim como poderia ser avaliada a influência dos processos de ressuspensão no padrão de contaminação dos organismos da coluna d'água, comparando os compostos presentes nos dois organismos e nos seus compartimentos.

Por fim, em relação às análises em água, a aquisição de alguns parâmetros como salinidade e quantificação do material em suspensão pode colaborar na discussão. Para analisar fatores de bioacumulação e bioconcentração, o ideal seria analisar separadamente os organoclorados dissolvidos na água daqueles adsorvidos ao material em suspensão. Além disso, para análises do fator de bioconcentração deve-se quantificar o teor de carbono dissolvido em água, para possibilitar a normalização dos compostos organoclorados em relação ao carbono (Contreras Lopez, 2003; Crimmins *et al.*, 2002).

8 Referências Bibliográficas

- Alexander, M. (1981). Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern. *Science* **211**, 132-138.
- Altschuh, J., Bruggemann, R., Santl, H., Eichinger, G., and Piringer, O.G. (1999). Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere* **39**, 1871-1887.
- Andreu, V. and Pico, Y. (2004). Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **23**, 772-789.
- Baird, C. (2002). Química Ambiental. *Bookman Editora*, Porto Alegre. 607 p.
- Bernard, F., Estelle, R., and Kergaravat, O. (2005). Analysis of the insecticide hexachlorocyclohexane isomers in biological media. A review. *Environmental Chemistry Letters* **3**, 122-126.
- Bhattacharya, B., Sarkar, S.K., and Mukherjee, N. (2003). Organochlorine pesticide residues in sediments of a tropical mangrove estuary, India: implications for monitoring. *Environment International* **29**, 587-592.
- Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., and Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry* **40**, 1999-2013.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., and Jones, K.C. (2002a). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 2. Emissions. *Science of The Total Environment* **290**, 199-224.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., and Jones, K.C. (2002b). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners -- a mass balance approach: 1. Global production and consumption. *The Science of The Total Environment* **290**, 181-198.
- Carter, C.W. and Suffet, I.H. (1982). Binding of DDT to Dissolved Humic Materials. *Environ.Sci.Technol.*, **Vol. 16, No. 11**, 735-740.
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., and Kile, D.E. (1986). Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic-Acids. *Environmental Science & Technology* **20**, 502-508.
- Chiou, C.T., Schmedding, D.W., and Manes, M. (1982). Partitioning of Organic-Compounds in Octanol-Water Systems. *Environmental Science & Technology* **16**, 4-10.
- Contreras Lopez, M.C. (2003). Determination of potentially bioaccumulating complex mixtures of organochlorine compounds in wastewater: a review. *Environment International* **28**, 751-759.

- Crimmins, B.S., Brown, P.D., Kelso, D.P., and Foster, G.D. (2002). Bioaccumulation of PCBs in aquatic biota from a tidal freshwater marsh ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **42**, 396-404.
- D'Amato, C., Torres, J.P.M., and Malm, O. (2002). DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. *Química Nova* **25**, 995-1002.
- Denholm, I., Devine, G.J., and Williamson, M.S. (2002). Evolutionary genetics - Insecticide resistance on the move. *Science* **297**, 2222-2223.
- Ding, J.Y. and Wu, S.C. (1995). Partition coefficients of organochlorine pesticides on soil and on the dissolved organic matter in water. *Chemosphere* **30**, 2259-2266.
- Draper, W.M. and Koszdin, S. (1991). Speciation and Quantitation of Aroclors Based on Pcb Congener Data - Application to California Mussels and White Croaker. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **39**, 1457-1467.
- Dubus, I.G., Hollis, J.M., and Brown, C.D. (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental Pollution* **110**, 331-344.
- Farrington, J. and Tripp, B. (1995). International Mussel Watch Project. *NOAA Technical Memorandum NOS ORCA* 1-63.
- Fernandez, M.A., Alonso, C., Gonzalez, M.J., and Hernandez, L.M. (1999). Occurrence of organochlorine insecticides, PCBs and PCB congeners in waters and sediments of the Ebro River (Spain). *Chemosphere* **38**, 33-43.
- Fillmann, G., Readman, J.W., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Cattini, C., and Mee, L.D. (2002). Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 122-133.
- Fisk, A.T., de Wit, C.A., Wayland, M., Kuzyk, Z.Z., Burgess, N., Robert, R., Braune, B., Norstrom, R., Blum, S.P., Sandau, C., Lie, E., Larsen, H.J.S., Skaare, J.U., and Muir, D.C.G. (2005). An assessment of the toxicological significance of anthropogenic contaminants in Canadian arctic wildlife. *Science of The Total Environment* **351**, 57-93.
- Fu, C.T. and Wu, S.C. (2006). Seasonal variation of the distribution of PCBs in sediments and biota in a PCB-contaminated estuary. *Chemosphere* **62**, 1786-1794.
- Furue, M., Uenotsuchi, T., Urabe, K., Ishikawa, T., and Kuwabara, M. (2005). Overview of Yusho. *Journal of Dermatological Science* S3-S10.
- Furuya, H., Yamada, T., Ohyagi, Y., Ikezoe, K., Miyoshi, T., Fujii, N., and Kira, J. (2005). Neurological signs and symptoms in patients with chronic PCB poisoning (Yusho accident) for more than 36 years. *Journal of Dermatological Science* S39-S44.
- Gevao, B., Semple, K.T., and Jones, K.C. (2000). Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* **108**, 3-14.

- Godduhn, A. and Duffy, L.K. (2003). Multi-generation health risks of persistent organic pollution in the far north: use of the precautionary approach in the Stockholm Convention. *Environmental Science & Policy* **6**, 341-353.
- Gold-Bouchot, G., Noreña-Barroso, E., and Zapata-Pérez, O. (1995). Hydrocarbon concentrations in the American oyster, *Crassostrea virginica*, in Laguna de Terminos, Campeche, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **54**, 222-227.
- Gray, J.S. (2002). Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin* **45**, 46-52.
- Guenzi, W.D. and Beard, W.E. (1967). Anaerobic Biodegradation of Ddt to Ddd in Soil. *Science* **156**, 1116-&.
- Harkness, M.R., Mcdermott, J.B., Abramowicz, D.A., Salvo, J.J., Flanagan, W.P., Stephens, M.L., Mondello, F.J., May, R.J., Lobos, J.H., Carroll, K.M., Brennan, M.J., Bracco, A.A., Fish, K.M., Warner, G.L., Wilson, P.R., Dietrich, D.K., Lin, D.T., Morgan, C.B., and Gately, W.L. (1993). Insitu Stimulation of Aerobic Pcb Biodegradation in Hudson River Sediments. *Science* **259**, 503-507.
- Hermanns, L. (2004). Diagnóstico da Constituição por Organoclorados na Lagoa dos Patos (RS) e Costa Adjacente. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal do Rio Grande - Programa de Pós Graduação em Oceanografia Química, Física e Geológica, 90 p.
- Hough, P. (2000). Institutions for controlling the global trade in hazardous chemicals: the 1998 Rotterdam Convention. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* **10**, 161-164.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A., and Tatsukawa, R. (1994). Geographical-Distribution of Persistent Organochlorines in Air, Water and Sediments from Asia and Oceania, and Their Implications for Global Redistribution from Lower Latitudes. *Environmental Pollution* **85**, 15-33.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakal, N., and Tatsukawa, R. (1993a). Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of Ocean on Their Global Transport and Fate. *Environmental Science & Technology* **27**, 1080-1098.
- Iwata, H., Tanabe, S., Ueda, K., and Tatsukawa, R. (1995). Persistent Organochlorine Residues in Air, Water, Sediments, and Soils from the Lake Baikal Region, Russia. *Environmental Science & Technology* **29**, 792-801.
- Iwata, H., Tanabe, S., and Tatsukawa, R. (1993b). A new view on the divergence of HCH isomer compositions in oceanic air. *Marine Pollution Bulletin* **26**, 302-305.
- Johnson, G.W., Jarman, W.M., Bacon, C.E., Davis, J.A., Ehrlich, R., and Risebrough, R.W. (2000). Resolving polychlorinated biphenyl source fingerprints in suspended particulate matter of San Francisco Bay. *Environmental Science & Technology* **34**, 552-559.

Jornal folha de São Paulo. Ascarel: óleo cancerígeno é apreendido. Jornal Bol online . 31-3-2005.

<http://jbonline.terra.com.br/jb/papel/cidade/2005/03/30/jorcid20050330005.html>. 28-8-2006.

Ref Type: Electronic Citation

Kajiwara, N., Matsuoka, S., Iwata, H., Tanabe, S., Rosas, F.C.W., Fillmann, G., and Readman, J.W. (2004). Contamination by persistent organochlorines in cetaceans incidentally caught along Brazilian coastal waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **46**, 124-134.

Keiser, J., Singer, B.H., and Utzinger, J. (2005). Reducing the burden of malaria in different eco-epidemiological settings with environmental management: a systematic review. *Lancet Infectious Diseases* **5**, 695-708.

Kennish, M.J. (1997). Estuarine and Marine Pollution. *CRC Press*, Boca Raton. 524 p.

Killeen, G.F., Fillinger, U., Kiche, I., Gouagna, L.C., and Knols, B.G. (2002). Eradication of *Anopheles gambiae* from Brazil: lessons for malaria control in Africa? *The Lancet Infectious Diseases* **2**, 618-627.

Kim, S.-K., Oh, J.R., Shim, W.J., Lee, D.H., Yim, U.H., Hong, S.H., Shin, Y.B., and Lee, D.S. (2002). Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin* **45**, 268-279.

Kleivane, L., Severinsen, T., Lydersen, C., Berg, V., and Skaare, J.U. (2004). Total blubber burden of organochlorine pollutants in phocid seals; methods and suggested standardization. *Science of The Total Environment* **320**, 109-119.

Kolm, H.E., Schoenenberger, M.F., Piemonte, M.D., Souza, P.S.D., Scuhli, G.S.E., Mucciato, M.B., and Mazzuco, R. (2002). Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranagua and Antonina Bays, Parana, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* **45**, 27-34.

Lana, P.C., Bianchini, A., Ribeiro, C.A.O., Niencheski, L.F.H., Fillmann, G.S.C.S.G., and Santos, C.S.G. (2006). Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: Diretrizes Metodológicas. *Museu Nacional, Rio de Janeiro, RJ*, 156p p.

Lanças, F.M. (2004). Extração em Fase Sólida (SPE). *RIMA*, São Carlos - SP. 96 p.

Larini, L. (1999). Toxicologia dos Praguicidas. *Editora Manole Ltda*, São Paulo - SP. 230 p.

LeBlanc, G.A. (1995). Trophic Level Differences in the Bioconcentration of Chemicals - Implications in Assessing Environmental Biomagnification. *Environmental Science & Technology* **29**, 154-160.

Li, Y.F. and Macdonald, R.W. (2005). Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of The Total Environment* **342**, 87-106.

- Li, Y.F., Scholtz, M.T., and Van Heyst, B.J. (2003). Global gridded emission inventories of 6-hexachlorocyclohexane. *Environmental Science & Technology* **37**, 3493-3498.
- Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M.J., Li, Y.F., Wania, F., and Alae, M. (2000). Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of The Total Environment* **254**, 93-234.
- Macdonald, R.W., Harner, T., and Fyfe, J. (2005). Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of The Total Environment* **342**, 5-86.
- Mackay, D. and Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution* **110**, 375-391.
- Mantovanelli, A., Marone, E., da Silva, E.T., Lautert, L.F., Klingenfuss, M.S., Prata, V.P., Noernberg, M.A., Knoppers, B.A., and Angulo, R.J. (2004). Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranagua Bay estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science* **59**, 523-537.
- Masuda, Y. (2005). Behavior and toxic effects of PCBs and PCDFs in Yusho patients for 35 years. *Journal of Dermatological Science* S11-S20.
- Meyer, A., Chrisman, J., Moreira, J.C., and Koifman, S. (2003). Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research* **93**, 264-271.
- Minh, N.H., Minh, T.B., Kajiwarra, N., Kunisue, T., Subramanian, A., Iwata, H., Tana, T.S., Baburajendran, R., Karupppiah, S., Viet, P.H., Tuyen, B.C., and Tanabe, S. (2006). Contamination by persistent organic pollutants in dumping sites of Asian developing countries: Implication of emerging pollution sources. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **50**, 474-481.
- MMA (2004). Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. *Ministério do Meio Ambiente (MMA)*.
- Montone, R.C., Taniguchi, S., and Weber, R.R. (2001). Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 611-614.
- Muir, D., Braune, B., DeMarch, B., Norstrom, R., Wagemann, R., Lockhart, L., Hargrave, B., Bright, D., Addison, R., Payne, J., and Reimer, K. (1999). Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *The Science of The Total Environment* **230**, 83-144.
- Muir, D.C.G., Norstrom, R.J., and Simon, M. (1988). Organochlorine Contaminants in Arctic Marine Food-Chains - Accumulation of Specific Polychlorinated-Biphenyls and Chlordane-Related Compounds. *Environmental Science & Technology* **22**, 1071-1079.

- Nakanishi, Y., Tokunaga, S., Takayama, K., and Kuwano, K. (2005). Cardiac, pulmonary and renal function in Yusho patients. *Journal of Dermatological Science Supplement* **1**, S33-S38.
- Netto, S.A. and Lana, P.C. (1997a). Influence of *Spartina alterniflora* on superficial sediment characteristics of tidal flats in Paranagua Bay (South-Eastern Brazil). *Estuarine Coastal and Shelf Science* **44**, 641-648.
- Netto, S.A. and Lana, P.C. (1997b). Intertidal zonation of benthic macrofauna in a subtropical salt marsh and nearby unvegetated flat (SE, Brazil). *Hydrobiologia* **353**, 171-180.
- Ozkoc, H.B., Bakan, G., and Ariman, S. (2007). Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides along the Black Sea coast. *Environmental Geochemistry and Health* **29**, 59-68.
- Palumbi, S.R. (2001). Evolution - Humans as the world's greatest evolutionary force. *Science* **293**, 1786-1790.
- Pasquini, A.I. and Depetris, P.J. (2007). Discharge trends and flow dynamics of South American rivers draining the southern Atlantic seaboard: An overview. *Journal of Hydrology* **333**, 385-399.
- Penteado, J.C.P. and Vaz, J.M. (2001). O Legado das Bifenilas Policloradas (PCBs). *Química Nova* **24**, 390-398.
- Pinkney, A.E. and McGowan, P.C. (2006). Use of the p,p'-DDD: p,p'-DDE concentration ratio to trace contaminant migration from a hazardous waste site. *Environmental Monitoring and Assessment* **120**, 559-574.
- PNUMA (2002). Evaluación Regional sobre Substancias Tóxicas Persistentes. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente - Productos Químicos Nações Unidas e UNEP, 92 p.
- Quensen, J.F., Mueller, S.A., Jain, M.K., and Tiedje, J.M. (1998). Reductive dechlorination of DDE to DDMU in marine sediment microcosms. *Science* **280**, 722-724.
- Reuber, M.D. (1980). Histopathology of Carcinomas of the Liver in Mice Fed Perthane. *Tumori* **66**, 277-283.
- Rissato, S.R., Galhiane, M.S., Ximenes, V.F., de Andrade, R.M.B., Talamoni, J.L.B., Libanio, M., de Almeida, M.V., Apon, B.M., and Cavalari, A.A. (2006). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. *Chemosphere*.
- Sachs, J.D. (2002). A new global effort to control malaria. *Science* **298**, 122-124.
- Sahsuar, L., Helm, P.A., Jantunen, L.M., and Bidleman, T.F. (2003). Henry's law constants for [alpha]-, [beta]-, and [gamma]-hexachlorocyclohexanes (HCHs) as a function of temperature and revised estimates of gas exchange in Arctic regions. *Atmospheric Environment* **37**, 983-992.

- Sericano, J.L., Wade, T.L., Jackson, T.J., Brooks, J.M., Tripp, B.W., Farrington, J.W., Mee, L.D., Readmann, J.W., Villeneuve, J.-P., and Goldberg, E.D. (1995). Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 214-225.
- Sericano, J.L., Wade, T.L., and Brooks, J.M. (1996). Accumulation and depuration of organic contaminants by the American oyster (*Crassostrea virginica*). *Science of The Total Environment* **179**, 149-160.
- Sethajintanin, D. and Anderson, K.A. (2006). Temporal bioavailability of organochlorine pesticides and PCBs. *Environmental Science & Technology* **40**, 3689-3695.
- Simonich, S.L. and Hites, R.A. (1995). Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds. *Science* **269**, 1851-1854.
- Singh, K.P., Malik, A., and Sinha, S. (2007). Persistent organochlorine pesticide residues in soil and surface water of northern Indo-Gangetic alluvial plains. *Environmental Monitoring and Assessment* **125**, 147-155.
- Tam, N.F.Y. and Yao, M.W.Y. (2002). Concentrations of PCBs in coastal mangrove sediments of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 642-651.
- Tanabe, S. (2002). Higher contamination in the future population of developed nations. *Marine Pollution Bulletin* **44**, 1315-1316.
- Tanabe, S., Iwata, H., and Tatsukawa, R. (1994). Global Contamination by Persistent Organochlorines and Their Ecotoxicological Impact on Marine Mammals. *Science of The Total Environment* **154**, 163-177.
- Tanabe, S. (1988). PCB problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environmental Pollution* **50**, 5-28.
- Thompson, S., Budzinski, H., Garrigues, P., and Narbonne, J.F. (1999). Comparison of PCB and DDT distribution between water-column and sediment-dwelling bivalves in Arcachon Bay, France. *Marine Pollution Bulletin* **38**, 655-662.
- Torres, J.P.M., Pfeiffer, W.C., Markowitz, S., Pause, R., Malm, O., and Japenga, J. (2002). Dichlorodiphenyltrichloroethane in Soil, River Sediment, and Fish in the Amazon in Brazil. *Environmental Research* **88**, 134-139.
- Tuduri, L., Harner, T., Blanchard, P., Li, Y.F., Poissant, L., Waite, D.T., Murphy, C., and Belzer, W. (2006). A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation: Part 1: Lindane and endosulfans. *Atmospheric Environment* **40**, 1563-1578.
- Turusov, V., Rakitsky, V., and Tomatis, L. (2002). Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT): Ubiquity, persistence, and risks. *Environmental Health Perspectives* **110**, 125-128.

- Ueno, D., Takahashi, S., Tanaka, H., Subramanian, A.N., Fillmann, G., Nakata, H., Lam, P.K.S., Zheng, J., Muchtar, M., Prudente, M., Chung, K.H., and Tanabe, S. (2003). Global pollution monitoring of PCBs and organochlorine pesticides using skipjack tuna as a bioindicator. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **45**, 378-389.
- Ulberth, F. (2000). Persistent organic pollutants - a dossier. *European Journal of Lipid Science and Technology* **102**, 45.
- Vieira, E.D.R., Torres, J.P.M., and Malm, O. (2001). DDT Environmental Persistence from Its Use in a Vector Control Program: A Case Study. *Environmental Research* **86**, 174-182.
- Yamashita, N., Kannan, K., Imagawa, T., Miyazaki, A., and Giesy, J.P. (2000). Concentrations and profiles of polychlorinated naphthalene congeners in eighteen technical polychlorinated biphenyl preparations. *Environmental Science & Technology* **34**, 4236-4241.
- Zanette, J., Monserrat, J.M., and Bianchini, A. (2006). Biochemical biomarkers in gills of mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* from three Brazilian estuaries. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology* **143**, 187-195.
- Zhou, J.L., Maskaoui, K., Qiu, Y.W., Hong, H.S., and Wang, Z.D. (2001). Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. *Environmental Pollution* **113**, 373-384.
- Zhou, W., Zhai, Z., Wang, Z., and Wang, L. (2005). Estimation of n-octanol/water partition coefficients (Kow) of all PCB congeners by density functional theory. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **755**, 137-145.