UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

DANIELE DE ALMEIDA MIRANDA

**BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) E PESTICIDAS
ORGANOCOLORADOS EM *Scomberomorus cavalla*: PESCADO DE
IMPORTÂNCIA ECONÔMICA NA REGIÃO METROPOLITANA DO
RECIFE - PE**

Recife

2015

DANIELE DE ALMEIDA MIRANDA

**BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) E PESTICIDAS
ORGANOCLORADOS EM *Scomberomorus cavalla*: PESCADO DE
IMPORTÂNCIA ECONÔMICA NA REGIÃO METROPOLITANA DO
RECIFE - PE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Oceanografia

Área de concentração: Oceanografia Abiótica

Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Recife

2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- M672b Miranda, Daniele de Almeida.
Bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas organoclorados em *Scomberomorus cavalla*: pescado de importância econômica na região metropolitana do Recife - PE / Daniele de Almeida Miranda. - Recife: O Autor, 2015.
111 folhas, il., gráfs.
- Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2015.
Inclui Referências, Apêndices e Anexo.
1. Oceanografia. 2. PCB. 3. DDT. 4. Pesticida organoclorado.
5. *Scomberomorus cavalla*. 6. Exposição a contaminante. 7. Análise de risco.
I. Yogui, Gilvan Takeshi.(Orientador). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-237

Daniele de Almeida Miranda, Bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas organoclorados em *Scomberomorus cavalla*: pescado de importância econômica na região metropolitana do Recife – PE.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Oceanografia

Área de concentração: Oceanografia Abiótica

Aprovada em 26/08/2015, pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Folha de aprovação – Comissão Julgadora

Dr. Gilvan Takeshi Yogui (Orientador) – Presidente
(Universidade Federal de Pernambuco - UFPE)

Dr. Paulo Sérgio Martins de Carvalho – Titular externo
(Universidade Federal de Pernambuco - UFPE)

Dra. Mônica Ferreira da Costa – Titular interno
(Universidade Federal de Pernambuco - UFPE)

Aos meus pais,

Itamar e Magaly Miranda

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e indubitavelmente, agradeço a Deus que sempre esteve comigo, me confortou e me deu forças para estar sempre de pé, mesmo diante daquelas que eu julgava como maiores dificuldades. Em seguida preciso agradecer àqueles que são a razão da minha vida. Os meus motivos diários de alegria: os meus pais. “Papi” e “mami”, que me acompanharam e que entenderam e apoiaram a razão da minha distância. Minha “ismana” linda, Daiane, obrigada pelo apoio. Tia Sandra, mãe, madrinha, obrigada por acreditar e me apoiar sempre também. Ainda na família, preciso citar o meu bebê de quatro patas, Dara Miranda. Se existiu um pedaço sofrido desse mestrado, foi ter que viver longe dela.

Ao meu orientador, Gilvan Takeshi Yogui, que seguiu a filosofia “Mar calmo nunca formou bom marinheiro”. Se isto for uma verdade absoluta, tenho certeza que estou pronta para navegar os sete mares, pois você me colocou diante de muitos desafios, alguns que eu acreditava que nunca encontraria. Obrigada!

Amigos, o que seríamos e o que faríamos sem eles? Pela qualidade das pessoas que entram na minha vida eu posso ter certeza do quão abençoada eu sou! Daniele Maciel (Raioo), você é a pessoa da alma mais linda que eu já conheci em toda a minha vida! Juliana Scanoni, desde os primórdios da vida de técnica, um dos mais lindos presentes que Recife me deu. Débora Bezerra, pela sinceridade, atenção e paciência. Minha pequena do coração enorme. Este trio foi responsável por me ajudar a manter o equilíbrio emocional e espiritual, principalmente na última fase do curso. A tal fase da somatização das ansiedades, dos desesperos e das angústias.

Jéssica Resende (Jeca) e Ana Paula Lima (Nem) pela ajuda e suporte ao longo do curso. Passamos por muita coisa juntas e jamais esquecerei o quanto vocês foram importantes nessa etapa. Almeida Paz, pelo apoio, conforto e paciência de sempre.

A minha grande equipe do OrganoMAR, o meu muito obrigado! A professora/amiga Eliete pela atenção, conselhos e apoio. Amanda Alves, Amanda Tavares, (Doctor) Bruno, Carol, Jéssica Moura (Alêê), Nathali, Nicole, Nykon e Roxany. Não posso dizer que o mestrado foi fácil, porém sem a ajuda de vocês seria menos ainda.

Preciso agradecer também a um grupo especial que colaborou (e muito!) para que eu concluísse essa etapa. Seja com visitas, amor, mensagens, apoios didáticos ou com o cartão de

crédito, o meu grupo Ks (Carolina, Mateus, Ramon, Thais e Thuane) sempre se fez presente. Vocês fazem parte da minha conquista. Amo vocês.

A coordenação, aos professores e aos outros funcionários do Departamento de Oceanografia da UFPE que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do trabalho. Foi um privilégio fazer parte desse grupo seletivo. É com muito orgulho que digo que estive nesta instituição.

Além da carga incalculável de conhecimento que eu levarei dos meus dois anos e meio de mestrado, pude conhecer pessoas maravilhosas que jamais esquecerei. Amanda Otsuka, Bárbara Paiva, Luís Henrique Alves e Simone Jorge e os demais que estiveram ao meu lado, muito obrigada!!

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e pelo financiamento do projeto "Poluentes orgânicos persistentes em pescado das regiões metropolitanas de Recife e Salvador: aspectos ecológicos e potenciais implicações para a segurança alimentar de populações humanas", processo CNPq 476402/2013-1^a. A FACEPE pela (salvadora luz no fim do túnel) concessão da bolsa de finalização de mestrado. Ao PPGO pelos recursos para comprar parte dos peixes.

Este trabalho foi realizado no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Marinhos Tropicais (INCT AmbTropic) - CNPq (Proc. 565054/2010-4)/FAPESB (Proc. 8936/2011).

“Se for para vivermos tão intimamente ligados a tais substâncias químicas - comendo-as e bebendo-as, deixando-as entrar na própria medula dos nossos ossos - será melhor que saibamos alguma coisa a respeito de sua natureza e da sua potência.”

Rachel Carson em Silent Spring

RESUMO

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são ubíquos no ambiente global devido a grande estabilidade química e ampla dispersão. As características lipofílicas destes compostos favorecem a sua acumulação em peixes. Tais compostos estão associados ao desenvolvimento de câncer e desregulação do sistema endócrino. Apesar das proibições e restrições atribuídas a estes compostos, eles são frequentemente detectados no ambiente e a população humana está exposta a esta classe de contaminantes, principalmente, através do consumo de alimentos contaminados, como o pescado. O presente estudo teve como objetivos: (1) implementar metodologia para análise de PCBs e pesticidas organoclorados (DDTs, HCHs, clordanos, heptacloro e mirex) em peixe; (2) verificar a ocorrência de tais compostos em *Scomberomorus cavalla*; (3) investigar possíveis correlações entre os níveis de contaminantes e os parâmetros biológicos da espécie (idade, sexo, estágio de maturação e percentual de lipídios); e (4) estimar a exposição da população humana local a PCBs e DDTs através do consumo *S. cavalla*. Amostras de músculo e fígado foram separadas de 20 peixes adquiridos em colônias de pesca de Recife e região metropolitana. O método de extração foi Soxhlet (8 h), seguido por purificação com tratamento ácido. O extrato final foi analisado através de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). A metodologia para análise de organoclorados foi implementada e avaliada através de material de referência certificado. O limite de quantificação do método foi em média $0,50 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco (ps). PCBs e DDTs foram os grupos de compostos detectados em maiores concentrações nos espécimes estudados. As concentrações de PCBs, DDTs e clordanos no músculo variaram de 2,88 a $97,4 \text{ ng g}^{-1}$ ps, 0,92 a $11,6 \text{ ng g}^{-1}$ ps e nd (não detectado) a $2,11 \text{ ng g}^{-1}$ ps, respectivamente. No fígado as concentrações desses contaminantes variaram de 47,5 a 267 ng g^{-1} ps, 7,95 a $34,8 \text{ ng g}^{-1}$ ps e nd a $5,52 \text{ ng g}^{-1}$ ps, respectivamente. HCHs, heptacloro e mirex não foram detectados nas amostras. Os parâmetros biológicos de *S. cavalla* não apresentaram correlação com as concentrações dos compostos estudados. A estimativa de ingestão diária de PCBs e DDTs pela população pernambucana mostrou que a cavala é uma espécie segura para consumo, segundo limites de referência propostos por agências da Organização das Nações Unidas (ONU).

Palavras-chave: PCB. DDT. Pesticida organoclorado. *Scomberomorus cavalla*. Exposição a contaminante. Análise de risco

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) are ubiquitous worldwide due to high chemical stability and long-range atmospheric transport. Their lipophilic properties facilitate accumulation in fish tissues. POPs have been associated with development of cancer and endocrine disruption in vertebrates. Despite the ban in most countries, they are still detected in the environment. Human populations are exposed to POPs mainly through consumption of contaminated food including fish. The aim of this study is four-fold: (1) to optimize a laboratory method for analyzing polychlorinated biphenyls (PCBs) and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs, chlordane, heptachlor and mirex) in fish tissues; (2) to investigate the occurrence of chlorinated compounds in king mackerel (*Scomberomorus cavalla*); (3) to assess potential correlations between contaminant levels and biological parameters of king mackerel; and (4) to estimate exposure of local human populations to PCBs and DDTs through consumption of king mackerel. A total of 20 fishes were purchased from artisanal fishermen at Recife and metropolitan area, northeastern Brazil. Muscle and liver tissues were selected for analysis. Samples were Soxhlet-extracted for 8 h and cleaned up with concentrated sulfuric acid. The extracts were injected into a gas chromatography-mass spectrometry system (GC-MS). The laboratory method was validated with certified reference material. The average limit of quantitation was 0.50 ng g⁻¹ dry weight (dw). PCBs and DDTs were the major contaminants found in the samples while HCHs, heptachlor and mirex were not detected. Concentrations of PCBs, DDTs and chlordane-related compounds in muscle ranged from 2.88 to 97.4 ng g⁻¹ dw, 0.92 to 11.6 ng g⁻¹ dw, and nd (not detected) to 2.11 ng g⁻¹ dw, respectively. Concentrations of the same contaminants in liver ranged from 47.5 to 267 ng g⁻¹ dw, 7.95 to 34.8 ng g⁻¹ dw, and nd to 5.52 ng g⁻¹ dw, respectively. Biological parameters of *S. cavalla* were not significantly correlated with contaminant levels. The local population estimated daily intake of PCBs and DDTs through fish consumption revealed that *S. cavalla* is a safe food. Such a conclusion is based on reference limits established by the United Nations (UN) specialized agencies.

Keywords: PCB. DDT. Chlorinated pesticide. *Scomberomorus cavalla*. Contaminant exposure. Risk assessment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ilustração do processo de destilação global dos poluentes orgânicos persistentes. Adaptado de Cipro (2007). 23
- Figura 2.** Estrutura química genérica das bifenilas policloradas (PCBs). As posições possíveis para substituição por átomos de cloro nos anéis aromáticos estão indicadas pelos números no bifenil. 25
- Figura 3.** Congêneres da bifenila policlorada (PCB) mais abundantes nas misturas técnicas comercializadas na Europa, denominados ICES-7. São eles: a) PCB-28, b) PCB-52, c) PCB-101, d) PCB-118, e) PCB-138, f) PCB-153 e g) PCB-180. Fonte: SciFinder. 25
- Figura 4.** Fórmula estrutural do pesticida organoclorado DDT e seus metabólitos. Fonte: SciFinder (2013). 29
- Figura 5.** Valores médios (em base úmida) das concentrações de PCBs e DDTs em músculo de peixes marinhos e estuarinos no Brasil. [1] Azevedo-Silva et al. (2007a); [2] Azevedo-Silva et al. (2009); [3] Weber (1983); [4] Lavandier et al. (2013); [5] Montone & Weber (1995); [6] Quinete et al. (2011); [7] Silva et al. (2003). 33
- Figura 6.** Exemplar de *Scomberomorus cavalla*, espécie-alvo do presente estudo. 35
- Figura 7.** Desenho esquemático do conjunto Soxhlet utilizado para extração: a) condensador; b) entrada de água para resfriamento do condensador; c) saída de água para resfriamento do condensador; d) Soxhlet; e) cartucho de vidro com fundo poroso; f) balão de fundo chato; g) pérolas de vidro. ... 41
- Figura 8.** Fluxograma que ilustra resumidamente os procedimentos analíticos utilizados na extração, purificação e injeção dos extratos em sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. 43
- Figura 9.** Rampa de temperatura utilizada para separação de PCBs no forno do cromatógrafo a gás. 45

Figura 10. Rampa de temperatura utilizada para separação de pesticidas organoclorados no forno do cromatógrafo a gás.....	45
Figura 11. Distribuição estatística do número de congêneres de PCB encontrados nos tecidos de <i>Scomberomorus cavalla</i> (n = 20) amostrado na Região Metropolitana do Recife.....	53
Figura 12. Concentrações (ng g ⁻¹ peso seco) dos sete congêneres do International Council for the Exploration of the Sea (ICES7) encontrados no presente estudo em músculo e fígado. Os PCBs 28 e 52 não foram detectados nas amostras. PCB-90/101 e PCB-138/160 representam coeluições no cromatograma.....	54
Figura 13. Concentração média de mono-orto e não-orto PCBs nas amostras de músculo e fígado de <i>Scomberomorus cavalla</i> amostrado na Região Metropolitana do Recife. As concentrações estão apresentadas em ng g ⁻¹ peso seco.	56
Figura 14. Distribuição de grupos homólogos de PCB em músculo de <i>Somberomorus cavalla</i> amostrado na Região Metropolitana do Recife e comparação com <i>Oncorhynchus masou masou</i> estudado em Hokkaido no Japão (MATSUMOTO <i>et al.</i> , 2014).	59
Figura 15. Proporção de DDT e seus metabólitos encontrada em músculo e fígado de <i>Scomberomorus cavalla</i> amostrado na Região Metropolitana do Recife. e na mistura técnica comercializada no Brasil (D'AMATO <i>et al.</i> , 2002).....	60
Figura 16. Análise de componentes principais entre parâmetros biológicos e congêneres de PCB no fígado e músculo de <i>Scomberomorus cavalla</i> amostrado na Região Metropolitana do Recife. As variáveis testadas foram: comprimento total (CT), teor de lipídios no fígado (P.L. Fíg), teor de lipídios no músculo (P.L. Mús), somatório de PCBs no fígado (Σ PCB fíg), somatório de PCBs no músculo (Σ PCBs mús), somatório de DDTs no fígado (Σ DDTs fíg), somatório de DDTs no músculo (Σ DDTs mús),	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físicoquímicas das séries homólogas de bifenilas policloradas (PCBs) a 25 °C.	24
Tabela 2.	Registro de alguns eventos e acidentes marcantes com bifenilas policloradas (PCBs) no Brasil e no mundo.	27
Tabela 3.	Principais pesticidas organoclorados proibidos e suas aplicações.	28
Tabela 4.	Compilação dos parâmetros biológicos e amostrais dos espécimes de <i>Scomberomorus cavalla</i> adquiridos na Região Metropolitana do Recife. ...	39
Tabela 5.	Percentual de recuperação média ($\pm$ desvio padrão) dos controles de qualidade do presente estudo.	49
Tabela 6.	Concentração de compostos organoclorados (ng g^{-1} peso seco) em fígado e músculo de <i>Scomberomorus cavalla</i> amostrado na Região Metropolitana do Recife. Legenda: n.d: não detectado; ClDs: clordanos; mús: músculo; fig: fígado; Σ PCBs: somatório de 182 congêneres de PCB; Σ DDTs: somatório de o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p','-DDE; Σ ClDs: somatório de α -clordano e γ -clordano.	52
Tabela 7.	Concentrações médias e faixa de variação de compostos organoclorados em diferentes espécies de peixe amostradas em diversos locais do planeta. Resultados expressos em ng g^{-1} peso seco.	62
Tabela 8.	Limites máximos permitidos para o somatório de PCBs e DDTs em pescado comercializado no Brasil e nos Estados Unidos.	68
Tabela 9.	Compilação de estudos publicados no Brasil sobre a contaminação de PCBs e DDTs em pescado comercial. Os valores representam concentração média e/ou amplitude (concentração mínima e máxima).	69
Tabela 10.	Fatores de equivalência tóxica à 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina (TEF), concentração de PCBs coplanares (Σ PCBs) e concentração de PCBs em equivalentes tóxicos de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina	

(TEQ-PCBs). Os valores de concentração representam a média encontrada em 20 exemplares de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife. Tais valores estão expressos em peso úmido, conforme estabelecido internacionalmente. Legenda: nd = não detectado..... 71

Tabela 11. Estimativa de ingestão diária (EID) de PCBs (em termos de equivalentes tóxicos de 2,3,7,8-TCDD, isto é, TEQ-PCBs) a partir do consumo de *Scomberomorus cavalla*. O peso corpóreo representa a média da população pernambucana em diferentes sexos e faixas etárias conforme IBGE (2010)..... 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACP** – Análise de Componentes Principais
- ADI** - Ingestão Diária Permitida (acceptable daily intake)
- ANOVA** - Análise da Variância
- BCO** – Branco
- CA** – Controle Analítico
- CETESB** - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CG/EM** – Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas
- CT** – Comprimento Total
- DBOFB** - 4,4'-dibromooctafluorbifenil
- DDD** - Diclorodifenildicloroetano
- DDE** - Diclorodifenildicloroetileno
- DDT** - Diclorodifeniltricloroetano
- DP** – Desvio Padrão
- EFSA** – Autoridade europeia para a segurança dos alimentos (European Food Safety Authority)
- F** - estatística do teste F da análise de variância
- FAO** – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
- FDA** – U.S. Food and Drug Administration
- gl** – graus de liberdade
- H** – estatística do teste H da análise de Kruskal-Wallis
- HCB** – Hexaclorobenzeno
- HCH** – Hexaclorociclohexano
- ICES** - International Council for the Exploration of the Sea
- JECFA** – Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares e Contaminantes (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)
- K_{ow}** – Coeficiente de Partição Octanol-Água
- LQ** – Limite de Quantificação
- MAPA** - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- MF** – Matriz Fortificada
- MFD** – Matriz Fortificada Duplicata
- MPA** – Ministério da Pesca e Aquicultura

MRC – Material de Referência Certificado

n – número de amostras

n.d. - não detectado

NIST - National Institute of Standards and Technology

NOAEL – No observed adverse effect level

OMS – Organização Mundial da Saúde

p – nível de significância do teste estatístico

p.l. – peso lipídico

p.s.- peso seco

p.u.- peso úmido

PCB – Bifenila policlorada

POP – Poluentes Orgânico Persistente

PT – Peso Total

RGP - Registro Geral da Atividade Pesqueira

r_s – coeficiente de correlação de Spearman

SIM – Selected Ion Monitoring

TCMX - Tetracloro-m-xileno

TEF - Fator de equivalência tóxica (Toxic Equivalency Factor)

TEQ - Equivalência Tóxica (Toxic Equivalency)

UE – União Européia

USEPA – United States Environmental Protection Agency

WHO – Organização Mundial de Saúde (World Health Organization)

LISTA DE APÊNDICES

- Apêndice 1.** Concentração (ng g^{-1}) de PCBs e DDTs em peixes marinhos e estuarinos amostrados na costa do Brasil. Legenda: p.u. = peso úmido; p.l. = peso lipídico; n.d. = não detectado. “Informações adicionais” apresenta o número de congêneres de PCBs e de DDTs estudados..... 74
- Apêndice 2.** Razão massa/carga (m/z) e abundância relativa dos m/z monitorados pelo espectrômetro de massas no método de análise de PCBs. 78
- Apêndice 3.** Razão massa/carga (m/z) e abundância relativa dos m/z monitorados pelo espectrômetro de massas no método de análise de pesticidas organoclorados..... 79
- Apêndice 4.** Resultado das análises de PCBs no material de referência certificado (NIST SRM 2974a). Para efeito de comparação também são apresentados os valores certificados de cada analito e a porcentagem de recuperação dos mesmos obtida com a metodologia proposta. Concentrações expressas em ng g^{-1} (peso seco)..... 80
- Apêndice 5.** Resultados das análises de pesticidas organoclorados no material de referência certificado (NIST SRM 2974a). Para efeito de comparação também são apresentados também os valores certificados de cada analito e a porcentagem de recuperação dos mesmos obtida com a metodologia proposta. Concentrações expressas em ng g^{-1} (peso seco)..... 81
- Apêndice 6.** Informações básicas e concentração (ng g^{-1} , base seca) de cada congêneres de PCB no músculo dos indivíduos de *Scomberomorus cavalla* amostrados na Região Metropolitana do Recife. Valores precedidos pelo símbolo "<" indicam concentração inferior ao limite de quantificação. Legenda: M = macho; F = fêmea; n.d. = não detectado; P.L = peso lipídico; P.S = peso seco..... 82

- Apêndice 7.** Informações básicas e concentração (ng g^{-1} , base seca) de cada congêneres de PCB no fígado dos indivíduos de *Scomberomorus cavalla* amostrados na Região Metropolitana do Recife. Valores precedidos pelo símbolo "<" indicam concentração inferior ao limite de quantificação. Legenda: M = macho; F = fêmea; n.d. = não detectado..... 88
- Apêndice 8.** Informações básicas e concentração (ng g^{-1} , base seca) de cada isômero de DDT e de clordano no músculo dos indivíduos de *Scomberomorus cavalla* amostrados na Região Metropolitana do Recife. Legenda: M = macho; F = fêmea; n.d. = não detectado; P.L = peso lipídico; P.S = peso seco..... 94
- Apêndice 9.** Informações básicas e concentração (ng g^{-1} , base seca) de cada isômero de DDT e de clordano no fígado dos indivíduos de *Scomberomorus cavalla* amostrados na Região Metropolitana do Recife. Legenda: M = macho; F = fêmea; n.d. = não detectado; P.L = peso lipídico; P.S = peso seco..... 95

SUMÁRIO

1.	Introdução	20
1.1.	Poluentes orgânicos persistentes.....	21
1.1.1.	Bifenilas policloradas	23
1.1.2.	Pesticidas organoclorados.....	27
1.2.	Organoclorados na Região Nordeste	30
1.3.	PCBs e DDTs em peixes marinhos e estuarinos no Brasil	31
1.4.	Pesca e importância nutricional	33
1.5.	Espécie alvo	35
2.	Objetivos.....	37
3.	Materiais e métodos	38
3.1.	Amostragem.....	38
3.2.	Cálculo da idade dos indivíduos	39
3.3.	Preparação das amostras	40
3.4.	Extração dos compostos organoclorados	40
3.5.	Concentração do extrato	41
3.6.	Quantificação da matéria orgânica extraível	42
3.7.	Purificação dos extratos	42
3.8.	Procedimentos de laboratório	44
3.8.1.	Limpeza e descontaminação do material	44
3.8.2.	Solventes e soluções utilizadas	44
3.9.	Procedimentos analíticos	44
3.9.1.	Condições cromatográficas.....	44
3.9.2.	Identificação e quantificação dos analitos	46
3.9.3.	Controles de qualidade	46
3.9.4.	Limite de quantificação	49
3.9.5.	Análises estatísticas	49
4.	Resultados e discussão.....	50
4.1.	Concentração de POPs nos tecidos de <i>S. cavalla</i>	50
4.1.1.	Bifenilas policloradas	53
4.1.2.	Padrão de distribuição de PCBs.....	56

4.2.	Pesticidas organoclorados.....	59
4.2.1.	DDT e metabólitos.....	60
4.3.	PCBs e DDTs em peixes: um panorama global.....	61
4.2.2.	Organoclorados em <i>S. cavalla</i>	62
4.4.	Exposição a organoclorados através do consumo de pescado.....	67
4.4.1.	Legislações nacionais de saúde	67
4.4.2.	PCBs indicadores.....	69
4.4.3.	PCBs semelhantes à 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina.....	70
4.4.4.	Estimativa de ingestão diária	71
5.	Conclusões.....	74
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICES	88
	ANEXO.....	96

1. Introdução

Em conjunto com o avanço científico, uma quantidade infindável de novos compostos químicos são descobertos e sintetizados continuamente. Com a crescente demanda pela fabricação e utilização destes compostos, a sua destinação final e os efeitos deletérios causados na biota são de difícil previsão. Conseqüentemente, alguns compostos sintéticos podem acumular e persistir por longos períodos de tempo com grande potencial de efeitos tóxicos à cadeia alimentar (KENNISH, 1997).

A história da poluição do ambiente aquático remonta o início da história da civilização humana (ISLAM e TANAKA, 2004). O meteórico desenvolvimento industrial desencadeou uma ascensão no volume de resíduos lançados no ambiente (YOGUI, 2002). Por um longo período, a humanidade concentrou seus esforços na fabricação de compostos químicos destinados a subsistência e manutenção de populações, deixando como legado resíduos, até então, com efeitos desconhecidos no meio ambiente. Produção e emissão de contaminantes são geralmente derivadas de ocupações humanas, seja através do uso de recursos naturais ou no desenvolvimento de infraestrutura, atividades agrícolas, desenvolvimento industrial, entre outros. O descarte incorreto dos resíduos humanos tem afetado diretamente os oceanos e suas comunidades. Em todo o mundo têm sido relatados danos à fauna marinha causados por resíduos antrópicos, sejam eles físicos (ex.: ingestão de partículas plásticas) ou químicos (ex.: alterações hormonais) (BÍCEGO *et al.*, 2006; BOERGER *et al.*, 2010; IVAR DO SUL e COSTA, 2014).

O destino de um contaminante é dirigido por processos de retenção (ex.: absorção/adsorção), transformação (ex.: biodegradação) e transporte (ex.: deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), além da interação de todos esses processos (MELO *et al.*, 2010). Como principais vias de aporte de contaminantes no ambiente marinho estão a drenagem superficial, a descarga fluvial e o transporte atmosférico (GORNI e WEBER, 2004). Os sedimentos constituem sumidouros temporários ou em longo prazo de contaminantes de origem continental (PEREIRA *et al.*, 2012). O controle da poluição aquática tem sido identificado como uma necessidade imediata para a gestão sustentável e conservação da pesca e recursos vivos existentes (ISLAM e TANAKA, 2004).

Os compostos orgânicos que tem ao menos um cloro, bromo, flúor ou iodo ligado a sua estrutura química são conhecidos como hidrocarbonetos halogenados. Eles incluem uma gama de substâncias variando de compostos voláteis de baixo peso molecular, que se

tornaram componentes comuns na atmosfera e águas superficiais do oceano, aos compostos de alto peso molecular, que estão amplamente distribuídos em sedimentos de estuários e áreas costeiras pelo mundo (KENNISH, 1997). Os compostos halogenados de baixo peso molecular mais conhecidos devido aos seus potenciais tóxicos são clorofluorometano, clorofluorocarbonos e suas variações. Estes foram muito empregados como aerossóis e gases refrigerantes, sendo intimamente relacionados à destruição da camada de ozônio. Os compostos halogenados de alto peso molecular estão presentes em maior quantidade no grupo dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) e estão entre os maiores representantes de riscos ambientais e à saúde humana (RITTER *et al.*, 1995). Neste grupo destacam-se os compostos organoclorados.

Compostos organoclorados foram introduzidos no ambiente principalmente após a Segunda Guerra Mundial (BORRELL *et al.*, 2010). São compostos com estruturas, na sua maioria, cíclicas (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). A ligação cloro-carbono presente nos organoclorados é muito resistente à hidrólise, sendo esta ligação responsável por conferir estabilidade à molécula e torná-la capaz de resistir à degradação biológica e fotolítica (RITTER *et al.*, 1995).

1.1. Poluentes orgânicos persistentes

Uma classe de produtos altamente tóxicos que vem sendo encontrada no ambiente são os POPs. Estes são compostos orgânicos halogenados, semivoláteis e de baixa solubilidade em água. Os POPs englobam três grandes grupos: (1) pesticidas organohalogenados; (2) produtos industriais e (3) subprodutos da manufatura, uso ou produção de compostos halogenados. São compostos químicos que não ocorrem naturalmente, sendo sintetizados exclusivamente pelo homem. Além disso, sua elevada lipofilicidade (alto K_{ow}) e estabilidade química tornam-nos persistentes no ambiente por longo período de tempo, o que facilita a sua ampla dispersão geográfica (WU *et al.*, 2012). Em níveis variados, que mudam de acordo com a sua composição, os POPs resistem à degradação fotolítica, biológica e química. Uma vez que um organismo é contaminado por tais substâncias (bioacumulação), estas tendem a contaminar outros animais em níveis superiores da cadeia alimentar (biomagnificação), exercendo seus efeitos tóxicos em diferentes níveis tróficos (PEREIRA, 2004). Esse acúmulo de contaminantes nos tecidos dos organismos ocorre através de inúmeras vias, incluindo alimentação, respiração e absorção através da derme (PENTEADO e VAZ, 2001). Os POPs

têm sido registrados como os contaminantes mais problemáticos entre os grupos de poluentes antropogênicos nas últimas décadas (HONG *et al.*, 2008). Suas características conferem a eles a capacidade de gerar danos notáveis até mesmo em baixas concentrações (GARCÍA-ALONSO *et al.*, 2011).

Esses contaminantes assumiram tamanha importância no cenário mundial que o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) propôs uma ação global para discutir a problemática. Em 2001, a Convenção de Estocolmo sobre POPs deu origem a um tratado internacional para proteger a saúde humana e o meio ambiente desses compostos químicos que ocasionam efeitos adversos em organismos vivos (UNEP, 2012). A Convenção de Estocolmo estabeleceu a eliminação da produção, utilização, importação e exportação de doze poluentes (dirty dozen) pelos países signatários do tratado. Desde então, esta lista vem sendo atualizada a cada conferência das partes signatárias e novos compostos têm sido adicionados. Após a Conferência das Partes realizada na Dinamarca em 2011 (COP 15), a nova lista conta com 21 POPs.

O Brasil assinou o texto da convenção em maio de 2001 e ratificou-o por meio do Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004. Decreto este que proíbe a produção, utilização e comercialização dos produtos a base de tais substâncias químicas devido ao grande risco que as mesmas apresentam ao meio ambiente e à saúde humana. Desde então, estabeleceu-se, por exemplo, que efluentes despejados em corpos de água não podem conter os POPs listados na Convenção de Estocolmo (CONAMA, 2006).

Pelas suas características de resistência a degradação e alta volatilidade (RUIZ-FERNANDEZ *et al.*, 2014), esses compostos são detectados até mesmo em zonas pristinas do planeta (KENNISH, 1997). No ambiente marinho, a entrada dos POPs pode ser por rios, escoamento continental em águas costeiras e precipitação atmosférica em áreas oceânicas (WHO, 2010). A entrada de contaminantes no ambiente marinho via transporte atmosférico seguido pela deposição em áreas oceânicas representa um terço do total (WILLIAMS, 1996). Devido a estes fatores, os POPs vêm sendo considerados como um problema ambiental de proporções globais (BREIVIK *et al.*, 2002). Alguns POPs (ex.: bifenilas policloradas) são mais facilmente volatilizados e transportados, através da atmosfera, de zonas de baixa latitude para zonas de alta latitude (Figura 1). Este padrão de transporte é conhecido como destilação global.

Figura 1. Ilustração do processo de destilação global dos poluentes orgânicos persistentes. Adaptado de Cipro (2007).

1.1.1. Bifenilas policloradas

Entre os compostos organoclorados estão as bifenilas policloradas (PCBs) que foram amplamente utilizadas principalmente como isolante em equipamentos elétricos. Além desse uso principal, PCBs foram utilizados em várias indústrias, por exemplo, como componentes de óleos de transformadores e condensadores, como fluidos hidráulicos e de troca de calor, como plastificantes em tintas, plásticos e selantes (BODIGUEL *et al.*, 2009). A contaminação por PCBs é um clássico caso da poluição ambiental causada pela era moderna (MASCI *et al.*, 2015). Eles compreendem um grupo de 209 congêneres com número de átomos de cloro ligados ao bifenil variando de 1 a 10 (Tabela 1) (SZLINDER-RICHERT *et al.*, 2009). Sua fórmula química empírica é $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (Figura 2). O número e posição dos átomos de cloro no grupo bifenil vão definir a conformação espacial da molécula e o potencial genotóxico dos congêneres (GONÇALVES, 2011).

Tabela 1. Propriedades físicoquímicas das séries homólogas de bifenilas policloradas (PCBs) a 25 °C.

Grupo homólogo	Peso molecular (Da)	Massa de cloro (%)	Pressão de Vapor (Pa)	Coefficiente de Partição octanol-água (log K _{ow})	Solubilidade em água (µg L ⁻¹)
Monocloro	188,7	18,8	9,2x10 ⁻² -2,2x10 ⁻³	4,5-4,7	1300-7000
Dicloro	223,1	31,8	7,5x10 ⁻¹ -3,70x10 ⁻²	5,0-5,6	56-790
Tricloro	257,6	41,3	1,3x10 ⁻¹ -1,10x10 ⁻²	5,6-6,1	15-640
Tetracloro	292	48,6	4,4-1,8x10 ⁻¹	5,9-6,7	19-170
Pentacloro	326,4	54,3	0,88-5,3	6,4-7,5	4,5-12
Hexacloro	360,9	58,9	0,2-1,9	7,1-8,3	0,44-0,91
Heptacloro	395,3	62,8	4,8x10 ⁻² -0,53	7,9	0,47
Octacloro	429,8	66	9x10 ⁻³ -7,8x10 ⁻²	8,4-8,6	0,18-0,27
Nonacloro	464,2	68,7	1,1x10 ⁻² -3,2x10 ⁻²	9,1	0,11
Decacloro	498,7	71,2	5,6x10 ⁻³	9,6	0,016

Fonte: Pereira (2004).

A combustão incompleta dos PCBs é uma das formas de dar origem a produtos ainda mais tóxicos, como dioxinas e furanos. Os congêneres que apresentam dois átomos de cloro na posição *para*, ao menos dois átomos de cloros na posição *meta* e não apresentam cloro na posição *orto* são os mais tóxicos (ex.: PCBs 77, 81, 126 e 169). Esta classificação se dá pela maior afinidade com o receptor Ah (arylhydrocarbon). Os mecanismos de ação bioquímica destes compostos são semelhantes aos da 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD), incluindo seus efeitos tóxicos (MASCI *et al.*, 2015). A afinidade pelo receptor Ah decresce drasticamente com o aumento de substituições na posição *orto*. Apenas alguns congêneres mono-*orto* substituídos, tais como a 2,3,3',4,4'-pentaclorobifenila (PCB-105) e a 2,3',4,4',5-pentaclorobifenila (PCB-118) apresentam alguma capacidade em ligar-se ao receptor Ah (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2007b).

Apesar do grupo de bifenilas policloradas possuir 209 congêneres, nem todos têm elevada toxicidade. Dos 209, cerca de 130 são encontrados em misturas técnicas (WHO, 1992). E destes, 7 foram listados pela Community Bureau of Reference como os mais abundantes nas misturas utilizadas na Europa (WEBSTER *et al.*, 2013). Eles são conhecidos como ICES-7. São eles: PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 (Figura 3). Atualmente, vários estudos em diversas partes do mundo utilizam os ICES-7 como indicadores de contaminação por PCBs na biota (SOBEK *et al.*, 2010; BALDASSIN *et al.*, 2012; MASCI *et al.*, 2015), já

que a maior parte das misturas técnicas comercializadas ao redor do mundo apresentavam estes congêneres como mais abundantes (BREIVIK *et al.*, 2007).

Figura 2. Estrutura química genérica das bifenilas policloradas (PCBs). As posições possíveis para substituição por átomos de cloro nos anéis aromáticos estão indicadas pelos números no bifenil.

Figura 3. Congêneres da bifenila policlorada (PCB) mais abundantes nas misturas técnicas comercializadas na Europa, denominados ICES-7. São eles: a) PCB-28, b) PCB-52, c) PCB-101, d) PCB-118, e) PCB-138, f) PCB-153 e g) PCB-180. Fonte: SciFinder.

PCBs foram produzidos nos EUA a partir de 1929, sob o nome comercial de Aroclor, até que a Monsanto suspendeu a produção do produto no final de 1970 (RUIZ-FERNANDEZ *et al.*, 2014). Foi estimado que, entre 1930 e 1971, 1.500.000 toneladas de PCBs foram produzidos e comercializados mundialmente (PEREIRA, 2004), estando 40% disperso no ambiente e o restante ainda em uso (MOHR e COSTABEBER, 2012). No Brasil, as misturas técnicas de PCBs mais utilizadas foram o Aroclor 1254 e o Aroclor 1260. O código numérico após o nome comercial do composto representa o número de carbonos (12) e a porcentagem de cloros (em massa) na mistura (54 e 60, respectivamente).

As bifenilas policloradas são persistentes na natureza devido à alta estabilidade física e química, características que fizeram dos PCBs extremamente atrativos para o uso industrial (HASSAN *et al.*, 2013). Ainda que a produção e o uso destes compostos químicos tenham sido banidos ou limitados em diversas regiões, quantidades consideráveis destes poluentes

ainda circulam no ambiente (MEIJER *et al.*, 2003). Tais quantidades foram liberadas no meio ambiente devido a práticas de descarte inadequado, acidentes e vazamentos de instalações industriais (Tabela 2). O registro mais famoso de contaminação por PCBs foi o caso de Yusho (Japão). Uma grande quantidade de óleo vazou de trocadores de calor e se misturou ao óleo de arroz produzido na fábrica. A contaminação não foi logo descoberta e esse óleo foi comercializado normalmente. Muitos casos de doenças após este fato foram associados à ingestão do óleo contaminado (TSUKIMORI *et al.*, 2013). Devido a esse acidente, o Japão foi o primeiro país a proibir o uso desses compostos em 1969 (PENTEADO e VAZ, 2001).

Embora tenha sido proibido qualquer tipo de comercialização ou utilização, muitos transformadores de concessionárias de energia ainda contêm óleo a base de PCBs, já que a vida útil de um transformador é de 40 anos e o óleo a base destes organoclorados foi proibido no Brasil em 1981 (PEREIRA, 2004). No final de 2012, em Santa Catarina, a Polícia Federal abriu um inquérito para investigar o vazamento de 12 mil litros de óleo contendo PCBs. O vazamento contaminou o cultivo de ostras local e levou à proibição temporária da pesca. A hipótese mais aceitável para o vazamento foi o roubo das tampas cromadas dos transformadores antigos que estavam estocados em uma subestação desativada da companhia de energia local (ROVAI, 2013).

Tabela 2. Registro de alguns eventos e acidentes marcantes com bifenilas policloradas (PCBs) no Brasil e no mundo.

Ano de ocorrência	Descrição do evento ou acidente envolvendo PCBs
1966	Registro na Suécia da presença de PCBs em tecidos de aves.
1968	Acidente em uma indústria de óleo de arroz em Yusho, Japão. O vazamento de óleo contendo PCBs contaminou o óleo de arroz produzido na fábrica e atingiu 1200 pessoas que, após o consumo do óleo, apresentaram distúrbios de saúde generalizados e irreversíveis.
1970	Confirmada a presença de PCBs no meio ambiente dos Estados Unidos.
1979	Em Yu-cheng, Taiwan, houve a contaminação do óleo de arroz, com fluidos industriais KC-400 e KC-500 (nomes comerciais da mistura de PCBs na Ásia). No óleo contaminado foi encontrada uma concentração de $196 \mu\text{g g}^{-1}$ de PCBs.
1981	Em Binghamton, NY, Estados Unidos um incêndio em um transformador provocou a combustão da mistura de PCBs que entrou no sistema de ventilação de um edifício, sendo espalhado por toda a área interna do mesmo, causando a contaminação de muitos trabalhadores. A descontaminação do edifício de 19 andares demorou três anos.
1984	Incêndio em um banco de capacitores durante o ensaio de um transformador de potência em Quebec, Canada. Neste acidente houve o derramamento de 670 litros de Aroclor (nome comercial da mistura de PCBs na América do Norte) e 2560 litros de óleo mineral isolante no meio ambiente.
1985	Durante o transporte de um transformador de Quebec para Alberta, no Canadá, houve um vazamento de cerca de 400 litros de líquido isolante contendo 56% de PCBs. Esse vazamento contaminou 100 km da auto-estrada TransCanada, assim como todos os veículos que utilizavam a rodovia.
1987	Em Curitiba, no Paraná, houve um vazamento de um transformador isolado a Ascarel (nome comercial da mistura contendo PCBs no Brasil). Explode, no Rio de Janeiro, um transformador isolado a Ascarel, com contaminação da brita (pisos) e dos equipamentos próximos.
2012	Vazamento de Ascarel de transformadores em desuso estocados em Santa Catarina, causando prejuízos na aquicultura local.

Fontes: Penteadó e Vaz (2001) e Rovai (2013).

1.1.2. Pesticidas organoclorados

Outro grupo de POPs inclui os pesticidas organoclorados (Tabela 3). Pesticidas são compostos químicos utilizados no controle de pragas e fungos que foram idealizados para diminuir os prejuízos e aumentar a produtividade na agricultura, além de erradicar vetores de doenças. Dentro deste grupo estão os derivados do diclorodifenil (DDT, seus metabólitos DDE e DDD, e o metoxicloro), o hexaclorobenzeno (HCB), os hexaclorocicloexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH), os ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano, nonaclaro, endosulfan, heptaclaro e heptaclaro-epóxido) e os hidrocarbonetos clorados (mirex, toxafeno e clorodecona) (D'AMATO *et al.*, 2002). A lixiviação para os rios de áreas agrícolas pulverizadas com os pesticidas organoclorados também é uma importante fonte destes compostos para os oceanos além da volatilização (YOGUI, 2002). A utilização de

agroquímicos vem aumentando de forma gradual ao longo dos anos. Em 2003 atingiu 2,6 milhões de toneladas, sendo 85% deste total consumido na agricultura (MELO *et al.*, 2010). Na década de 1990, a venda de pesticidas no Brasil sofreu uma incrível ascensão, passando de US\$ 980.509 em 1989 para US\$ 2.346.539 em 1999 (KOIFMAN *et al.*, 2002).

Tabela 3. Principais pesticidas organoclorados proibidos e suas aplicações.

Compostos	Principais aplicações
Aldrin e dieldrin	Utilizados no tratamento de sementes, preservação de madeira e como inseticida em lavouras. O dieldrin foi utilizado também no controle de vetores de doenças.
Clordano	Empregado no controle de cupim e como inseticida de amplo espectro em diversas plantações.
DDT	Extensivamente utilizado na agricultura e no controle de doenças.
Endosulfan	Inseticida utilizado em culturas alimentícias, tabaco e algodão. Também foi utilizado na preservação de madeira.
Endrin	Praguicida utilizado contra insetos, roedores e pássaros.
HCH	Inseticida no tratamento de madeira e grãos. Também foi utilizado no controle de roedores e no tratamento de sarna e piolho, além do combate aos vetores das doenças de chagas e malária.
Heptacloro	Biocida no tratamento do solo e também utilizado no controle de formigas, lagartas, larvas de insetos, cupins e besouros.
Metoxicloro	Análogo ao DDT, este foi utilizado como praguicida efetivo contra moscas, mosquitos, baratas e uma ampla variedade de outros insetos.
Mirex	Efetivo no combate a formigas, cupins e outros insetos. Posteriormente também foi utilizado como retardante de chamas.

Fonte: CETESB (2014).

1.1.2.1. DDT e metabólitos

A mistura técnica contendo DDTs (Figura 4) foi considerada uma das substâncias sintéticas mais utilizadas e estudadas no século passado (D'AMATO *et al.*, 2002). O uso do DDT surgiu como uma alternativa à aplicação de arsênio nas lavouras - um metal altamente tóxico e persistente (JARDIM *et al.*, 2009). A formulação técnica do pesticida DDT é uma mistura de p,p'-DDT (77%) e compostos correlacionados. Mais de cem mil toneladas de DDT foram utilizadas desde 1950 no Brasil (ALMEIDA *et al.*, 2007). Em nível mundial, os danos ambientais do DDT foram inicialmente divulgados na década de 1960 quando a escritora americana Rachel Carson descreveu, em seu livro “Primavera Silenciosa”, a morte de pássaros e associou o fato à utilização do produto. No livro, o DDT é apelidado de “*elixir da morte*” e o seu mecanismo de acumulação em tecidos adiposos é mencionado.

Em alguns países (ex.: Zâmbia) o produto ainda é utilizado no combate à malária (CETESB, 2014). Metoxicloro foi desenvolvido para substituir o DDT. Apresenta as mesmas

características que o composto antecessor, porém com menor toxicidade e persistência. Em geral, o DDT tem meia vida curta no ambiente (MELO *et al.*, 2010). O composto tende a se degradar em DDE e DDD por interação química (ex.: volatilização seguida de reação fotolítica), ou pode ser biotransformado por microorganismos do solo, ou sofre metabolização no organismo do animal que o ingere. Por oxidação o DDT perde um HCl e é convertido para DDE, enquanto por redução, um átomo de cloro é perdido, originando o DDD (YOGUI, 2002).

Figura 4. Fórmula estrutural do pesticida organoclorado DDT e seus metabólitos. Fonte: SciFinder (2013).

1.1.2.2. Hexaclorociclodienos (HCHs)

O principal isômero do grupo dos HCHs é o γ -HCH, popularmente conhecido como lindano (KENNISH, 1997). O pesticida foi amplamente utilizado como inseticida em frutas, hortaliças, controle de sarnas e piolhos, além de ter seu uso registrado para o tratamento de madeira. Foi utilizado no combate aos vetores da doença de chagas e da malária. Diferentemente dos outros pesticidas organoclorados, os HCHs apresentam certa solubilidade em água, facilitando a sua dispersão no ambiente aquático (CETESB, 2014).

1.1.2.3. Ciclodienos

Ciclodienos são considerados como o grupo de pesticidas mais tóxicos dentre os organoclorados (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). Estão inseridos no grupo dos ciclodienos os compostos aldrin, dieldrin, endrin, heptacoloro, heptacoloro epóxido, clordano, oxiclordano,

nonacloro e outros (YOGUI, 2002). O heptacloro é um biocida que foi utilizado no tratamento do solo (antes do plantio de sementes de milho e pequenos grãos) ou aplicado diretamente nas folhagens. Ele foi empregado no controle de pragas domésticas como formiga, cupins, besouros e outros insetos em solos cultivados ou não. O uso doméstico do produto também foi registrado (CETESB, 2014). Heptacloro epóxido é um subproduto da oxidação do heptacloro por microorganismos (KENNISH, 1997). Inseticida de amplo espectro, o clordano foi largamente utilizado em culturas de legumes, milho, cana-de-açúcar, frutas e algodão (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). Uma mistura das formas *cis* e *trans*-clordano formam o produto técnico do pesticida (EPA, 1997). Outra importante aplicação foi a utilização do composto como descupinizante, que foi a principal via de exposição à população em geral, já que o pesticida apresenta pouca mobilidade e migração (CETESB, 2014).

1.1.2.4. Mirex

O mirex foi sintetizado pela primeira vez em 1945 (KENNISH, 1997), porém sua comercialização teve início em 1958 (CHOI *et al.*, 2011). Utilizado como inseticida principalmente no controle de formigas tanajura, cupins e outros insetos, o mirex foi também utilizado como retardante de chamas em plástico, borrachas e materiais elétricos. Porém, para este uso recebeu o nome de declorano (CETESB, 2014).

1.2. Organoclorados na Região Nordeste

Um grande monitoramento realizado na costa das Américas do Norte, Central e do Sul (SERICANO *et al.*, 1995) avaliou a distribuição de contaminantes orgânicos a partir da contaminação de bivalves. As amostras foram coletadas em um total de 76 pontos localizados em mais de 20 países, incluindo o Brasil. Os contaminantes analisados foram pesticidas organoclorados, PCBs e HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Recife apresentou níveis de PCBs acima da média, com 280 ng g⁻¹ peso seco. Araújo *et al.* (1998) estudaram a contaminação por PCBs e pesticidas organoclorados em ostras, água e sedimento na região de Itamaracá/PE. Na pesquisa não foram encontrados organoclorados acima dos limites de detecção do método. Anzolin *et al.* (2012) investigaram a presença de metais, PCBs e pesticidas organoclorados no sangue do peixe-boi (*Trichechus manatus*) na sede do Projeto Peixe-Boi em Itamaracá/PE e em dois estuários naturais no estado de Alagoas. O estudo não detectou a presença de PCBs no sangue dos animais. Isso pode ter ocorrido porque a espécie é herbívora, ou seja, situa-se em um baixo nível trófico na cadeia alimentar, onde a

transferência de contaminantes se dá apenas do produtor para o consumidor primário. Por isso, a bioacumulação de POPs tende a ser baixa em *T. manatus* (BRAZOVÁ *et al.*, 2012). Dados preliminares de análises realizadas pelo Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) em 2011 revelaram a presença de PCBs no sedimento coletado na desembocadura do Rio Capibaribe (0,58 ng g⁻¹ peso seco), na Bacia do Pina (4,37 ng g⁻¹ peso seco) e no Estuário de Suape (0,94 ng g⁻¹ peso seco) (Yogui, comunicação pessoal). Entre o sul da Bahia e o norte do Espírito Santo, elasmobrânquios capturados na quebra da plataforma continental apresentaram baixa contaminação por 22 PCBs, 3 DDTs, HCB e lindano em músculo. As concentrações encontradas de PCBs foram: 10,2 ng g⁻¹ peso úmido em *Sphyrna zygaena*, 9,32 ng g⁻¹ em *Isurus oxyrinchus* e 8,29 ng g⁻¹ em *Alopias superciliosus*. Nestas mesmas espécies foram encontrados, respectivamente, 2,26, 1,87 e 2,04 ng g⁻¹ peso úmido de DDTs. A concentração de HCB foi 0,03 ng g⁻¹ peso úmido em *I. oxyrinchus*, 0,11 ng g⁻¹ peso úmido em *S. zygaena* e 0,12 ng g⁻¹ peso úmido em *A. superciliosus* (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2009).

1.3. PCBs e DDTs em peixes marinhos e estuarinos no Brasil

O primeiro estudo sobre organoclorados em peixes marinhos no Brasil foi publicado em 1983 (ver WEBER, 1983). No total foram encontrados somente onze estudos sobre o tema, evidenciando uma carência de informações sobre a problemática (Apêndice 1). As amostragens foram realizadas entre 1979 (WEBER, 1983) e 2009 (QUINETE *et al.*, 2011). Os trabalhos encontrados foram realizados majoritariamente na Região Sudeste (82%). Foram estudadas 34 espécies de peixes marinhos/estuarinos que pertencem a 24 famílias diferentes. Esta diversidade de espécies estudadas é interessante para a inserção de novas espécies como biomonitoras de contaminantes, porém dificulta a comparação dos resultados.

Em poucos estudos (36%) as mesmas espécies se repetem. A espécie mais estudada (três trabalhos publicados entre 2003 e 2013) foi *Micropogonias furnieri*. A área de estudo nessas investigações foi a costa do Rio de Janeiro e as concentrações médias encontradas em músculo (em base úmida) são semelhantes: 72,9 ng g⁻¹ (SILVA *et al.*, 2003), 106 ng g⁻¹ (QUINETE *et al.*, 2011) e 196 ng g⁻¹ (LAVANDIER *et al.*, 2013).

Dentre as espécies amostradas foi possível observar diversos graus de contaminação em peixes que pertencem a grupos, posições tróficas, hábitos e habitats distintos (ex.:

pelágico/demersal, elasmobrânquio/teleósteo, carnívoro/herbívoro, consumidor primário/predador de topo). É possível que a localização das amostragens esteja tendenciando o agrupamento de espécies contaminadas, pois os estudos que apresentaram maiores concentrações foram realizados no estado do Rio de Janeiro, em diversas espécies de peixes com diferentes hábitos alimentares.

Considerando apenas os trabalhos que analisaram músculo e apresentaram seus resultados em base de peso úmido (Figura 5), o menor valor médio foi encontrado em tubarões da espécie *Prionace glauca* (3,15 ng g⁻¹) coletados na costa central do Brasil entre o sul da Bahia e o norte do Espírito Santo (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2007a). As espécies mais contaminadas por PCBs foram *Micropogonias furnieri* e *Trichiurus lepturus* (ambas com média de 196 ng g⁻¹) coletadas na Baía de Ilha Grande, Rio de Janeiro (LAVANDIER *et al.*, 2013). As distintas médias encontradas refletem a amplitude de concentrações de PCBs que podem ser encontradas em diferentes espécies. Enquanto *M. furnieri* e *T. lepturus* são espécies estuarina e costeira, respectivamente, *P. glauca* é uma espécie oceânica que habita áreas mais distantes das fontes de contaminantes. Para os DDTs, a menor média (em base úmida) foi encontrada também no tubarão *P. glauca* (0,93 ng g⁻¹) (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2007a). O maior valor médio foi encontrado no estudo de Weber (1983) realizado no Atol das Rocas, onde a espécie recifal *Alutera scripta* apresentou a concentração de 17 ng g⁻¹.

É interessante comparar as concentrações encontradas em diferentes espécies de peixes nas ilhas oceânicas São Pedro e São Paulo e Atol das Rocas coletados em 1979 (90 ng g⁻¹ de PCBs e 17 ng g⁻¹ de DDTs, ambas em base úmida) (WEBER, 1983) com o estudo realizado na costa de São Paulo entre 1986 e 1987 (9,5 ng g⁻¹ de PCBs e 1,4 ng g⁻¹ de DDTs, ambas em base úmida) (MONTONE e WEBER, 1995). Os registros de PCBs e DDTs são maiores nas ilhas oceânicas. Considerando que o pico de produção de tais compostos organoclorados ocorreu entre as décadas de 1960 e 1980 (BREIVIK *et al.*, 2002; D'AMATO *et al.*, 2002), é possível associar as concentrações encontradas nas ilhas oceânicas ao transporte atmosférico de longo alcance e à maior proximidade com fontes de emissão nos países desenvolvidos do hemisfério norte.

Figura 5. Valores médios (em base úmida) das concentrações de PCBs e DDTs em músculo de peixes marinhos e estuarinos no Brasil. [1] Azevedo-Silva et al. (2007a); [2] Azevedo-Silva et al. (2009); [3] Weber (1983); [4] Lavandier et al. (2013); [5] Montone & Weber (1995); [6] Quinete et al. (2011); [7] Silva et al. (2003).

1.4. Pesca e importância nutricional

Dados do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA) revelaram que em 2010 a Região Nordeste foi responsável pela maior produção de pescado do país com 410.532 t, respondendo por 32,5% da produção nacional (MPA, 2011). Segundo dados do Registro Geral da Atividade Pesqueira (RGP) do MPA, até 31/12/2010 estavam registrados e ativos 853.231 pescadores profissionais, distribuídos nas 27 Unidades da Federação. A Região Nordeste concentra o maior número de pescadores, com 372.787 registros que representam 43,7% do

total do país, mostrando a importância que a região tem no cenário econômico e pesqueiro brasileiro (MPA, 2011).

A pesca vem se mostrando tão importante para o país que o MPA tem desenvolvido campanhas baseadas em propagandas audiovisuais, *outdoors* e panfletos eletrônicos para aumentar o consumo de pescado. O objetivo inicial era elevar o consumo por habitante de 9 kg para 12 kg anuais, que é a quantidade recomendada pela Organização Mundial da Saúde (SARTORI e AMANCIO, 2012). Os resultados tem sido expressivos. Em dois anos de campanha, o aumento do consumo de peixes superou em 21% a recomendação da OMS, alcançando um valor médio de 14,5 quilos de pescado por habitante em 2014 (MPA, 2014). Além da importância social com a geração de renda e empregos, o pescado é uma rica fonte de proteína de elevado valor nutricional, sendo ainda uma das melhores fontes de ômega-3 e ômega-6 disponíveis. Além disso, peixes também contêm proteínas altamente digeríveis e um número de micronutrientes benéficos, tais como vitaminas B₃, D e E, cálcio, zinco e selênio, que são essenciais para a manutenção das funções fisiológicas normais em seres humanos (ZHEN-YU DU *et al.*, 2012). Paralelamente, a ingestão deste alimento também é uma importante via de exposição humana a contaminantes ambientais (AFONSO *et al.*, 2013).

Assim como o Ministério da Saúde promove campanhas para o consumo de pescado no Brasil, a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) incentiva e recomenda o consumo de pescado desde que se faça uma prévia avaliação dos nutrientes e contaminantes, tais como PCBs e dioxinas (FAO, 2010). Baptista *et al.* (2013a) afirmaram que os PCBs têm alto potencial para bioacumular em peixes. Llobet *et al.* (2003) relatou que, para a população de 20 a 65 anos, com média de 70 kg na Catalunha, Espanha, a maior contribuição para a ingestão de PCBs na dieta foi representada pelo consumo de pescado (55% do total). Os riscos à saúde ocasionados por POPs, como PCBs e pesticidas organoclorados, incluem o desenvolvimento de câncer, alteração na funcionalidade da tireóide, interferência no sistema reprodutivo e maior incidência de doenças cardiovasculares, hepáticas e diabetes (CARPENTER, 2006). Estudos toxicológicos realizados em cobaias têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos (PENTEADO e VAZ, 2001).

1.5. Espécie alvo

A espécie de importância comercial proposta para a realização desta pesquisa é *Scomberomorus cavalla* (Cuvier, 1829), popularmente conhecida como cavala ou cavala-branca (Figura 6). Na Região Nordeste, *S. cavalla* ocorre do Piauí à Bahia (COSTA e LACERDA, 2009). É capturada entre as isóbatas de 20 e 200 m com linha-de-mão de superfície. *S. cavalla* é uma das espécies de maior representatividade nas pescarias artesanais da Região Nordeste, constituindo 9,9% dos desembarques (NOBREGA e LESSA, 2009) com um rendimento médio de 3.307 t ano⁻¹. Esses números colocam *S. cavalla* entre as três espécies mais representativas para a pesca da região (CEPENE, 2008).

Figura 6. Exemplo de *Scomberomorus cavalla*, espécie-alvo do presente estudo.

Como em outros membros do gênero *Scomberomorus*, a alimentação de *S. cavalla* consiste basicamente de peixes, com menores quantidades de camarões peneídeos e lulas (COSTA e LACERDA, 2009). Alguns gêneros da família Clupeidae como *Opisthonema* (*Opisthonema oglinum*), *Harengula* e *Brevoortia* são presas particularmente importantes na alimentação de *S. cavalla*. Outros peixes comumente predados incluem carangídeos (família Carangidae), pargos (família Lutjanidae), mulata (família Pomadasyidae) e agulha-preta (família Hemiramphidae) (FAO, 1983).

S. cavalla tem sido recentemente utilizada para a avaliação de metais pesados na costa atlântica (CAI *et al.*, 2007; PLOETZ *et al.*, 2007; COSTA e LACERDA, 2009; GLOVER *et al.*, 2010), mas ainda não foram realizados estudos sobre a contaminação por organoclorados nesta espécie. Ela apresenta os requisitos básicos para um biomonitor de contaminação por poluentes orgânicos. Entre tais requisitos pode-se destacar o lento crescimento da espécie ($L_{50} \cong 5$ anos). Considerando a bioacumulação de contaminantes ao longo da vida do animal,

espera-se que, quanto mais velho o indivíduo, maiores serão as concentrações de contaminantes devido ao maior tempo de exposição. Além disso, *S. cavalla* encontra-se próxima ao topo de sua cadeia alimentar (PULKRABOVA *et al.*, 2007), fato que favorece a acumulação de POPs devido à sua biomagnificação.

2. Objetivos

1. Implementar metodologia para análise de PCBs e pesticidas organoclorados no Laboratório OrganoMAR;
2. Investigar a presença de PCBs e pesticidas organoclorados em tecidos (fígado e músculo) de exemplares de *Scomberomorus cavalla* adquiridos em colônias de pesca da Região Metropolitana do Recife;
3. Avaliar uma possível associação entre parâmetros biológicos e as concentrações dos contaminantes no fígado de *S. cavalla*;
4. Estimar a ingestão de PCBs e DDTs pela população humana através do consumo desta espécie e verificar se a ingestão está excedendo os limites recomendados por diversas instituições nacionais e internacionais.

3. Materiais e métodos

3.1. Amostragem

Os peixes foram adquiridos em duas colônias de pesca entre agosto de 2013 e maio de 2014: Brasília Teimosa (BT) e Candeias (C). A primeira, Brasília Teimosa, está situada na cidade do Recife. Os peixes vendidos nesta colônia são provenientes de pesca com pequenas embarcações (jangada) e chegam aos pontos de venda no mesmo dia em que são pescados. A segunda, Candeias, fica na Região Metropolitana do Recife, na cidade de Jaboatão dos Guararapes. Nesta colônia a pesca é feita com barcos a motor que em geral permanecem de 4 a 5 dias no mar, a uma distância aproximada de 19 milhas da costa. Os animais capturados foram acondicionados em gelo na própria embarcação até o momento do desembarque e venda.

Foram adquiridos no total 20 peixes inteiros. A amostragem selecionou apenas indivíduos maduros (ou seja, acima de 4 kg ou 70 cm). Ainda em campo, o peso corpóreo total (PT) foi registrado em balanças comerciais (digitais) disponibilizadas em cada ponto de venda. Em um segundo momento, com o auxílio de um ictiômetro, foi registrado o comprimento total e o comprimento furcal (Tabela 4) no Laboratório OrganoMAR. Todos os exemplares foram dissecados para coleta de músculo e fígado. Para a dissecação, todo o material que entrou em contato com as amostras era de aço inoxidável e foi previamente lavado sequencialmente com metanol, diclorometano e n-hexano. Amostras de fígado, gônada e músculo foram acondicionadas individualmente em formas de alumínio previamente calcinadas em forno mufla a 450 °C por 4 horas. As amostras de músculo foram retiradas da região da primeira nadadeira dorsal do animal, bilateralmente. As amostras de fígado e gônada foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, modelo AY220). As gônadas foram medidas individualmente (direita e esquerda), com régua de alumínio, e o estágio de desenvolvimento gonadal do animal foi determinado macroscopicamente de acordo com a escala desenvolvida por Vazzoler (1996): imaturo, em maturação, maduro, esgotado e em repouso (ver Anexo 1).

Tabela 4. Compilação dos parâmetros biológicos e amostrais dos espécimes de *Scomberomorus cavalla* adquiridos na Região Metropolitana do Recife.

Peixe	Data da coleta	Peso Total (g)	Comp. Total (cm)	Sexo	Estágio de maturação	Local de coleta	Idade (anos)
1	17/08/2013	4125	92,5	M	Maduro	Candeias	9
2	08/09/2013	4895	91,5	M	Maduro	Candeias	7
3	11/09/2013	3950	89,5	F	Repouso	Candeias	6
4	11/09/2013	5725	99	F	Maduro	Candeias	8
5	21/09/2013	4730	92	F	Maduro	Candeias	6
6	30/11/2013	4665	96,5	F	Maduro	Candeias	7
7	25/02/2014	4670	95	F	Maturação	Candeias	7
8	25/02/2014	5730	96,3	F	Repouso	Candeias	8
9	25/02/2014	3855	85,5	F	Maturação	Candeias	6
10	25/02/2014	3255	85,5	F	Maturação	Candeias	6
11	07/03/2014	12010	120	M	Maduro	Candeias	17
12	11/03/2014	3080	80,5	F	Maduro	Brasília Teimosa	5
13	11/03/2014	6160	103,4	M	Maduro	Brasília Teimosa	9
14	26/03/2014	4775	93	F	Maduro	Candeias	7
15	26/03/2014	4575	97,2	F	Repouso	Candeias	7
16	26/03/2014	3239	82	F	Maturação	Candeias	6
17	01/04/2014	4010	92	F	Repouso	Brasília Teimosa	6
18	01/04/2014	3905	89,8	F	Maturação	Brasília Teimosa	6
19	05/04/2014	6855	105,1	F	Maduro	Candeias	8
20	07/05/2014	4780	93,5	F	Maduro	Candeias	7

3.2. Cálculo da idade dos indivíduos

A idade dos indivíduos foi calculada utilizando a equação de von Bertalanffy descrita a seguir. Os parâmetros da população utilizados na equação foram obtidos de Nóbrega e Lessa (2009).

$$L_t = L_{\infty}(1 - e^{-k(t-t_0)})^{1/b}$$

onde, L_t = comprimento na idade t ;

L_{∞} = comprimento furcal assintótico médio

k = constante da taxa de crescimento

t = idade do indivíduo

t_0 = idade em que o comprimento é teoricamente zero

b = incremento da taxa de crescimento relativa

3.3. Preparação das amostras

Para a determinação do peso seco do tecido por gravimetria, todas as amostras foram processadas em temperatura ambiente, passando por descongelamento quando necessário, sempre ao abrigo da luz. Cada amostra foi homogeneizada por inteiro para garantir que a parcela analisada representasse o todo. Um grama de amostra úmida foi pesado em balança analítica e mantido em estufa a 75 °C por 24 h para secagem total do tecido amostrado. Em seguida, o material seco foi novamente pesado e recolocado na estufa por mais 2 h sob a mesma temperatura. Por fim, as amostras foram pesadas novamente para a confirmação do peso constante. As amostras que não atingiram o peso constante retornaram à estufa por mais 2 h até que a constância de massa fosse atingida. Segundo o fabricante, o erro de pesagem da balança é de 1 mg. A equação utilizada para o cálculo do peso seco foi:

$$PS = \left(\frac{S - B}{U - B} \right) \times 100$$

Onde: PS = peso seco da amostra (%)
S = peso da amostra seca + béquer (g)
U = peso da amostra úmida + béquer (g)
B = peso do béquer (g)

As amostras de fígado e músculo foram acondicionadas individualmente em frascos de vidro e congeladas a -20 °C. Em seguida, os frascos foram acoplados às portas do manifold do liofilizador (SP Scientific, modelo VirTis Benchtop 2k). Para a liofilização completa das amostras de fígado e músculo o tempo necessário foi 24 h e 48 h, respectivamente. Ao final da liofilização, as amostras foram maceradas com almofariz e pistilo de porcelana e mantidas em freezer a -18 °C até o momento das análises.

3.4. Extração dos compostos organoclorados

Para a extração dos analitos de interesse, as amostras liofilizadas foram pesadas (1,5 g de fígado e 3,0 g de músculo) em cartucho de vidro com fundo poroso próprio para extração em Soxhlet (Figura 7).

Figura 7. Desenho esquemático do conjunto Soxhlet utilizado para extração: a) condensador; b) entrada de água para resfriamento do condensador; c) saída de água para resfriamento do condensador; d) Soxhlet; e) cartucho de vidro com fundo poroso; f) balão de fundo chato; g) pérolas de vidro.

O processo de extração consistiu em evaporar solvente do balão de fundo chato através de aquecimento do mesmo. Os vapores de solvente subiram pelo sistema, condensaram nas paredes do condensador e gotejaram sobre a amostra até encher o cartucho e o Soxhlet. Quando este atingiu seu limite de enchimento, o solvente verteu para o balão de fundo chato carreando os analitos de interesse e fechando o ciclo de refluxo. As amostras receberam padrões internos (DBOFB, PCB-103 e PCB-198), pelo menos 6 h antes do procedimento de extração. A adição do padrão interno com bastante antecedência em relação à extração visou permitir seu particionamento para a matriz a ser analisada. A extração utilizou 70 mL de uma mistura dos solventes n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) e durou 8 h.

3.5. Concentração do extrato

O balão contendo o extrato da amostra foi acoplado ao evaporador rotativo a vácuo para evaporar o solvente e concentrar os analitos de interesse em aproximadamente 2 mL. O aquecimento do balão foi feito em banho-maria a 45 °C e o resfriamento do condensador do

evaporador rotativo a vácuo foi feito através da circulação de água de um banho ultratermostático a 10 °C. Em seguida, o extrato foi transferido para um tubo de centrífuga de 15 mL e concentrado em fluxo de nitrogênio até 1 mL.

3.6. Quantificação da matéria orgânica extraível

A quantificação da matéria orgânica foi feita por gravimetria. Uma alíquota de 100 µL do extrato foi retirada para a quantificação da matéria orgânica extraível (MOE) e colocada em forma de alumínio previamente pesada. A forma foi aquecida em chapa metálica para a evaporação do solvente. Em seguida, a forma contendo somente a MOE foi pesada. Por fim, ela foi novamente aquecida e pesada para a confirmação do peso constante.

3.7. Purificação dos extratos

Após a quantificação da MOE, os 900 µL do extrato restante foram purificados por acidificação. Neste procedimento, adicionou-se 1,0 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado (95-98%) ao extrato previamente aferido a 5,0 mL de n-hexano. O tubo de centrífuga usado no tratamento ácido do extrato foi mantido em banho de gelo (isto é, água + gelo) para evitar a formação de emulsão e facilitar a separação de fases na centrífuga. Em seguida, o extrato acidificado foi agitado em vórtex por 10 segundos e centrifugado por 5 minutos a 3.000 rpm para separação das fases. O sobrenadante (fase hexânica) foi retirado e transferido para um novo tubo de centrífuga. Este procedimento de acidificação e separação de fases foi repetido mais duas vezes para aumentar a eficiência de eliminação da matéria orgânica do extrato. O extrato purificado foi lavado duas vezes com água destilada livre de compostos orgânicos para a remoção de resíduos de ácido da fase hexânica. Em seguida, o extrato foi concentrado a 150 µL em fluxo suave de nitrogênio e recebeu 90 µL de padrão interno cromatográfico (TCMX). O extrato final foi armazenado em freezer até a injeção no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) (Figura 8).

Figura 8. Fluxograma que ilustra resumidamente os procedimentos analíticos utilizados na extração, purificação e injeção dos extratos em sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

3.8.Procedimentos de laboratório

3.8.1. Limpeza e descontaminação do material

A fim de minimizar a contaminação das amostras analisadas, os utensílios e vidrarias que entraram em contato com as amostras foram submetidos a procedimentos para eliminação de resíduos orgânicos. Inicialmente a vidraria foi mantida em solução detergente de Extran alcalino (Merck) a 5% por, no mínimo, 8 h. Em seguida, o material foi enxaguado em água corrente por 5 vezes e posteriormente com água destilada por 3 vezes. A vidraria não volumétrica foi seca em estufa a 100 °C e calcinada em forno mufla por 4 h a 450 °C. Já a vidraria volumétrica secou em temperatura ambiente e antes de ser utilizada foi lavada com os solventes metanol, diclorometano e n-hexano, nesta ordem, por duas vezes.

3.8.2. Solventes e soluções utilizadas

Para a determinação de analitos traço por GC-MS é necessário um elevado grau de pureza de solventes orgânicos e soluções padrão. Sendo assim, os solventes utilizados para limpeza de vidrarias e extração dos analitos de interesse (diclorometano, metanol, n-hexano) foram grau de pureza pesticida. Os padrões analíticos foram importados das empresas internacionais AccuStandard (EUA) e Ultra Scientific (EUA). Estes padrões foram utilizados no preparo das soluções de padrão interno, padrão interno cromatográfico, fortificado, curva analítica, verificação da curva analítica e mistura contendo os 209 PCBs. A pureza dos padrões analíticos adquiridos foi acima de 99%.

3.9. Procedimentos analíticos

3.9.1. Condições cromatográficas

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelos 7820A e 5975C, respectivamente). O modo de injeção foi “splitless”, ou seja, não houve divisão de fluxo. As especificações da coluna capilar (HP-5ms) utilizada foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária. Como gás de arraste foi utilizado o hélio (pureza 99,9990%), com fluxo constante de 1,2 mL min⁻¹ na coluna.

A temperatura do injetor foi 270°C para PCBs e 300 °C para pesticidas organoclorados. A temperatura inicial do forno foi 100 °C para PCBs e 75 °C para pesticidas. Na corrida de PCBs, o forno do cromatógrafo foi programado conforme descrito a seguir: 75 °C (isotérmico por 3 min), rampa de 15 °C min⁻¹ até 150 °C, rampa de 2 °C min⁻¹ até 260 °C e rampa de 20 °C min⁻¹ até 300 °C (isotérmico por 1 min) (Figura 9). Na corrida de pesticidas, o forno foi programado conforme a seguir: 100 °C, rampa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C e rampa de 5 °C min⁻¹ até 300 °C (isotérmico por 3 min) (Figura 10). O espectrômetro de massas foi operado com fonte de ionização de elétrons (70 eV). As temperaturas da fonte de íons, quadrupolo e interface foram ajustadas para 230, 150 e 300 °C, respectivamente.

Figura 9. Rampa de temperatura utilizada para separação de PCBs no forno do cromatógrafo a gás.

Figura 10. Rampa de temperatura utilizada para separação de pesticidas organoclorados no forno do cromatógrafo a gás.

3.9.2. Identificação e quantificação dos analitos

Inicialmente, misturas contendo os 209 PCBs e 24 pesticidas organoclorados foram injetadas no GC-MS em modo scan (varredura) para identificar os tempos de retenção de cada analito e seus espectros de massas. Estes foram comparados com a biblioteca NIST 2011. Todos os 24 pesticidas e 184 PCBs (congêneres 1, 2, 3, 4/10, 5, 6, 7/9, 8, 11, 12/13, 14, 15, 16/32, 17, 18, 19, 20/33, 21, 22, 23/34, 24/27, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47/75, 49, 50, 51, 52/73, 53, 54, 55, 56/60, 57, 58, 59, 61/74, 63, 64/71/72, 65, 66/80, 67, 68, 69, 70/76, 77, 78, 79, 84, 86/97, 87/115, 88/91, 90/101, 93, 94, 95, 96, 98/102, 99, 100, 103, 104, 127/105, 107/108, 109, 110, 111/116/117, 112, 114, 118, 121, 123, 125, 126, 128, 131/142, 134, 135/144, 137, 138/160, 139/149, 140, 141, 143, 145, 146, 147, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 162, 163/164, 165, 169, 170/190, 171, 172/192, 173, 174/181, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 182/187, 183, 184, 185, 186, 188, 189, 191, 193, 194, 195, 196/203, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 204, 205, 206, 207, 208, 209) dos 209 PCBs foram inequivocamente identificados nas corridas cromatográficas. A partir disso, quatro íons m/z de cada analito foram selecionados para edição do método em modo SIM (selected ion monitoring). Os íons m/z utilizados e suas abundâncias respectivas estão listados nos Apêndices 2 e 3.

A identificação dos PCBs e pesticidas organoclorados nos extratos das amostras foi baseada em seus respectivos tempos de retenção e abundâncias relativas entre íons m/z . Tais parâmetros foram comparados com soluções padrão disponíveis comercialmente. A quantificação foi baseada em padronização interna tendo como referência a área do pico do íon m/z primário de cada analito. A curva analítica foi feita com seis concentrações diferentes dos analitos de interesse, variando de 1 a 500 ng mL⁻¹. O coeficiente de determinação (R^2) mínimo aceitável para a análise de regressão foi de 0,995.

3.9.3. Controles de qualidade

A qualidade dos resultados de cada lote analítico foi rastreada para evitar erros e garantir a confiabilidade das análises. Os controles de qualidade basearam-se, principalmente, em dois conceitos: (1) precisão e (2) exatidão. A precisão está relacionada com a repetibilidade do resultado de uma análise. A exatidão descreve a proximidade de um valor determinado em relação ao valor verdadeiro. Baseados nestas premissas foram escolhidos cinco controles de

qualidade para garantir a confiabilidade das análises. Os critérios de aceitabilidade foram baseados em Sericano (1998). São eles:

- (1) Branco (BCO): serve para avaliar a contaminação do lote analítico através da introdução de interferentes nos procedimentos de laboratório. O branco consiste em extrair uma determinada massa de sulfato de sódio calcinado (semelhante à massa das amostras analisadas) com o mesmo volume de solvente do método otimizado. O branco passou pelas mesmas etapas de laboratório que todas as amostras do lote correspondente. Para ser válido, o branco não deve ter mais que 5% de analitos detectados em níveis superiores a 3 vezes o limite de quantificação do instrumento.
- (2) Matriz fortificada (MF): consiste em adicionar uma quantidade conhecida dos analitos de interesse em uma das amostras do lote analítico. A matriz fortificada deve passar pelo mesmo processamento de laboratório junto com o lote de amostras. O critério de aceitabilidade define que 80% dos analitos fortificados devem ter recuperações entre 40 e 130%. Neste cálculo são considerados somente os analitos cuja concentração fortificada seja maior ou igual à concentração do mesmo analito na amostra. A matriz fortificada é empregada para avaliar a exatidão do método.
- (3) Matriz fortificada duplicata (MFD): o mesmo critério da matriz fortificada é aplicado nesta amostra. Além disso, calcula-se a diferença percentual relativa (DPR) entre a MF e a MFD, que deve ser menor que 20%. Este parâmetro avalia a precisão do método. Assim como as matrizes fortificadas, a DPR é calculada individualmente para cada analito. A DPR é definida como:

$$DPR = \left| \left[\frac{MF - MFD}{\left(\frac{MF + MFD}{2} \right)} \right] \times 100 \right|$$

Onde: MF = concentração do analito na matriz fortificada
MFD = concentração do analito na matriz fortificada duplicata
DPR = diferença percentual relativa (%)

- (4) Controle analítico (CA): é utilizado como referência para calcular a recuperação dos padrões internos na amostra e para avaliar a integridade das soluções padrão utilizadas

nos procedimentos de laboratório. O CA não passa por nenhum procedimento de laboratório e é injetado diretamente no GC-MS. Essa solução contém o padrão interno cromatográfico e os padrões internos, além dos analitos de interesse da solução fortificada. A recuperação de cada analito deve ser entre 80 e 120%.

- (5) Material de referência (MR): o material de referência deve ser constituído de uma matriz semelhante à amostra. O MR utilizado foi tecido de mexilhão (SRM 2974a - *Mytilus edulis*) vendido comercialmente pelo NIST. O material vem acompanhado de certificado de análise que especifica a concentração de diversos PCBs e pesticidas organoclorados no mesmo. O critério de aceitabilidade define que 80% dos analitos devem ter recuperações de $\pm 35\%$ em torno da faixa de concentração especificada no certificado de análise. Neste cálculo são considerados somente os analitos cuja concentração no MR seja maior que 10 vezes o limite de quantificação do instrumento.

Um branco fortificado (BF) também foi adicionado aos primeiros lotes de análise para avaliar o comportamento dos analitos frente aos procedimentos de laboratório (isto é, tratamento ácido) sem a influência da matriz. Com o resultado do BF foi possível confirmar que os compostos aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldeído, endrin cetona, heptacloro epóxido, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfato e metoxicloro degradaram durante o procedimento de purificação realizado com ácido sulfúrico. Devido a tais limitações metodológicas, esses analitos não fazem parte do escopo de investigação deste trabalho.

Os resultados dos controles de qualidade estão apresentados em formato resumido para PCBs e pesticidas na Tabela 5. O branco de todos os lotes analisados apresentou menos de 5% dos compostos com concentrações superiores a três vezes o limite de quantificação do método, sendo assim, esteve dentro do critério estabelecido. É conhecida a suscetibilidade do DDT em degradar dentro do injetor do cromatógrafo devido à alta temperatura. Esta degradação pode gerar alterações aceitáveis de até $\pm 15\%$ (SERICANO, 1998). Esta degradação ocorreu em alguns lotes, porém o bom desempenho do método na análise do material de referência (Apêndices 4 e 5) garantiu a confiabilidade dos resultados.

Tabela 5. Percentual de recuperação média ($\pm$ desvio padrão) dos controles de qualidade do presente estudo.

Controle	Média $\pm$ dp	N
Padrões Internos	67,8 $\pm$ 5,94	378
Matriz Fortificada + Matriz Fortificada Duplicata	96,5 $\pm$ 41	686
Diferença Percentual Relativa	6,39 $\pm$ 7,48	343
Controle Analítico	104 $\pm$ 14,2	343
Material de Referência (SRM 2974a)	116 $\pm$ 23,6	56

3.9.4. Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com confiança. No presente estudo, a solução mais diluída usada na construção da curva analítica foi utilizada para calcular o LQ. Este foi calculado através do quociente entre a massa nominal do analito na solução e a massa extraída da amostra. O resultado foi expresso em unidades de ng g^{-1} . Baseado neste método, o LQ foi específico para cada analito em cada amostra, sendo que a média foi $0,50 \pm 0,15 \text{ ng g}^{-1}$ ($n = 7.280$) em base de peso seco.

3.9.5. Análises estatísticas

A análise de variância (ANOVA) foi usada para avaliar diferenças significativas entre sexos e concentração de contaminantes e entre estágio de maturação e concentração de contaminantes. Kruskal-Wallis foi utilizado quando o conjunto de dados não apresentou normalidade. A normalidade e homogeneidade das variâncias foram avaliadas pelos testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente.

As correlações foram testadas por meio da análise de correlação de Spearman. Para testar interrelações entre diferentes variáveis, foi utilizada a análise de componentes principais (ACP). Em todos os testes foi considerado o nível de significância de 0,05. As análises ANOVA, ACP, Kruskal-Wallis e os testes de homocedasticidade e normalidade foram realizados com o auxílio do software MINITAB 14, enquanto a correlação de Spearman foi conduzida no BIOESTAT 5.0.

4. Resultados e discussão

Ainda que os compostos estudados sejam lipofílicos e diversos autores discutam os resultados de contaminantes orgânicos em tecidos de peixes em base lipídica para inferências ecológicas (SOBEK *et al.*, 2010; GEWURTZ *et al.*, 2011; COUDERC *et al.*, 2015; KOBAYASHI *et al.*, 2015), há prós e contras na escolha de tal base. A escolha desta base é satisfatória quando a concentração dos contaminantes varia proporcionalmente ao percentual de lipídio do tecido. Porém, o resultado apresentado em base lipídica para organismos com baixos teores lipídicos tende a elevar sobremaneira as concentrações encontradas. Além disso, as proteínas exercem influência na concentração de contaminantes em peixes com baixos teores de lipídios (MÄENPÄÄ *et al.*, 2015), diminuindo a importância destes no acúmulo de contaminantes lipofílicos. Considerando esse conjunto de fatores, os resultados desta dissertação serão apresentados em base de peso seco para interações ecológicas. Os percentuais de peso seco e peso lipídico em cada amostra estão listados nos Apêndices 6, 7, 8 e 9.

Devido à importância do órgão em processos de metabolização, o fígado foi o tecido escolhido para discutir a relação dos compostos organoclorados com os parâmetros biológicos. Em contrapartida, os níveis de organoclorados em músculo foram utilizados para avaliar a ingestão desses contaminantes pela população humana através do consumo de *S. cavalla*.

Foram analisados 20 espécimes de *S. cavalla*, totalizando 4 machos (20%) e 16 fêmeas (80%). A proporção sexual encontrada na amostragem deste trabalho foi semelhante àquela encontrada na população da espécie que ocorre na margem continental da Região Nordeste (FONTELES FILHO, 1988). Do total amostrado, 4 indivíduos foram adquiridos na colônia de Brasília Teimosa e 16 em Candeias. Todos os indivíduos investigados são adultos e a predominância foi de animais maduros (55%).

4.1. Concentração de POPs nos tecidos de *S. cavalla*

Os PCBs totais e pesticidas organoclorados analisados nos diferentes tecidos dos espécimes encontram-se sumarizados na Tabela 6. Os resultados das análises de organoclorados estão expressos em termos de somatório de DDTs (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE), HCHs (α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH),

clordanos (α -clordano e γ -clordano), PCBs (182 congêneres), heptacloro e mirex. PCBs e DDTs foram encontrados em todas as amostras analisadas. Clordanos foram identificados somente em algumas amostras. HCHs, heptacloro e mirex não foram detectados. De uma maneira geral, a seguinte ordem de contaminação foi observada nos tecidos de *S. cavalla*: PCBs > DDTs > clordanos.

Do total de 182 PCBs estudados, somente 85 congêneres (47/75, 49, 61/74, 66/80, 68, 70/76, 86/97, 87/115, 90/101, 95, 99, 107/108, 127/105, 110, 118, 121, 128, 131/142, 134, 135/144, 137, 138/160, 139/149, 140, 141, 146, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 170/190, 171, 172/192, 174/181, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 182/187, 183, 184, 185, 188, 189, 191, 193, 194, 195, 196/203, 197, 199, 200, 201, 202, 204, 205, 206, 207, 208, 209) foram detectados nas amostras acima do limite de quantificação. Os PCBs apresentaram as maiores concentrações nos indivíduos estudados com média de 31,9 ng g⁻¹ (variação: 2,88 a 97,4 ng g⁻¹) em músculo e 149 ng g⁻¹ (variação: 55,1 a 275 ng g⁻¹) em fígado.

Os maiores valores do somatório de PCBs e DDTs foram encontrados no músculo de uma fêmea de 6 anos de idade em estágio de repouso (97,4 ng g⁻¹ de PCBs e 11,3 ng g⁻¹ de DDTs) e no fígado de outra fêmea, também em repouso, de 6,5 anos (267 ng g⁻¹ de PCBs e 34,8 ng g⁻¹ de DDTs). As menores concentrações foram encontradas também em fêmeas. Para PCBs, a menor concentração em músculo foi observada em um exemplar de 7,3 anos em repouso (2,88 ng g⁻¹). Para DDTs, a menor concentração em músculo foi observada em outra fêmea em repouso de 7,1 anos (0,92 ng g⁻¹). Considerando as análises em fígado, o indivíduo que apresentou a concentração mínima para PCBs foi uma fêmea madura com 6,7 anos (47,5 ng g⁻¹) e para DDTs foi uma fêmea madura de 6,5 anos (7,95 ng g⁻¹).

A distribuição dos clordanos (isômeros α -clordano e γ -clordano) nos espécimes estudados foi bastante heterogênea. Em músculo e fígado foram encontrados dois e sete indivíduos, respectivamente, com concentração total de clordanos acima dos limites de quantificação. Quando o contaminante foi encontrado no músculo não foi encontrado no fígado e vice versa, sugerindo uma efetiva mobilização de contaminantes entre os tecidos e uma possível metabolização/eliminação pelo fígado (SIJM *et al.*, 1992). A maior concentração encontrada (5,54 ng g⁻¹) foi no fígado de uma fêmea madura com 7 anos. O isômero α -clordano foi o mais abundante nos indivíduos investigados. Yogui (2002) encontrou baixas concentrações dos isômeros de clordano em cetáceos no litoral do estado de

São Paulo e associou o fato ao pouco uso do pesticida no Brasil. O mesmo argumento pode ser atribuído aos resultados encontrados no presente estudo.

Tabela 6. Concentração de compostos organoclorados (ng g^{-1} peso seco) em fígado e músculo de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife. Legenda: n.d.: não detectado; Clds: clordanos; mús: músculo; fig: fígado; Σ PCBs: somatório de 182 congêneres de PCB; Σ DDTs: somatório de o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p','-DDE; Σ Clds: somatório de α -clordano e γ -clordano.

Indivíduo	Σ PCBs mús (ng g^{-1})	Σ PCBs fig (ng g^{-1})	Σ DDTs mús (ng g^{-1})	Σ DDTs fig (ng g^{-1})	Σ Clds mús (ng g^{-1})	Σ Clds fig (ng g^{-1})
1	4,94	106	3,24	17,8	n.d.	2,71
2	2,99	107	8,20	12,1	n.d.	n.d.
3	97,4	83,5	11,3	8,3	n.d.	n.d.
4	11,0	91,0	9,79	18,1	n.d.	n.d.
5	4,96	67,8	3,51	7,9	n.d.	2,98
6	74,7	157	6,95	16,0	n.d.	n.d.
7	9,10	139	4,05	10,9	n.d.	3,75
8	2,88	144	4,57	24,2	n.d.	1,94
9	41,1	169	2,60	13,3	n.d.	n.d.
10	6,78	146	9,21	18,4	n.d.	n.d.
11	62,0	243	5,86	24,6	n.d.	n.d.
12	39,3	87,6	1,35	14,7	n.d.	n.d.
13	47,6	263	3,61	34,1	0,87	n.d.
14	22,7	47,5	4,40	12,8	n.d.	n.d.
15	17,8	124	0,92	15,6	n.d.	5,52
16	17,7	210	1,24	27,6	n.d.	2,45
17	41,0	267	1,32	34,8	n.d.	n.d.
18	43,9	162	5,44	28,8	n.d.	2,76
19	40,1	139	3,61	13,4	n.d.	n.d.
20	42,8	142	2,90	19,8	2,11	n.d.
Média	31,5	145	4,70	18,7	0,15	1,11

4.1.1. Bifenilas policloradas

O gráfico boxplot foi utilizado para apresentar a distribuição do número de congêneres de PCB nos diferentes tecidos analisados. No músculo, o número mínimo de congêneres encontrados acima do limite de quantificação em cada indivíduo foi 3 e o máximo foi 34 (Figura 11), sendo a média 19 e a mediana 21. O espécime que apresentou menos congêneres foi uma fêmea em repouso de 7 anos, enquanto o indivíduo que apresentou o maior número foi um macho maduro de 17 anos. O conjunto de dados não apresentou valores atípicos. No fígado, os valores mínimo e máximo variaram de 13 a 55 congêneres, respectivamente. O indivíduo com o menor número de congêneres foi outra fêmea madura de 7 anos, enquanto o espécime com maior número de congêneres foi o mesmo macho citado acima de 17 anos. A média do número de congêneres em fígado foi 38 e a mediana foi 35. O número de congêneres encontrados em fígado foi significativamente maior do que aquele encontrado em músculo (ANOVA, $F = 22,5$; $gl = 1$ $p < 0,001$). O teor de lipídios no tecido pode ser a explicação para a maior quantidade de congêneres de PCBs no fígado (JAMES e KLEINOW, 2014).

Figura 11. Distribuição estatística do número de congêneres de PCB encontrados nos tecidos de *Scomberomorus cavalla* ($n = 20$) amostrado na Região Metropolitana do Recife.

Poucos dos 209 congêneres de PCB tem sido analisados em estudos científicos. Geralmente, apenas os congêneres mais importantes do ponto de vista toxicológico ou os mais encontrados nas misturas comerciais são investigados. Apesar do grupo de PCBs ICES7 ser composto, na sua maioria, por congêneres de baixa toxicidade, a investigação desses analitos permite uma primeira avaliação do estado de contaminação por PCBs de determinada matriz ambiental. Os ICES7 têm sido amplamente utilizados para avaliação de PCBs em diversos compartimentos (ex.: sedimento, ar, biota). A análise dos 7 PCBs diminui a variabilidade dos dados quando se objetiva comparações simples e iniciais entre diferentes espécies. Os 7 PCBs indicadores são comumente encontrados em amostras ambientais.

No presente estudo, a ordem dos sete congêneres da ICES encontrada foi PCB-153 > 138/160 > 180 > 118 > 90/101 (Figura 12). O método cromatográfico não separa os congêneres 138 e 160 nem os congêneres 90 e 101, por isso esses pares coeluem no cromatograma. Não foram detectados nas amostras os congêneres 28 e 52. O resultado encontrado apresentou como principais congêneres os PCBs 153 e 138/160. Este resultado corrobora com outros estudos realizados mundialmente em músculo de peixes (SILVA *et al.*, 2003; AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2009; BODIGUEL *et al.*, 2009; SZLINDER-RICHERT *et al.*, 2009; BAPTISTA *et al.*, 2013a; HASSAN *et al.*, 2013; OTTONELLO *et al.*, 2014).

Figura 12. Concentrações (ng g^{-1} peso seco) dos sete congêneres do International Council for the Exploration of the Sea (ICES7) encontrados no presente estudo em músculo e fígado. Os PCBs 28 e 52 não foram detectados nas amostras. PCB-90/101 e PCB-138/160 representam coeluições no cromatograma.

PCBs 138 e 153 são congêneres hexaclorados e apresentam maiores tendências de acumulação ao longo da cadeia trófica quando comparado com outros PCBs (SZLINDER-

RICHERT *et al.*, 2009). Estes congêneres, aparentemente, não são metabolizados por peixes (BAPTISTA *et al.*, 2013a). Ao mesmo tempo, dos 7 PCBs da ICES, o congêner 138 é o mais encontrado nas misturas de Aroclor 1242, 1254, 1260 e 1262 utilizadas ao redor do mundo (VETTER e LUCKAS, 1995). A ausência dos PCBs menos clorados, tais como os congêneres 28 e 52, poderia ser explicada pela maior volatilidade (alta pressão de vapor) dos mesmos em comparação aos PCBs altamente clorados (SZLINDER-RICHERT *et al.*, 2009).

Um dos 7 PCBs indicadores encontrado nas amostras, ainda que em baixas concentrações, foi o PCB-118. Além de ser um dos 7 PCBs da ICES, ele compõe a lista dos 12 PCBs de alta toxicidade que são estereoquimicamente semelhantes a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) (MATSUMOTO *et al.*, 2014). O grupo de doze PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD subdivide-se em mono-*orto* e não-*orto* PCBs. O grupo dos mono-*orto* PCBs é formado pelos congêneres 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 e 189, enquanto que o grupo dos não-*orto* PCBs inclui os congêneres 77, 81, 126 e 169 (WEBSTER *et al.*, 2013).

Dos 12 compostos semelhantes à 2,3,7,8-TCDD, três foram encontrados no músculo (congêneres 105, 118 e 156) e cinco no fígado (congêneres 105, 118, 156, 157 e 189). Os PCBs 105 e 118 foram aqueles que apresentaram as maiores concentrações médias em fígado e músculo, respectivamente. A maior concentração encontrada foi do PCB-105 em fígado com 8,52 ng g⁻¹ peso seco (14,7 ng g⁻¹ peso lipídico) (Figura 13). Em um estudo realizado na Itália, Barone *et al.* (2014) analisou músculo de diversas espécies de peixe. Em *Scomber scombrus* (que pertence à mesma família Scombridae na qual está enquadrada *S. cavalla*), os autores encontraram uma média dos 12 PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD de 53,3 ng g⁻¹ peso lipídico. Tal concentração é semelhante à média encontrada no presente estudo (32,5 ng g⁻¹ peso lipídico). Uma diferença encontrada entre as duas espécies (*S. cavalla* e *S. scombrus*) foi o congêner dominante. Barone *et al.* (2014) encontraram PCB-77 como o mais abundante, porém tal congêner não foi detectado nas amostras de *S. cavalla*. Outro estudo que avaliou as concentrações dos doze PCBs mais tóxicos foi realizado em Portugal por Baptista *et al.* (2013c). O estudo investigou três espécies de tainha (*Chelon labrosus*, *Liza aurata* e *Liza ramada*). Os autores encontraram apenas o PCB-118 com concentrações variando entre 0,5 e 6,5 ng g⁻¹ peso seco em músculo. Os valores encontrados de PCB-118 pelo referido trabalho estão na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados no presente estudo. Storelli *et al.* (2008) também analisou a presença de PCBs em diversas espécies de

peixe no Mar Adriático. Esses autores encontraram uma predominância de PCB-118 em todas as espécies investigadas, dentre elas *Thunnus alalunga*, uma espécie com hábitos e posição trófica semelhantes a *S. cavalla*. A prevalência do PCB-118 está associada ao arranjo molecular do congêneres, que dificulta sua degradação e facilita sua biomagnificação (STORELLI *et al.*, 2007).

Figura 13. Concentração média de mono-orto e não-orto PCBs nas amostras de músculo e fígado de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife. As concentrações estão apresentadas em ng g^{-1} peso seco.

4.1.2. Padrão de distribuição de PCBs

Poucos trabalhos têm estudado um grande número de congêneres de PCB a fim de permitir uma análise mais completa sobre a tendência do grau de cloração dos compostos encontrados em diferentes matrizes ambientais. A heterogeneidade nas variáveis bióticas (ex.: espécie, tecido, base utilizada) é tão ampla que dificulta a formação de um robusto banco de dados sobre o tema. A investigação de um maior número de congêneres em amostras ambientais facilitaria uma melhor compreensão dos mecanismos de dispersão de PCBs no ambiente global. Ainda assim, um resumo dos principais grupos homólogos foi feito abordando diferentes latitudes. Deve-se considerar a representividade parcial dos resultados, visto a variabilidade do número de congêneres estudados pelos diferentes autores. Para diminuir a heterogeneidade dos dados, músculo foi escolhido para tais comparações, considerando o maior número de trabalhos publicados sobre esse tecido.

Devido às diferenças de temperatura entre zonas climáticas, os congêneres de PCB tendem a sofrer fracionamento latitudinal (DACHS *et al.*, 2002). Teoricamente, em temperaturas mais elevadas, como nos trópicos, seria possível encontrar predomínio de congêneres mais pesados (penta a decaclorados), devido a volatilização dos mais leves (WANIA e SU, 2004). Por outro lado, das zonas temperadas aos pólos o predomínio seria de congêneres mais leves, devido a condensação destes em baixas temperaturas. As mudanças na composição espacial e temporal de congêneres de PCBs são de extrema complexidade (WANIA e SU, 2004).

Hardeall *et al.* (2010) analisaram 9 espécies de peixes de diferentes posições tróficas no Ártico e concluíram que a maior parte dos congêneres era representado pelos PCBs 164/163/138, 153 e 180, respectivamente. O citado estudo analisou um número significativo de congêneres (101 PCBs), porém aqueles efetivamente investigados não foram citados no texto do trabalho. A detecção predominante de bifenilas pentacloradas possivelmente está relacionada com a representativa presença deste grupo homólogo em misturas técnicas (BREIVIK *et al.*, 2002). O aporte de rios e a proximidade dos centros produtores de PCBs (AMAP, 2015) é uma possível explicação para a distribuição de congêneres observada no Ártico.

Na zona temperada do hemisfério norte, Matsumoto *et al.* (2014) realizaram uma ampla investigação avaliando a presença dos 209 congêneres de PCB em salmão (*Oncorhynchus masou masou*) capturado em Hokkaido no Japão e apontou um resultado diferente do padrão de congêneres observado no Ártico. Os grupos homólogos predominantes foram tetra, penta e hexaclorados, respectivamente. Os congêneres predominantes desta vez foram os PCBs 52, 69 e 101, nesta ordem. Segundo os autores, a predominância de tetraclorados pode estar relacionada ao uso local e a baixa volatilização destes compostos para a atmosfera. Congêneres mais leves se dispersam e são degradados mais facilmente no ambiente quando comparados aos congêneres mais pesados (WANIA e SU, 2004).

Em uma zona tropical do hemisfério sul, os principais grupos homólogos encontrados no presente estudo foram hexa, hepta e pentaclorados (nesta ordem), sendo que os PCBs 138/160, 153 e 105/127 foram os congêneres dominantes. Em latitude um pouco mais alta na zona tropical do hemisfério sul, Lavandier *et al.* (2013) analisaram 51 PCBs em três espécies de peixe no sudeste do Brasil. Os homólogos dominantes no estudo foram penta, tetra e

hexaclorados (nesta ordem). Já os principais congêneres encontrados foram os PCBs 52, 28 e 180.

Na zona temperada do hemisfério sul, no Chile, Montory et al. (2010) encontraram os PCBs 44, 87 e 149 como os mais abundantes em *Oncorhynchus tshawytscha* em uma investigação sobre 43 PCBs. Os principais grupos homólogos encontrados foram tri, tetra e pentaclorados. Na Antártica (zona polar do hemisfério sul), Corsolini et al. (2002) estudaram PCBs de tri a nonaclorados e encontraram a predominância de tetraclorados em larva e adultos de *Pleuragramma antarcticum*.

Para exemplificar os padrões encontrados em diferentes regiões, foram escolhidos dois estudos para a comparação entre as zonas temperada e tropical devido ao representativo número de congêneres analisados. A zona temperada, foi representada pelo estudo realizado no Japão por Matsumoto et al. (2014) e a zona tropical, foi representada pelo presente estudo (Figura 14). É possível observar a diferença marcante na distribuição dos grupos homólogos de PCB entre regiões de baixa (presente estudo, 182 congêneres investigados) e média (Matsumoto et al., 2014, 209 congêneres investigados) latitudes. Congêneres mais pesados são proporcionalmente mais abundantes nos trópicos, enquanto congêneres mais leves tendem a ser mais abundantes na zona temperada. Esses resultados ilustram a importância de se estudar um grande número de congêneres para obter uma melhor compreensão sobre o destino desses contaminantes no ambiente global.

POPs são persistentes no ambiente e tem longa meia vida no solo, sedimento, ar ou biota (JONES e DE VOOGT, 1999). Como já mencionado, os homólogos de PCB predominantes nas amostras de músculo de *S. cavalla* foram hexa e heptaclorados. Tal predominância tem sido observada em diferentes espécies de peixes em zonas tropicais (AZEVEDO-SILVA et al., 2007a; AZEVEDO-SILVA et al., 2009; LAVANDIER et al., 2013). PCBs podem ser transportados entre os compartimentos de uma zona climática e também entre zonas latitudinais (WANIA e SU, 2004).

Congêneres menos clorados tendem a ser um pouco mais solúveis em água quando comparados aos congêneres mais pesados. Além disso, eles são mais voláteis (maior pressão de vapor) e possuem menor potencial de bioacumulação (menor K_{ow}). Concomitantemente, aqueles que apresentam maior número de átomos de cloro são mais resistentes a degradação, são menos voláteis e tendem a se acumular nos tecidos de animais (HARRAD et al., 1994;

OTTONELLO *et al.*, 2014). Em um panorama global, pode-se observar que, com base nos artigos citados, existe uma presença marcante de congêneres penta e hexaclorados. Diante do que foi observado no presente estudo e dos artigos citados, é possível observar a dominância dos congêneres hexaclorados 138 e 153 quando comparado aos demais. Sabe-se que, em relação aos homólogos heptaclorados, aqueles que apresentam átomos de cloro substituídos nas posições 2, 4 e 5 são mais resistentes à degradação metabólica em peixes (ex.: PCBs 180, 183 e 187) (LANA *et al.*, 2014). Este fator pode influenciar a dispersão de heptaclorados nas diferentes latitudes, visto que este grupo tem capacidade de volatilização reduzida quando comparado aos tetra, penta e hexaclorados (DIAS *et al.*, 2013). Também deve ser considerado o fato que a produção de Aroclor foi proibida na década de 1980, de modo que o padrão dos congêneres encontrados no ambiente muito provavelmente sofreu alterações em relação às proporções encontradas nas misturas técnicas (BAPTISTA *et al.*, 2013a).

Figura 14. Distribuição de grupos homólogos de PCB em músculo de *Somberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife e comparação com *Oncorhynchus masou masou* estudado em Hokkaido no Japão (MATSUMOTO *et al.*, 2014).

4.2. Pesticidas organoclorados

Entre os pesticidas organoclorados analisados, o grupo predominante foi o DDT (e seus metabólitos), representando mais de 90% do total de pesticidas encontrados, tanto para músculo quanto para fígado. Este é um padrão que vem sendo documentado em peixes marinhos de diversas partes do mundo (REVELANTE e GILMARTIN, 1975; SILVA *et al.*, 2003; DARNERUD *et al.*, 2006; LANFRANCHI *et al.*, 2006; DIKIC *et al.*, 2014). Esta

proporção era de se esperar, considerando as características persistentes do composto e o fato do DDT ter sido um dos pesticidas organoclorados mais utilizados no século XX (D'AMATO *et al.*, 2002).

4.2.1. DDT e metabólitos

Com base no resultado da razão p,p' -DDE/DDTs, pode-se inferir temporalmente sobre o uso deste praguicida (BAPTISTA NETO *et al.*, 2008). As razões encontradas foram 0,61 em músculo e 0,68 em fígado de *S. cavalla*. A predominância dos metabólitos DDD e DDE nas amostras indicam que a contaminação por DDT não é recente. A predominância de p,p' -DDE sobre o total de DDTs sugere que valores acima de 0,6 estão relacionados a introdução antiga do pesticida comercial DDT (RICKING e SCHWARZBAUER, 2012).

O produto técnico comercializado do DDT era constituído por 77,1% de p,p' -DDT, 14,9% de o,p' -DDT, 0,3% de p,p' -DDD, 0,1 % de o,p' -DDD, 4% de p,p' -DDE, 0,1% de o,p' -DDE, além de menos de 3,5% de outros metabólitos e impurezas (D'AMATO *et al.*, 2002). A proporção de p,p' -DDT foi mais representativa no músculo quando comparado ao fígado. Por outro lado, p,p' -DDD foi mais abundante no fígado quando comparado ao músculo (Figura 15). Apesar da dominância do p,p' -DDT nos produtos técnicos, em organismos este é degradado por vias metabólicas e é principalmente transformado em p,p' -DDE. Além disso, deve-se levar em consideração a constatação que os metabólitos de DDT são mais resistentes à degradação que os seus precursores (D'AMATO *et al.*, 2002).

Figura 15. Proporção de DDT e seus metabólitos encontrada em músculo e fígado de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife, e na mistura técnica comercializada no Brasil (D'AMATO *et al.*, 2002).

4.3.PCBs e DDTs em peixes: um panorama global

Desde que a contaminação por compostos organoclorados foi documentada pela primeira vez em 1962 (MACKAY e FRASER, 2000), estudos vêm sendo desenvolvidos em diferentes grupos de organismos para avaliar o passivo ambiental deixado por tais compostos (WEBER, 1983; YOGUI *et al.*, 2003; WEBSTER *et al.*, 2013; FERREIRA, 2015). Para comparar a contaminação de PCBs e DDTs encontrada em *S. cavalla* com outros estudos, foi preparada uma tabela com diferentes espécies nos mais diversos locais do mundo (Tabela 7). As comparações foram feitas sempre nas mesmas bases para possibilitar a interpretação dos resultados. Historicamente, o pesticida DDT e o Ascarel (produto industrial a base de PCBs) foram os POPs mais utilizados no Brasil (YOGUI *et al.*, 2010).

A ampla distribuição geográfica dos compostos organoclorados permite que estes sejam encontrados em ecossistemas sem registros de utilização, como por exemplo, ilhas oceânicas ou regiões polares (WANG *et al.*, 2015). É possível sugerir um panorama global do estado da contaminação por organoclorados utilizando diferentes espécies de peixes como ferramenta. Estudos sugerem que 97% do uso de PCBs ocorreu no hemisfério norte (BREIVIK *et al.*, 2002). Tal observação pode ser sustentada pelas maiores concentrações de PCBs encontradas em espécies de peixes coletadas em países desenvolvidos como Estados Unidos e França (BLACK *et al.*, 1998; BODIN *et al.*, 2014) (ver Tabela 7). No presente estudo, as concentrações médias de PCBs (31,9 ng g⁻¹ peso seco) e DDTs (5,98 ng g⁻¹ peso seco) encontradas em músculo de *S. cavalla* foram semelhantes aos valores encontrados em diversas espécies (faixa de variação: 16 a 115 ng g⁻¹ peso seco e 3 a 22 ng g⁻¹ peso seco para PCBs e DDTs, respectivamente) do arquipélago de São Pedro e São Paulo e do Atol das Rocas (WEBER, 1983). Como já mencionado anteriormente, não existem fontes de organoclorados nessas ilhas oceânicas, sendo a presença dos compostos proveniente do transporte atmosférico de longo alcance.

Baptista *et al.* (2013c) encontraram uma amplitude de contaminação em músculo de três espécies de tainha (*Chelon labrosus*, *Liza aurata* e *Liza ramada*) de 1,60 a 52,3 ng g⁻¹ peso seco. Denton *et al.* (2006) avaliaram a concentração de PCBs em 31 espécies coletadas em portos das Ilhas Marianas, no oeste do Pacífico. Esses autores encontraram concentrações em músculo que variaram entre 0,09 e 85 ng g⁻¹ peso seco. Todas essas faixas de variação são semelhantes às encontradas no presente estudo.

Tabela 7. Concentrações médias e faixa de variação de compostos organoclorados em diferentes espécies de peixe amostradas em diversos locais do planeta. Resultados expressos em ng g^{-1} peso seco.

Espécie	Local	Ano de coleta	N	Tecido	Σ PCBs	Σ DDTs	Referência
<i>Fundulus heteroclitus</i>	Massachusetts, EUA	1992-93		Fígado	14370		Black et al. (1998)
<i>Anguilla anguilla</i>	França	2005	17	Músculo	1.511		Bodin et al. (2014)
<i>Dicentrarchus labrax</i>			12	Músculo	283		
<i>Platichthys flesus</i>			13	Músculo	294		
<i>Argyrosomus regius</i>			14	Músculo	140		
<i>Liza ramada</i>			15	Músculo	164		
<i>Sola vulgaris</i>			8	Músculo	75		
<i>Anguilla anguilla</i>	França	2011-12	30	Músculo	491,9 (64,6-2207,7)		Courdec et al. (2015)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Rio de Janeiro, BRA	2006-07	35	Músculo	284,4	59,2-416,6	Gonçalves da Silva et al. (2013)
<i>Mugil liza</i>		2006-07	25	Músculo	172,7	29,5-251,8	
<i>Mugil liza</i>		2006-07	25	Fígado	449,7	324,7-529,6	
<i>31 espécies</i>	Ilha Marianas do Norte, Pacífico		74	Músculo	0,09-85		Denton et al. (2006)
<i>Kyphosus sectatrix</i>	São Pedro e São Paulo, BRA		1		39	7	Weber (1983)
<i>Melichthys niger</i>			1		26	5	
<i>Caranx lugubris</i>			1		115	22	
<i>Lycodontis moringa</i>			1		44	9	
<i>Lycodontis militaris</i>			1		51	10	
<i>Cypselurus cyanopterus</i>			1		16	3	
<i>Exocoetus volitans</i>			1		20	3	
<i>Sparisoma viride</i>	Atol das Rocas, BRA		2		43	8,5	
<i>Holacanthus ciliaris</i>			1		65	15	
<i>Pomacanthus arcuatus</i>			1		85	14	
<i>Alutera scripta</i>			1		98	21	
<i>Scomberomorus cavalla</i>	Pernambuco, BRA	2013-14	20	Músculo	31,85 (2,88-97,37)	5,98 (0,92-20,13)	Presente estudo
<i>Scomberomorus cavalla</i>	Pernambuco, BRA	2013-14	20	Fígado	149,23 (55,97-275,09)	20,28 (7,95-34,82)	
<i>Sardina pilchardus</i>	Portugal	2000-01		Músculo	30-51		Antunes et al. (2007)
<i>Merluccius merluccius</i>	Mar Mediterrâneo	2004-05	104	Músculo	197,3	22,2	
<i>Chelon labrosus</i>	Costa ocidental de Portugal	2007-08		Músculo	1,6-8,4		Baptista et al (2013)
<i>Liza aurata</i>					3,3-6,4		
<i>Liza ramada</i>					8,8-52,3		

A maior parte das espécies estudadas apresentaram baixos níveis de contaminação, tal qual observado no presente estudo. Os baixos valores encontrados provavelmente refletem aportes locais e a dispersão de PCBs pelo planeta após décadas de banimento. O padrão de acumulação de PCBs e DDTs não deve ser associado apenas às características físico-químicas do contaminante, mas também com a biologia (ex.: hábito alimentar, posição na teia trófica) e ecologia (ex.: habitat, interações ecológicas) das espécies estudadas (LANA *et al.*, 2014).

4.2.2. Organoclorados em *S. cavalla*

Para avaliar a influência do sexo dos indivíduos na acumulação de contaminantes, as concentrações médias encontradas foram calculadas separadamente para machos e fêmeas. As médias no músculo de machos foram 29,4, 5,23 e 0,22 ng g^{-1} para PCBs, DDTs e clordanos, respectivamente. No fígado de machos as médias foram 180, 22,1 e 0,68 ng g^{-1} , respectivamente. No músculo das fêmeas as médias encontradas para PCBs, DDTs e clordanos foram 27,7, 4,12 e 0,14 ng g^{-1} . No fígado das fêmeas as médias foram 140, 18,4 e

1,29 ng g⁻¹, respectivamente. As concentrações encontradas nos dois sexos estão na mesma ordem de grandeza. Não houve diferença significativa na concentração de PCBs no fígado entre machos e fêmeas (Kruskal-Wallis; $H = 0,570$; $gl = 1$; $p = 0,45$). Também não houve diferença significativa nas concentrações de DDTs encontradas no fígado (Kruskal-Wallis; $H = 0,430$; $gl = 1$; $p = 0,38$) de machos e fêmeas. Devido à identificação de clordanos em um pequeno número de amostras, não foi executado teste estatístico para comparação dos níveis de contaminação entre machos e fêmeas.

A relação dos contaminantes com o sexo dos indivíduos varia dependendo da espécie estudada. Em relação a cavala, as fêmeas da espécie necessitam de um maior percentual de nutrientes adquiridos via alimentação para se preparar para a maturação das gônadas e para a fase de desova (FONTELES FILHO, 1988). O mesmo comportamento é observado em outras espécies de mesma posição trófica como, por exemplo, *Thunnus albacares* (ZUDAIRE et al., 2014). Tal fato aumenta a probabilidade de absorção de compostos organoclorados através da predação. Porém, Fonteles Filho (1988) também observou que as fêmeas de *S. cavalla* apresentam uma diminuição na atividade de forrageio durante o período de desova, favorecendo a mobilização de contaminantes lipofílicos entre os tecidos. A desova da cavala é total e semestral. Além disso, o mesmo autor relata que a grande capacidade natatória da espécie está associada a uma elevada taxa de consumo de energia e rápida digestão, ou seja, o elevado metabolismo basal poderia estar relacionado a rápida metabolização/eliminação de contaminantes. Tais fatores são coerentes com os baixos níveis de contaminantes em ambos os sexos. Contudo, também é possível que o reduzido número de machos amostrados esteja influenciando nos resultados estatísticos. Alguns autores encontraram diferenças significativas na concentração de contaminantes entre machos e fêmeas em espécies como *Oncorhynchus tshawytscha* (GEWURTZ et al., 2011), *Merluccius merluccius* (BODIGUEL et al., 2009) e *Chelon labrosus* (BAPTISTA et al., 2013b). Porém, também existem registros de espécies que não apresentaram diferenças significativas de contaminação entre os sexos, como *Oncorhynchus tshawytscha* (MONTORY et al., 2010) e *Rhizoprionodon lalandii* (CASCAES et al., 2014).

A correlação entre as concentrações de contaminantes no fígado e a idade dos indivíduos foi testada através da análise de correlação de Spearman. Não foram encontradas correlações entre essas variáveis ($n = 20$; clordanos: $r_s = 0,104$, $p = 0,66$; DDTs: $r_s = 0,106$, $p = 0,66$; PCBs: $r_s = 0,077$, $p = 0,75$). Há uma gama de variáveis que interagem (entre as espécies e

dentro de uma mesma espécie) e influenciam a acumulação de contaminantes em organismos. Além disso, a importância de cada variável oscila temporal e espacialmente (LOPES *et al.*, 2011). Um exemplo é a bioacumulação de contaminantes ao longo do ciclo de vida de um animal. A bioacumulação dos PCBs em peixes marinhos já foi bastante estudada e é largamente conhecida (KOBAYASHI *et al.*, 2015). A bioacumulação corrobora a hipótese de que a concentração de contaminantes estaria correlacionada à idade dos indivíduos. A relação entre contaminação e idade tem sido estudada na literatura (BODIGUEL *et al.*, 2009). Apesar disso, ainda há lacunas no conhecimento sobre a cinética que envolve o metabolismo de diluição dos contaminantes com a idade dos peixes (OLIN *et al.*, 2014). A exposição prolongada a contaminantes em peixes mais velhos justificaria altas concentrações nos mesmos. Porém, outras variáveis interferem na bioacumulação, como a dieta, o habitat e a taxa de crescimento, tal qual foi observado em *Chelon labrosus* (BAPTISTA *et al.*, 2013b). Além disso, indivíduos adultos apresentam o desenvolvimento completo do sistema digestivo, favorecendo a eficiência de absorção pelo intestino e o acúmulo de contaminantes (SIJM *et al.*, 1992). O mesmo autor, que estudou a biomagnificação dos PCBs em *Poecila reticulata*, ainda sugere que, com o crescimento, a taxa de diluição de contaminantes aumenta, diminuindo suas concentrações. O equilíbrio entre esses processos (absorção e diluição) dita o padrão de acumulação de diferentes contaminantes no organismo de um indivíduo ao longo de sua vida (WARNER *et al.*, 2014). Todavia, estudos apontam que o teor relativo de lipídios em estágios iniciais de vida é maior do que na fase adulta (LAVANDIER *et al.*, 2013), possibilitando condições para que maiores concentrações de compostos lipofílicos sejam encontradas nessa primeira fase. No entanto, este fato não pôde ser investigado no presente estudo devido a amostragem seletiva que excluiu indivíduos juvenis. Sendo assim, a ausência da correlação entre idade dos indivíduos e contaminação sugere que indivíduos adultos de *S. cavalla*, expostos a condições semelhantes de contaminação (isto é, mesma população) e de diferentes faixas etárias (4 a 17 anos), metabolizam os contaminantes organoclorados da mesma forma.

A correlação entre o percentual de lipídios no fígado e a concentração total dos POPs analisados também foi testada. De acordo com a análise de correlação de Spearman, não houve associação entre essas variáveis ($n = 20$; clordanos: $r_s = 0,189$, $p = 0,43$; DDTs: $r_s = 0,0752$, $p = 0,75$; PCBs: $r_s = 0,056$, $p = 0,82$). A lipofilicidade é uma propriedade característica dos compostos organoclorados (WIENBURG e SHORE, 2004; MIRANDA *et*

al., 2008; DESVIGNES *et al.*, 2015). O fígado tem afinidade por esses compostos porque tem alto teor de lipídios e é um órgão central no metabolismo (MATTHEWS e DEDRICK, 1984). No entanto, a falta de correlação estatisticamente significativa entre lipídios e contaminantes é comum (STOW, 1995; KOBAYASHI *et al.*, 2015), visto que o fígado é um órgão onde os contaminantes serão acumulados para serem, eventualmente, particionados entre outros tecidos ou metabolizados pelo organismo. Apesar da afinidade dos organoclorados com os lipídios, a falta de correlação entre estas variáveis também foi observada por outros autores que estudaram diversas espécies de diferentes níveis tróficos (STOW, 1995; KOBAYASHI *et al.*, 2015). Tal fato sugere que a perda de gordura nos tecidos de cavala não é seguida por uma mobilização proporcional de PCBs do órgão/tecido em questão (SZLINDER-RICHERT *et al.*, 2009). Este fato pode explicar a ausência de correlação encontrada entre concentração de organoclorados e teor de lipídios em tecidos biológicos. Para espécies com baixos teores de lipídio no músculo, como a cavala, o percentual de lipídios nos tecidos é um fator que contribui com o particionamento interno de organoclorados, visto que o baixo armazenamento de lipídios favorece a mobilização dos contaminantes para outros tecidos (MÄENPÄÄ *et al.*, 2015). Lana *et al.* (2014) sugerem que a distribuição de congêneres de PCB entre tecidos tende a variar conforme diferenças fisiológicas entre os organismos (ex.: idade, sexo, hábitos alimentares) e composição bioquímica (ex.: conteúdo lipídico e as proporções de triglicerídeos, fosfolipídios e colesterol) de seus tecidos.

Além da eficiência de absorção de contaminantes, a capacidade de eliminação dos mesmos em diferentes estágios de maturação é um dos principais fatores que influenciam a taxa de bioacumulação, principalmente em fêmeas (SIJM *et al.*, 1992). Todavia, não foram observadas diferenças significativas na concentração de PCBs em fígado nos distintos estágios de maturação (ANOVA; $F = 2,06$; $gl = 2$; $p = 0,17$). A mesma afirmação é válida para os DDTs (ANOVA, $F = 3,58$; $gl = 2$; $p = 0,58$). A variação nas concentrações de organoclorados em fêmeas antes e depois da desova foi estudada em peixes teleósteos como, por exemplo, *Merluccius merluccius* (BODIGUEL *et al.*, 2009), *Catostomus commersonii* e *Oncorhynchus mykiss* (MADENJIAN, 2011). Apesar de tais autores encontrarem diferenças estatísticas entre a contaminação dos indivíduos em diferentes estágios de maturação, eles afirmaram que o padrão de variação entre esses estágios ainda não está claro.

No presente estudo, os organoclorados analisados não exibiram correlação com parâmetros biológicos (sexo, idade e estágio de maturação). Os processos de acumulação e

eliminação de contaminantes organoclorados em peixes são complexos e diversas vias têm sido propostas por outros autores (WEBER e GOERKE, 2003; WEBSTER *et al.*, 2013; OLIN *et al.*, 2014). Os processos de eliminação incluem respiração, digestão, metabolismo, crescimento e diluição (MACKAY e FRASER, 2000). Esses processos são influenciados por fatores como comportamento migratório, hábitos alimentares, classes de idade e estágios de maturação, o que torna a interpretação dos dados disponíveis muito difícil (SZLINDER-RICHERT *et al.*, 2009). Os resultados do presente trabalho em *S. cavalla* mostraram que não houve um padrão de acumulação de organoclorados associado aos parâmetros biológicos da espécie.

A análise de componentes principais (ACP) sintetiza os dados de uma gama de variáveis dentro de um conjunto de eixos compostos. No presente estudo, a ACP foi utilizada para sumarizar as inter-relações já discutidas entre as amostras e para dar uma imagem mais integrada dos parâmetros biológicos com o somatório das contaminações de PCBs e DDTs encontrados no fígado e no músculo (Figura 16). Quando os vetores seguem na mesma direção, indicam que estão variando na mesma ordem. É possível observar uma forte associação entre DDTs e lipídios em músculo. Os Σ DDTs e Σ PCBs no fígado estão positivamente relacionados com a componente principal F1, enquanto que as variáveis Σ PCBs no músculo, Σ DDTs no músculo, comprimento total, percentual de lipídio no fígado e percentual de lipídio no músculo estão negativamente relacionados com as componentes F1 e F2. A componente principal F1 explicou 34,1% da variação dos dados, enquanto que F2 explicou 28,9 %.

Figura 16: Análise de componentes principais entre parâmetros biológicos e contaminantes no fígado e músculo de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife. As variáveis testadas foram: comprimento total (CT), teor de lipídios no fígado (P.L. Fíg), teor de lipídios no músculo (P.L. Mús), somatório de PCBs no fígado (Σ PCB fig), somatório de PCBs no músculo (Σ PCBs mús), somatório de DDTs no fígado (Σ DDTs fig) e somatório de DDTs no músculo (Σ DDTs mús).

4.4. Exposição a organoclorados através do consumo de pescado

O desenvolvimento socioeconômico do país tem sido responsável por mudanças nos hábitos alimentares da população, incluindo uma crescente demanda pelo consumo de peixes (FERNANDES *et al.*, 2014). Porém, a exposição a contaminantes através desse consumo também deve ser considerada nas políticas públicas. À medida que a população mundial vem crescendo continuamente, a demanda por peixes deverá aumentar nas próximas décadas (NØSTBAKKEN *et al.*, 2015). Estima-se que cerca de 90-98% da exposição de seres humanos aos PCBs é proveniente da alimentação, exceto em locais onde há um histórico de exposição ocupacional ou outra forma de exposição (ex.: acidentes e vazamentos) (MALISCH e KOTZ, 2014).

4.4.1. Legislações nacionais de saúde

Diante da evidência da toxicidade de tais substâncias à população humana, diversas instituições e a comunidade científica uniram-se para a tomada de decisões visando identificar e avaliar os danos à saúde humana causados pelos POPs. Assim, legislações de saúde foram

aprovadas para estabelecer limites de exposição segura a tais contaminantes via alimentação. As concentrações de organoclorados estabelecidos pela FAO/WHO como limites recomendados para ingestão através alimentação humana são geralmente extrapolados afim de garantir uma margem de segurança aceitável para a população (HOLDEN, 1981).

No Brasil, a Instrução Normativa (IN) nº 42 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) publicada em 1999 (ver MAPA, 1999) apresentava limites máximos de referência (LMR) de 3000 e 1000 ng de PCBs e DDTs, respectivamente, por grama de pescado. Estes valores foram calculados com base no peso lipídico do pescado. Os Estados Unidos, através de suas agências de proteção à saúde (Food and Drug Administration - FDA) e proteção ambiental (Environmental Protection Agency - EPA), estabeleceu valores toleráveis para as partes comestíveis de pescado capturado. Tais limites são de 2000 e 5000 ng de PCBs e DDTs, respectivamente, por grama de pescado (peso úmido) (FDA, 2011). Um resumo dos valores descritos pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8. Limites máximos permitidos para o somatório de PCBs e DDTs em pescado comercializado no Brasil e nos Estados Unidos.

País	Base	Σ PCB (ng g ⁻¹)	Σ DDT (ng g ⁻¹)	Referência
Brasil	peso lipídico	3000	1000	MAPA (1999)
EUA	peso úmido	2000	5000	FDA/EPA (2011)

Tendo como base a concentração média de PCBs e DDTs (peso lipídico) em músculo de *S. cavalla*, é possível comparar os resultados obtidos no presente estudo com a IN 42/1999 (MAPA, 1999) e com outros trabalhos publicados no Brasil (Tabela 9). De acordo com a IN 42/1999, a contaminação de *S. cavalla* está abaixo dos limites máximos de resíduos aceitáveis para consumo humano com média de 262 ng g⁻¹ peso lipídico (faixa de variação: 60,9 a 867 ng g⁻¹) e 43,6 ng g⁻¹ peso lipídico (faixa de variação: 10,5 a 171 ng g⁻¹) para PCBs e DDTs, respectivamente. Em comparação com a legislação americana (FDA/EPA, 2011), a contaminação média encontrada em *S. cavalla* foi 8,57 ng g⁻¹ peso úmido (faixa de variação: 0,71 a 20,9 ng g⁻¹) e 1,42 ng g⁻¹ peso úmido (faixa de variação: 0,22 a 3,67 ng g⁻¹) para PCBs e DDTs, respectivamente. Esses valores também ficaram abaixo dos limites máximos estabelecidos na legislação americana.

No Brasil foram encontrados apenas quatro estudos que avaliaram a ingestão de PCBs e/ou DDTs pela população humana através do consumo de pescado marinho/estuarino. Os

trabalhos foram desenvolvidos predominantemente na Região Sudeste. As concentrações de PCBs e DDTs (em peso úmido) encontradas no presente estudo são comparáveis a outros trabalhos conduzidos em diferentes espécies capturadas no Brasil (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2007a; AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2009; QUINETE *et al.*, 2011; LAVANDIER *et al.*, 2013). Quando comparados os valores em peso lipídico, exceto aqueles encontrados por Quinete *et al.* (2011), o consumo das espécies estudadas não apresenta riscos à saúde da população humana (segundo a IN 42/1999).

Tabela 9. Compilação de estudos publicados no Brasil sobre a contaminação de PCBs e DDTs em pescado comercial. Os valores representam concentração média e/ou amplitude (concentração mínima e máxima).

Espécie	Local	Σ PCB (ng g ⁻¹)		Σ DDT (ng g ⁻¹)		Referência
		peso úmido	peso lipídico	peso úmido	peso lipídico	
<i>Scomberomorus cavalla</i>	Pernambuco	8,57 (0,71-20,9)	262 (60,9-866)	1,42 (0,22-3,67)	43,6 (10,54-171)	Presente estudo
<i>Trichiurus lepturus</i>	Rio de Janeiro	3,97-11,0				Lavandier <i>et al.</i> (2013)
<i>Micropogonias furnieri</i>		2,29-25,8				
<i>Mugil liza</i>		2,37-27,6				
<i>Micropogonias furnieri</i>	Rio de Janeiro	45	8074			Quinete <i>et al.</i> (2011)
<i>Lepidopus caudatus</i>		106	27673			
<i>Sphyrna zygaena</i>	Bahia/Espírito Santo	10,17 (4,54-18,65)		2,26 (1,82-2,71)		Azevedo-Silva <i>et al.</i> (2009)
<i>Isurus oxyrinchus</i>		9,32		1,87		
<i>Alopias superciliosus</i>		8,29		2,04		
<i>Xiphias gladius</i>	Bahia/Espírito Santo	6,5 (1,30-24,8)	127 (17,7-319)	2,47 (0,15-10,5)		Azevedo-Silva <i>et al.</i> (2007)
<i>Prionace glauca</i>		3,15 (1,53-6,88)	430 (185-715)	0,93 (0,40-2,10)		

4.4.2. PCBs indicadores

A European Food Safety Authority (EFSA) utiliza o somatório dos seis PCBs da ICES (Σ_6 PCBs) para estimar a exposição de populações humanas a tais contaminantes via alimentação (ex.: pescado) (MALISCH e KOTZ, 2014). A EFSA defende que os seis PCBs da ICES geralmente representam mais da metade da concentração de PCBs total encontrada em amostras ambientais (BARONE *et al.*, 2014). No presente estudo, o valor médio ($\pm$ desvio padrão) da soma dos 6 PCBs indicadores foi $2,18 \pm 1,25$ ng g⁻¹ peso úmido em músculo. O limite indicado pela EFSA para o consumo destes compostos é de 75 ng g⁻¹ peso úmido para músculo. Sendo assim, de acordo com os limites de referência da EFSA, a cavala amostrada no presente estudo seria uma espécie segura para o consumo humano.

4.4.3. PCBs semelhantes à 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina

Uma forma de avaliar a exposição aos PCBs mais tóxicos é através do cálculo do fator de equivalência tóxica (em inglês, toxic equivalency factor - TEF) proposto por van den Berg et al. (1998). Tal fator define uma equivalência de toxicidade entre congêneres de PCB e a 2,3,7,8-TCDD (WHO, 1992; KARL e LAHRSSSEN-WIEDERHOLT, 2013). Para cada um dos 12 cogêneres coplanares foi atribuído um TEF específico. Os valores de TEF variam entre 0,00003 e 1, onde 1 representa uma toxicidade equivalente à 2,3,7,8-TCDD. Portanto, quanto mais próximo de 1 for o TEF de um determinado composto, maior será a sua toxicidade. Assim é possível calcular a equivalência tóxica de cada um dos doze PCBs coplanares em relação à 2,3,7,8-TCDD. Os valores de TEF foram desenvolvidos com o intuito de facilitar a avaliação de risco à saúde humana e ao meio ambiente, além de ser usado no monitoramento de exposição a tais misturas (AZEVEDO-SILVA *et al.*, 2007b). Por exemplo, Kiviranta et al. (2004) estimaram que 80% da ingestão de PCBs - expressa em equivalentes tóxicos de 2,3,7,8-TCDD (TEQ-PCBs) - pela população da Finlândia pode ser atribuída ao consumo de pescado. O cálculo de TEQ-PCBs é expresso pela fórmula:

$$TEQ = \sum [C_i \times TEF_i]$$

onde C_i representa a concentração dos PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD e TEF_i representa o fator de equivalência tóxica desses PCBs. O resultado geralmente é expresso em pg g^{-1} (VAN DEN BERG *et al.*, 2006).

A União Européia (UE) estabeleceu níveis máximos permitidos para a concentração de PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD em alimentos. Para pescado, o limite máximo permitido é de $6,5 \text{ pg g}^{-1}$ peso úmido (BARONE *et al.*, 2014). Os valores encontrados no presente estudo estão duas ordens de magnitude abaixo do limite máximo permitido pela UE (Tabela 10). Comparando o resultado do presente trabalho com aqueles publicados por outros autores, as concentrações de PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD detectados em *S. cavalla* estão na mesma faixa de variação que os valores detectados por Wang *et al.* (2015) na China (faixa de variação: 0,003 a $2,1 \text{ pg g}^{-1}$ peso úmido) e por Mazzeta *et al.* (2011) na Itália (faixa de variação: 0,62 a $2,4 \text{ pg g}^{-1}$ peso úmido).

Em maio de 2014, uma nova instrução normativa foi publicada no Brasil - IN 11/2014 (MAPA, 2014). O mais recente Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) estabeleceu novos critérios para a contaminação de PCBs em pescado. A nova

metodologia de cálculo agrupa PCBs, dioxinas e furanos. Assim, somente os 12 PCBs semelhantes à 2,3,7,8-TCDD entram no cálculo do limite de referência. Além disso, tal limite é baseado em equivalentes tóxicos (TEQ) ao invés de concentração de PCBs, dioxinas e furanos. O novo limite de referência para pescado proveniente de captura é de 6,5 pg de TEQ por grama de pescado (em peso úmido). Em relação aos pesticidas organoclorados, a IN 11/2014 não possui limites de referência para DDTs em pescado. Comparando os equivalentes tóxicos de PCBs em *S. cavalla* com o limite estabelecido na nova legislação brasileira, o consumo desse pescado não apresenta risco para a população humana, visto que o valor calculado foi de 0,01 pg g⁻¹ peso úmido (Tabela 10).

Tabela 10. Fatores de equivalência tóxica à 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TEF), concentração de PCBs coplanares (Σ PCBs) e concentração de PCBs em equivalentes tóxicos de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TEQ-PCBs). Os valores de concentração representam a média encontrada em 20 exemplares de *Scomberomorus cavalla* amostrado na Região Metropolitana do Recife. Tais valores estão expressos em peso úmido, conforme estabelecido internacionalmente. Legenda: nd = não detectado.

		TEF	Σ PCBs (pg g ⁻¹)	TEQ-PCBs (pg g ⁻¹)
não-orto	77	0,0001	nd	
	81	0,0003	nd	
	126	0,1	nd	
	169	0,03	nd	
mono-orto	105	0,00003	24	0,0007
	114	0,00003	nd	
	118	0,00003	274	0,0082
	123	0,00003	nd	
	156	0,00003	64,4	0,0019
	157	0,00003	nd	
	167	0,00003	nd	
	189	0,00003	nd	
Soma				0,0109

4.4.4. Estimativa de ingestão diária

Existem alguns métodos para calcular a exposição humana a contaminantes através da dieta. A Organização Mundial de Saúde (em inglês, World Health Organization) propôs o conceito de “ingestão diária aceitável” (IDA - em inglês, acceptable daily intake). A IDA define os limites de segurança para a ingestão diária de diversos contaminantes (ex.: metais, organofosforados e organoclorados) via alimentação.

A fórmula proposta pela WHO para calcular a exposição diária de um indivíduo (ou uma população) a contaminantes tóxicos é chamada de “estimativa de ingestão diária” (EID). Essa estimativa é expressa em picogramas ingeridos de um determinado contaminante por quilograma de peso corpóreo por dia ($\text{pg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). Porém, a unidade pode variar de acordo com o composto estudado, sendo calculada conforme abaixo:

$$EID = \frac{C \times I}{PC}$$

onde, C é a concentração do contaminante no alimento (em pg g^{-1} peso úmido), I é a quantidade ingerida do alimento (em g dia^{-1}) e PC é o peso corpóreo do indivíduo (ou a média de peso de uma faixa etária da população) (em kg). O resultado dessa estimativa deve ser comparado à IDA proposta pela WHO. Se o valor de EID for inferior ao valor de IDA, o consumo do alimento em questão pode ser considerado seguro. Este valor teórico é calculado utilizando a maior quantidade estimada de uma substância que pode ser ingerida diariamente sem causar efeitos adversos à saúde (NOAEL - no observed adverse effect level). A quantidade da substância estimada é calculada a partir de testes com animais realizados em laboratório e da incerteza associada às análises químicas.

A FAO/WHO estabeleceu valores de IDA para TEQ-PCBs em $4 \text{ pg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (EPA, 1997). Os resultados das análises de PCBs em *S. cavalla* (em peso úmido) foram utilizados para estimar a ingestão desses contaminantes pela população pernambucana (em termos de TEQ-PCBs) através do consumo dessa espécie de pescado (Tabela 11). O peso corpóreo da população de Pernambuco foi obtido através de dados antropométricos do IBGE (ver IBGE, 2010). O valor médio do peso corpóreo da população foi dividido em quatro faixas etárias de acordo com o Estatuto da Criança e do Adolescente (Lei nº 8.069 de 13 de julho de 1990) e diretrizes do Estatuto do Idoso (Lei nº 10.741 de 01 de outubro de 2003) conforme a seguir: crianças (3 a 11 anos), adolescentes (12 a 17 anos), adultos (18 a 64 anos) e idosos (acima de 65 anos) (MCTI, 2010). Em relação à ingestão de pescado, utilizou-se o consumo médio da população brasileira que é $39,73 \text{ g dia}^{-1}$ (MPA, 2014).

Entre os diferentes estratos da população, os maiores valores de TEQ-PCBs foram obtidos para crianças (3 a 11 anos) de ambos os sexos. Os menores valores foram obtidos para adultos (18 a 64 anos) e idosos (> 64 anos) do sexo masculino. Comparando as EID calculadas na Tabela 10 com o valor de IDA ($4 \text{ pg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) proposto pela FAO/WHO, pode-se inferir que o consumo da cavala não representa riscos à saúde da população pernambucana.

Considerando que as estimativas calculadas para a população de Pernambuco são duas ordens de magnitude inferiores ao limite estabelecido pela FAO/WHO, pode-se extrapolar que o consumo da cavala também é seguro para outras populações humanas do Brasil e de outros países.

Tabela 11. Estimativa de ingestão diária (EID) de PCBs (em termos de equivalentes tóxicos de 2,3,7,8-TCDD, isto é, TEQ-PCBs) a partir do consumo de *Scomberomorus cavalla*. O peso corpóreo representa a média da população pernambucana em diferentes sexos e faixas etárias conforme IBGE (2010).

	Faixa etária (anos)	Peso corpóreo (kg)	Σ TEQ-PCBs ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$)
Mulher	3 a 11	25,7	0,017
	12 a 17	50,0	0,009
	18 a 64	60,7	0,007
	> 64	61,6	0,007
Homem	3 a 11	25,4	0,017
	12 a 17	51,7	0,008
	18 a 64	69,5	0,006
	> 65	67,8	0,006

A comparação dos níveis de contaminação de pescado com legislações nacionais e internacionais é de grande importância, devido ao mercado de importação e exportação de produtos alimentícios. Além disso, também serve para ter uma noção sobre a legislação adotada em diferentes países e observar a coerência entre os diversos limites de exposição. Os resultados do presente estudo mostraram que, em todas as legislações comparadas, a cavala apresentou contaminação abaixo dos valores de referência para PCBs e DDTs. Portanto, essa é uma espécie de baixo risco de exposição a tais compostos organoclorados, sendo segura para consumo humano.

5. Conclusões

- A metodologia implementada para análise de compostos organoclorados em tecidos biológicos mostrou-se adequada, tendo sido validada com material de referência certificado.
- Os resultados deste trabalho são inéditos, constituindo o primeiro registro de ocorrência de compostos organoclorados em peixes no Estado de Pernambuco e o primeiro registro de ocorrência de organoclorados em *S. cavalla* no mundo. Tais resultados revelaram que PCBs e DDTs foram os compostos mais encontrados, sendo detectados em todos os indivíduos analisados. Clordanos foram detectados em baixas concentrações em alguns indivíduos analisados. As concentrações de organoclorados foram maiores em fígado do que em músculo de *S. cavalla*. HCHs, heptacloro e mirex não foram detectados nas amostras.
- Com base na amostragem realizada, os parâmetros biológicos (ex.: peso, comprimento, idade, sexo, estágio de maturação) de *S. cavalla* não apresentaram correlação com a contaminação por compostos organoclorados.
- A estimativa de ingestão diária de PCBs e DDTs pela população local ficou abaixo dos valores estabelecidos na legislação brasileira e em legislações internacionais. Sendo assim, o consumo de *S. cavalla* como fonte de proteínas muito provavelmente não representa riscos à saúde da população local.

REFERÊNCIAS

ACS. American Chemical Society. 2015. Acessado em: 20 de outubro. Disponível em: <scifinder.cas.org>.

AFONSO, C., *et al.* From fish chemical characterisation to the benefit-risk assessment -Part A. Food Chemistry, v.137, n.1-4, p.99-107. 2013.

ALMEIDA, F. V., *et al.* Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. Química Nova, v.30, p.1976-1985. 2007.

AMAP. Arctic Monitoring and Assessment Programme. Summary for Policy-makers: Arctic Pollution Issues, Oslo, Norway. 12p. 2015.

ANZOLIN, D. G., *et al.* Contaminant concentrations, biochemical and hematological biomarkers in blood of West Indian manatees *Trichechus manatus* from Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.64, n.7, Jul, p.1402-1408. 2012.

ARAÚJO, A. C. P., *et al.* Organochlorine pesticide contamination in the Ipojuca basin, Brazil. Environmental Technology, v.19, n.1, Jan, p.109-113. 1998.

AZEVEDO-SILVA, C. E., *et al.* Organochlorine compounds in sharks from the Brazilian coast. Marine Pollution Bulletin, v.58, n.2, p.294-298. 2009.

AZEVEDO-SILVA, C. E., *et al.* Polychlorinated biphenyls and DDT in swordfish (*Xiphias gladius*) and blue shark (*Prionace glauca*) from Brazilian coast. Chemosphere, v.67, n.9, Apr, p.S48-S53. 2007a.

AZEVEDO-SILVA, C. E., *et al.* Toxicologia das bifenilas policloradas. Oecologia Brasiliensis v.2007, n.11(2), p.179-187 2007b.

BALDASSIN, P., *et al.* Persistent organic pollutants in juvenile Magellan penguins (*Spheniscus magellanicus*) found on the northern shore of the state of Sao Paulo and southern shore of the state of Rio de Janeiro, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.64, n.11, Nov, p.2502-2506. 2012.

BAPTISTA, J., *et al.* PCBs in the fish assemblage of a southern European estuary. Journal of Sea Research, v.76, p.22-30. 2013a.

BAPTISTA, J., *et al.* Influence of sex and age on PCBs accumulation in the commercial fish *Chelon labrosus*. Journal of Sea Research, v.79, May, p.27-31. 2013b.

BAPTISTA, J., *et al.* PCB bioaccumulation in three mullet species—A comparison study. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.94, n.0, p.147-152. 2013c.

BAPTISTA NETO, J. A., *et al.* Poluição Marinha. Rio de Janeiro, v.1. 2008. 412 p.

BARONE, G., *et al.* PCBs and PCDD/PCDFs in fishery products: Occurrence, congener profile and compliance with European Union legislation. Food and Chemical Toxicology, v.74, n.0, 12//, p.200-205. 2014.

BÍCEGO, M. C., *et al.* Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.52, n.12, p.1804-1816. 2006.

BLACK, D. E., *et al.* Reproduction and polychlorinated biphenyls in *Fundulus heteroclitus* (Linnaeus) from new bedford harbor, massachusetts, USA. Environmental Toxicology and Chemistry, v.17, n.7, p.1405-1414. 1998.

BODIGUEL, X., *et al.* Influence of sex, maturity and reproduction on PCB and p,p ' DDE concentrations and repartitions in the European hake (*Merluccius merluccius*, L.) from the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Science of the Total Environment, v.408, n.2, Dec 20, p.304-311. 2009.

BODIN, N., *et al.* PCB contamination in fish community from the Gironde Estuary (France): Blast from the past. Chemosphere, v.98, Mar, p.66-72. 2014.

BOERGER, C. M., *et al.* Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. Marine Pollution Bulletin, v.60, n.12, Dec, p.2275-2278. 2010.

BORRELL, A., *et al.* Organochlorine Residues in South American Sea Lions, *Otaria flavescens* (Shaw, 1800): Bioaccumulation and Time Trends. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.84, n.6, Jun, p.731-737. 2010.

BRAZOVÁ, T., *et al.* Biomonitoring of polychlorinated biphenyls (PCBs) in heavily polluted aquatic environment in different fish species. Environmental Monitoring and Assessment, v.184, n.11, Nov, p.6553-6561. 2012.

BREIVIK, K., *et al.* Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. Science of the Total Environment, v.290, n.1-3, May 6, p.181-198. 2002.

BREIVIK, K., *et al.* Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach-3. An update. Science of the Total Environment, v.377, n.2-3, May 15, p.296-307. 2007.

CAI, Y., *et al.* Bioaccumulation of mercury in pelagic fishes from the northern Gulf of Mexico. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, v.64, n.3, Mar, p.458-469. 2007.

CARPENTER, D. O. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Routes of Exposure and Effects on Human Health. Reviews on Environmental Health, v.21, n.1, p.23. 2006.

CASCAES, M. J., *et al.* Persistent organic pollutants in liver of Brazilian sharpnose shark (*Rhizoprionodon lalandii*) from southeastern coast of Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.86, n.1-2, Sep 15, p.591-593. 2014.

CEPENE. Monitoramento da atividade pesqueira no litoral nordestino - Projeto Estatpesca. SEAP/IBAMA/PROZEE. Centro de Gestão de Recursos Pesqueiros do Litoral Nordeste, Tamandaré. 385p. 2008.

CETESB. FIT-Ficha de Informação Toxicológica. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo. 2014.

CHOI, H.-S., *et al.* Analysis of differentially expressed genes by Mirex 'persistent organic pollutant' in HepG2 cells. Toxicology and Environmental Health Sciences, v.3, n.4, 2011/12/01, p.245-253. 2011.

CIPRO, C. V. Z. Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphausia superba* e em ovos gorados de pinguins do gênero *Pygoscelis*. Instituto Oceanográfico de São Paulo, Universidade de São Paulo São Paulo, 2007. 148 p.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA n° 375. Publicada no Diário Oficial da União n° 167, de 30 de agosto de 2006, Seção 1. Brasília: 141-146 p. 2006.

CORSOLINI, S., *et al.* POPs in key species of marine Antarctic ecosystem. Microchemical Journal, v.73, n.1-2, 10//, p.187-193. 2002.

COSTA, B. G. e LACERDA, L. D. Concentração de mercúrio total em cavala, *Scomberomorus cavalla*, e serra *Scomberomorus brasiliensis*, comercializadas nas bancas de pescado do Mucuripe, Fortaleza, Ceará. Arquivos de Ciências do Mar, v.42(1), p.8. 2009.

COUDERC, M., *et al.* Occurrence of POPs and other persistent organic contaminants in the European eel (*Anguilla anguilla*) from the Loire estuary, France. Science of the Total Environment, v.505, Feb 1, p.199-215. 2015.

D'AMATO, C., *et al.* DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. Química Nova, v.25, p.995-1002. 2002.

DACHS, J., *et al.* Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants. Environmental Science & Technology, v.36, n.20, Oct 15, p.4229-4237. 2002.

DARNERUD, P. O., *et al.* Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated pesticides, e.g. DDT) based on Swedish market basket data. Food and Chemical Toxicology, v.44, n.9, Sep, p.1597-1606. 2006.

DENTON, G. R. W., *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine organisms from four harbours in Guam. Marine Pollution Bulletin, v.52, n.2, Feb, p.214-226. 2006.

DESVIGNES, V., *et al.* Study on polychlorobiphenyl serum levels in French consumers of freshwater fish. Science of The Total Environment, v.505, n.0, 2/1/, p.623-632. 2015.

DIAS, P. S., *et al.* Persistent organic pollutants in marine biota of São Pedro and São Paulo Archipelago, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.74, n.1, p.435-440. 2013.

DIKIC, D., *et al.* Organochlorine pesticides in *Muraena helena* L. 1758 from the Eastern Adriatic Sea. Journal of Applied Ichthyology, v.30, n.3, Jun, p.496-501. 2014.

EPA. Toxicological review of pesticides. Integrated Risk Information System, Washington, DC. 1997.

FAO. An annotated and illustrated catalogue of tunas, mackerels, bonitos and related species known to date. Food and agriculture organization of the United Nations. Scombrids of the world, Roma. 137p. 1983.

_____. Joint FAO/WHO expert consultation on the risks and benefits of fish consumption. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO Fisheries and Aquaculture Report, Roma. 63p. 2010.

FDA. Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance. University of Florida. Flórida. 2011.

FERNANDES, C. E., *et al.* Nutritional and lipid profiles in marine fish species from Brazil. Food Chemistry, v.160, n.0, p.67-71. 2014.

FERREIRA, A. P. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls in freagata from Ilha Grande bay, Rio de Janeiro state, south-eastern Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v.63, p.43-50. 2015.

FONTELES FILHO, A. A. Síntese sobre distribuição, abundância, potencial pesqueiro e biologia da cavala : *Scomberomorus cavalla* (cuvier) e a serra *Scomberomorus brasiliensis* Collette, Russo e Zavala-Camin da região nordeste do Brasil. p.12. 1988.

GARCÍA-ALONSO, J., *et al.* Biological responses to contaminants in the Humber Estuary: Disentangling complex relationships. Marine Environmental Research, v.71, n.4, p.295-303. 2011.

GEWURTZ, S. B., *et al.* Influence of fish size and sex on mercury/PCB concentration: Importance for fish consumption advisories. Environment International, v.37, n.2, Feb, p.425-434. 2011.

GLOVER, J. B., *et al.* Mercury in South Carolina Fishes, USA. Ecotoxicology, v.19, n.4, p.781-795. 2010.

GONÇALVES, R. M. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em toninhas, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia: Cetacea), coletadas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Sudeste do Brasil. Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. 125 p.

GORNI, R. e WEBER, R. R. Organochlorine pesticides residues and PCBs in benthic organisms of the inner shelf of the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v.52, n.2, 2004-06, p.141-151. 2004.

HARDELL, S., *et al.* Levels of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Three Organochlorine Pesticides in Fish from the Aleutian Islands of Alaska. PLoS ONE, v.5, n.8, p.1-11. 2010.

HARRAD, S. J., *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. Environmental Pollution, v.85, n.2, p.131-146. 1994.

HASSAN, J., *et al.* Polychlorinated biphenyls hot and cold seasons distribution in sea water, sediment, and fish samples in the Khor-e-Mousa (Mah-Shahr), Iran. Chemosphere, v.90, n.9, p.2477-2482. 2013.

HOLDEN, A. V. Organochlorine: An overview. Marine Pollution Bulletin, v.12, n.4, p.110-115. 1981.

HONG, S. H., *et al.* Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay, Hai Phong Bay, and Ba Lat Estuary, Vietnam. Chemosphere, v.72, n.8, p.1193-1202. 2008.

IBGE. Antropometria e estado nutricional de crianças, adolescentes e adultos no Brasil. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Rio de Janeiro. 130p. 2010.

ISLAM, M. S. e TANAKA, M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. Marine Pollution Bulletin, v.48, n.7-8, Apr, p.624-649. 2004.

IVAR DO SUL, J. A. e COSTA, M. F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. Environmental Pollution, v.185, Feb, p.352-364. 2014.

JAMES, M. O. e KLEINOW, K. M. Seasonal influences on PCB retention and biotransformation in fish. Environmental Science and Pollution Research, v.21, n.10, p.6324-6333. 2014.

JARDIM, I. C. S. F., *et al.* Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. Química Nova, v.32, p.996-1012. 2009.

JONES, K. C. e DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution, v.100, p.209-221. 1999.

KARL, H. e LAHRSEN-WIEDERHOLT, M. Factors influencing the intake of dioxins and dioxin-like PCBs via fish consumption in Germany. Journal Fur Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit-Journal of Consumer Protection and Food Safety, v.8, n.1-2, Jun, p.27-35. 2013.

KENNISH, M. J. Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. New Brunswick, New Jersey: Institute of Marine and Coastal Sciences Rutgers University, v.1. 1997. 524 p.

KIVIRANTA, H., *et al.* Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland. Environment International, v.30, n.7, Sep, p.923-932. 2004.

KOBAYASHI, J., *et al.* Trophic magnification of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in an estuarine food web of the Ariake Sea, Japan. Chemosphere, v.118, n.0, 1//, p.201-206. 2015.

KOIFMAN, S., *et al.* Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. Cadernos de Saúde Pública, v.18, p.435-445. 2002.

LANA, N. B., *et al.* Fingerprint of persistent organic pollutants in tissues of Antarctic notothenioid fish. Science of the Total Environment, v.499, Nov 15, p.89-98. 2014.

LANFRANCHI, A. L., *et al.* Striped weakfish (*Cynoscion guatucupa*): A biomonitor of organochlorine pesticides in estuarine and near-coastal zones. Marine Pollution Bulletin, v.52, n.1, p.74-80. 2006.

LAVANDIER, R., *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl ethers (PBDEs) in three fish species from an estuary in the southeastern coast of Brazil. Chemosphere, v.90, n.9, p.2435-2443. 2013.

LLOBET, J. M., *et al.* Levels of polychlorinated biphenyls in foods from Catalonia, Spain: Estimated dietary intake. Journal of Food Protection, v.66, n.3, Mar, p.479-484. 2003.

LOPES, C., *et al.* Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? Chemosphere, v.85, n.3, Oct, p.502-508. 2011.

MACKAY, D. e FRASER, A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. Environmental Pollution, v.110, n.3, p.375-391. 2000.

MADENJIAN, C. P. Sex effect on polychlorinated biphenyl concentrations in fish: a synthesis. Fish and Fisheries, v.12, n.4, Dec, p.451-460. 2011.

MÄENPÄÄ, K., *et al.* Sorptive Capacity of Membrane Lipids, Storage Lipids, and Proteins: A Preliminary Study of Partitioning of Organochlorines in Lean Fish from A PCB-Contaminated Freshwater Lake. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.68, n.1, 2015/01/01, p.193-203. 2015.

MALISCH, R. e KOTZ, A. Dioxins and PCBs in feed and food — Review from European perspective. Science of The Total Environment, v.491–492, n.0, 9/1/, p.2-10. 2014.

MAPA. Publicado no Diário Oficial da União. Instrução Normativa nº42, de 20 de dezembro de 1999. M. D. a. E. D. a. S. D. D. Agropecuária. Brasília: 193 p. 1999.

_____. Subprograma de Monitoramento em Carnes (Bovina, Aves, Suína e Equina) Leite, Pescado, Mel e Ovos referente ao Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes - PNCRC: 1-15 p. 2014.

MASCI, M., *et al.* Fish contamination by polychlorobiphenyls: The mass spectrometric ortho effect in a new and easy gas chromatography–mass spectrometry method for the analysis of the seven indicators. The case of Bluefin Tuna. Journal of Chromatography A, v.1375, n.0, 1/2/, p.110-122. 2015.

MATSUMOTO, R., *et al.* Polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations and congener composition in masu salmon from Japan: A study of all 209 PCB congeners by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Marine Pollution Bulletin, v.85, n.2, 8/30/, p.549-557. 2014.

MATTHEWS, H. B. e DEDRICK, R. L. Pharmacokinetics of PCBs. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, v.24, p.85-103. 1984.

MCTI. População total residente por faixa etária. Brasília. 2010. Acessado em: 07 de julho de 2015. Disponível em: <http://www.insa.gov.br/censosab/index.php?option=com_content&view=article&id=101&Itemid=100>.

MEIJER, S. N., *et al.* Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications or sources and environmental processes. Environmental Science & Technology, v.37, n.4, Feb 15, p.667-672. 2003.

MELO, R. F., *et al.* Pesticidas e seus impactos no ambiente. In: E. Semiárido (Ed.). Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. Petrolina, 2010. Pesticidas e seus impactos no ambiente, p.101-136

MIRANDA, A. L., *et al.* Bioaccumulation of chlorinated pesticides and PCBs in the tropical freshwater fish *Hoplias malabaricus*: Histopathological, physiological, and immunological findings. Environment International, v.34, n.7, 10//, p.939-949. 2008.

MOHR, S. e COSTABEBER, I. H. Aspectos toxicológicos e ocorrência dos bifenilos policlorados em alimentos. Ciência Rural, v.42, p.559-566. 2012.

MONTONE, R. C. e WEBER, R. R. Ocorrência de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em organismos marinhos do litoral de São paulo e Ubatuba, SP. Instituto Oceanográfico de São Paulo v.11, p.87-90. 1995.

MONTORY, M., *et al.* PCBs and PBDEs in wild Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) in the Northern Patagonia, Chile. Chemosphere, v.78, n.10, Mar, p.1193-1199. 2010.

MPA. Pesca Artesanal. Brasília. 2011. Acessado em: 08 de Março de 2013. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/#pesca/pesca-artesanal>>.

_____. Semana do Peixe populariza consumo de pescado no País. Brasília. 2014. Acessado em: 16 de abril de 2015. Disponível em: <<http://www.mpa.gov.br/index.php/ultimas-noticias/382-semana-do-peixe-populariza-consumo-de-pescado-no-pais#nordeste>>.

NOBREGA, M. F. e LESSA, R. P. Age and growth of the king mackerel (*Scomberomorus cavalla*) off the northeastern coast of Brazil. Brazilian Journal of Oceanography, v.57, n.4, Oct-Dec, p.273-285. 2009.

NØSTBAKKEN, O. J., *et al.* Contaminant levels in Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) in the 13-year period from 1999 to 2011. Environment International, v.74, n.0, 1//, p.274-280. 2015.

OLIN, J. A., *et al.* Age-related polychlorinated biphenyl dynamics in immature bull sharks (*Carcharhinus leucas*). Environmental Toxicology and Chemistry, v.33, n.1, p.35-43. 2014.

OTTONELLO, G., *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls in fish: Optimisation and validation of a method based on accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry. Food Chemistry, v.142, Jan 1, p.327-333. 2014.

PENTEADO, J. C. P. e VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). Química Nova, v.24, p.390-398. 2001.

PEREIRA, C. D. S., *et al.* Chronic contamination assessment integrating biomarkers' responses in transplanted mussels-A seasonal monitoring. Environmental Toxicology, v.27, n.5, May, p.257-267. 2012.

PEREIRA, M. D. Polychlorinated dibenzo-P-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. Química Nova, v.27, n.6, Nov-Dec, p.934-943. 2004.

PLOETZ, D. M., *et al.* Differential Accumulation of Heavy Metals in Muscle and Liver of a Marine Fish, (King Mackerel, *Scomberomorus cavalla* Cuvier) from the Northern Gulf of Mexico, USA. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.78, n.2, p.134-137. 2007.

PULKRABOVA, J., *et al.* Fish as Biomonitors of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Czech Aquatic Ecosystems: Pollution of the Elbe River Basin. Environmental Health Perspectives, v.115, Dec, p.28-34. 2007.

QUINETE, N., *et al.* Specific profiles of polybrominated diphenylethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in fish and tucuxi dolphins from the estuary of Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.62, n.2, Feb, p.440-446. 2011.

REVELANTE, N. e GILMARTIN, M. DDT, related compounds and PCB, in tissues of 19 species of Northern Adriatic commercial fishes. Investigacion Pesquera, v.39, n.2, 1975, p.491-507. 1975.

RICKING, M. e SCHWARZBAUER, J. DDT isomers and metabolites in the environment: an overview. Environmental Chemistry Letters, v.10, n.4, p.317-323. 2012.

RITTER, K. R. L., *et al.* Persistent Organic Pollutants. International Programme on Chemical Safety. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, Canada. 1995.

ROVAI, G. PF abre investigação para apurar autoria de vazamento de óleo no sul da ilha. Florianópolis. 2013. Acessado em: 23 de janeiro de 2013. Disponível em: <<http://diariocatarinense.clicrbs.com.br/sc/geral/noticia/2013/01.html>>.

RUIZ-FERNANDEZ, A. C., *et al.* Long-range atmospheric transport of persistent organic pollutants to remote lacustrine environments. Science of the Total Environment, v.493, Sep 15, p.505-520. 2014.

SARTORI, A. G. O. e AMANCIO, R. D. Pescado: importância nutricional e consumo no Brasil Segurança Alimentar e Nutricional v.19, p.11. 2012.

SERICANO, J. L. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gas chromatography/electron capture detection. Geochemical and Environmental Research Group. Standard Operating (SOP-9810), Texas. 21p. 1998.

SERICANO, J. L., *et al.* Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US national status & trends and the international 'Mussel Watch' programmes. Marine Pollution Bulletin, v.31, n.4-12, Apr-Dec, p.214-225. 1995.

SIJM, D., *et al.* Life-cycle biomagnification study in fish. Environmental Science & Technology, v.26, n.11, p.2162-2174. 1992.

SILVA, A. M. F., *et al.* Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Edible Fish Species and Dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v.70, n.6, p.1151-1157. 2003.

SOBEK, A., *et al.* A comparison of PCB bioaccumulation factors between an arctic and a temperate marine food web. Science of the Total Environment, v.408, n.13, Jun 1, p.2753-2760. 2010.

STORELLI, M. M. Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). Food and Chemical Toxicology, v.46, n.8, Aug, p.2782-2788. 2008.

STORELLI, M. M., *et al.* Residues of polychlorinated biphenyls in edible fish of the Adriatic Sea: Assessment of human exposure. Journal of Food Science, v.72, n.4, May, p.C183-C187. 2007.

STOW, C. A. Factors associated with PCB concentrations in Lake-Michigan salmonids. Environmental Science & Technology, v.29, n.2, Feb, p.522-527. 1995.

SZLINDER-RICHERT, J., *et al.* PCBs in fish from the southern Baltic Sea: Levels, bioaccumulation features, and temporal trends during the period from 1997 to 2006. Marine Pollution Bulletin, v.58, n.1, p.85-92. 2009.

TSUKIMORI, K., *et al.* Blood levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in Yusho mothers and their descendants: Association with fetal Yusho disease. Chemosphere, v.90, n.5, Feb, p.1581-1588. 2013.

UNEP. Stockholm Convention. Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants. 2012. Acessado em: 10 de outubro de 2012. Disponível em: <<http://chm.pops.int/Convention/>>.

VAN DEN BERG, M., *et al.* Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspectives, v.106, n.12, Dec, p.775-792. 1998.

VAN DEN BERG, M., *et al.* The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. Toxicological Sciences, v.93, p.223-241. 2006.

VETTER, W. e LUCKAS, B. Ratios of PCB 138, PCB 163, and PCB 164 in aroclor mixtures. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, v.352, n.6, p.612-613. 1995.

WANG, X., *et al.* Assessment on dioxin-like compounds intake from various marine fish from Zhoushan Fishery, China. Chemosphere, v.118, n.0, 1//, p.163-169. 2015.

WANIA, F. e SU, Y. S. Quantifying the global fractionation of polychlorinated biphenyls. Ambio, v.33, n.3, May, p.161-168. 2004.

WARNER, N. A., *et al.* Allometric relationships to liver tissue concentrations of cyclic volatile methyl siloxanes in Atlantic cod. Environmental Pollution, v.190, n.0, 7//, p.109-114. 2014.

WEBER, K. e GOERKE, H. Persistent organic pollutants (POPs) in antarctic fish: levels, patterns, changes. Chemosphere, v.53, n.6, p.667-678. 2003.

WEBER, R. R. ΣDDT and PCBs in equatorial Atlantic organisms. Marine Pollution Bulletin, v.14, n.7, p.274-275. 1983.

WEBSTER, L., *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota ICES Techniques in marine environmental sciences Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea: 18 p. 2013.

WHO. Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. World Health Organization. Environment Health Criteria, Geneva. 140p. 1992.

_____. Dioxins and their effects on human health. 2010. Acessado em: 22 de abril de 2013. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>>.

WIENBURG, C. L. e SHORE, R. F. Factors influencing liver PCB concentrations in sparrowhawks (*Accipiter nisus*), kestrels (*Falco tinnunculus*) and herons (*Ardea cinerea*) in Britain. Environmental Pollution, v.132, n.1, Nov, p.41-50. 2004.

WILLIAMS, C. Combatting marine pollution from land-based activities: Australian initiatives. Ocean & Coastal Management, v.33, n.1-3, p.87-112. 1996.

WU, B.-Z., *et al.* Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. Chemosphere, v.88, n.7, p.757-768. 2012.

YOGUI, G. T. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica). (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo São Paulo, 2002. 140 p.

YOGUI, G. T., *et al.* Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v.60, n.10, p.1862-1867. 2010.

YOGUI, G. T., *et al.* Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananeia estuary, southeastern Brazil. Science of the Total Environment, v.312, n.1-3, p.67-78. 2003.

ZHEN-YU DU, *et al.* Risk–benefit evaluation of fish from Chinese markets: Nutrients and contaminants in 24 fish species from five big cities and related assessment for human health. Science of the Total Environment v.416, p.187–199. 2012.

ZUDAIRE, I., *et al.* Accumulation and mobilization of lipids in relation to reproduction of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) in the Western Indian Ocean. Fisheries Research, v.160, Dec, p.50-59. 2014.

APÊNDICES

Apêndice 1. Concentração (ng g^{-1}) de PCBs e DDTs em peixes marinhos e estuarinos amostrados na costa do Brasil. Legenda: p.u. = peso úmido; p.l. = peso lipídico; n.d. = não detectado. “Informações adicionais” apresenta o número de congêneres de PCBs e de DDTs estudados.

Espécie	Família	Local	Ano de Amostragem	n	Tecido	Base	Σ PCBs ng g^{-1}	Σ DDTs ng g^{-1}	Informações adicionais	Referência
<i>Xiphias glaius</i>	Xiphiidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	12	músculo	p.u.	6.5 (1.3-24.8)	2.47 (0.15-10.53)	Σ PCBs: 22; Σ DDTs: 4	Azevedo-Silva et al. (2007)
<i>Xiphias glaius</i>	Xiphiidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	12	fígado	p.l.	127.2 (17.67-319.17)		Σ PCBs: 22	Azevedo-Silva et al. (2007)
<i>Prionace glauca</i>	Carcharhinidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	10	músculo	p.u.	3.15 (1.53-6.88)	0.93 (0.4-2.1)	Σ PCBs: 22; Σ DDTs: 4	Azevedo-Silva et al. (2007)
<i>Prionace glauca</i>	Carcharhinidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	10	fígado	p.l.	430 (185.13-714.74)		Σ PCBs: 22	Azevedo-Silva et al. (2007)
<i>Sphyrna zygaena</i>	Sphyrnidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	3	músculo	p.u.	10.17 (4.54-18.65)	2.53 (2.13 - 2.96)	Σ PCBs: 22; Σ DDTs: 4	Azevedo-Silva et al. (2009)
<i>Isurus oxyrinchus</i>	Lamnidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	1	músculo	p.u.	9.32	2.1	Σ PCBs: 22; Σ DDTs: 4	Azevedo-Silva et al. (2009)
<i>Alopias superciliosus</i>	Alopiidae	Costa dentral (BA/ES)	2007	1	músculo	p.u.	8.29	2.44	Σ PCBs: 22; Σ DDTs: 4	Azevedo-Silva et al. (2009)
<i>Exocoetus volitans</i>	Exocoetidae	São Pedro e São Paulo, RN	2009	28	fígado	p.u.	62.23 (<1.36-127.7)	6.81 (2.99-10.08)	Σ PCBs: 48; Σ DDTs: 6	Dias et al. (2013)
<i>Pomatomus saltatrix</i>	Pomatomidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	3	músculo	p.u.	32.5 (3.0-41.2)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Sciaenidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	3	músculo	p.u.	72.9 (31.2-115)	14.0 (n.d.-19.7)	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
Peixe-espada (<i>Trichiurus lepturus</i>)	Trichiuridae	Baía de Guanabara, RJ	1999	3	músculo	p.u.	35.1 (15.0-75.2)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
Parati (<i>Mugil curema</i>)	Mugilidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	4	músculo	p.u.	25.1 (15.0-39.5)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
Tainha (<i>Mugil liza</i>)	Mugilidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	3	músculo	p.u.	27.6 (15.0-49.8)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)

Continuação

Espécie	Família	Local	Ano de Amostragem	n	Tecido	Base	Σ PCBs ng g ⁻¹	Σ DDTs ng g ⁻¹	Informações adicionais	Referência
<i>Sardinella brasiliensis</i>	Clupeidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	4	músculo	p.u.	19.2 (15.0-25.7)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
<i>Centropomus parallelus</i>	Centropomidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	1	músculo	p.u.	115.8	16.2	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
<i>Centropomus undecimalis</i>	Centropomidae	Baía de Guanabara, RJ	1999	4	músculo	p.u.	4.21 (15.9-115.9)	n.d.	Σ PCBs: 6; Σ DDTs: 3	Silva et al. (2003)
<i>Trichiurus lepturus</i>	Trichiuridae	Baía de Guanabara, RJ	2009	21	músculo	p.u.	196		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Trichiurus lepturus</i>	Trichiuridae	Baía de Ilha Grande, RJ	2009	21	fígado	p.u.	313		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Sciaenidae	Baía de Ilha Grande, RJ	2009	25	músculo	p.u.	196		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Sciaenidae	Baía de Ilha Grande, RJ	2009	25	fígado	p.u.	398		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Mugil liza</i>	Mugilidae	Baía de Ilha Grande, RJ	2009	15	músculo	p.u.	132		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Mugil liza</i>	Mugilidae	Baía de Ilha Grande, RJ	2009	15	fígado	p.u.	234		Σ PCBs: 52	Lavandier et al. (2013)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Sciaenidae	Rio Paraíba do Sul, RJ	2009	10	músculo	p.u.	106		Σ PCBs: 52	Quinete et al. (2011)
<i>Micropogonias furnieri</i>	Sciaenidae	Rio Paraíba do Sul, RJ	2009	10	fígado	p.u.	140		Σ PCBs: 52	Quinete et al. (2011)
<i>Lepidopus caudatus</i>	Trichiuridae	Rio Paraíba do Sul, RJ	2009	10	músculo	p.u.	45		Σ PCBs: 52	Quinete et al. (2011)
<i>Lepidopus caudatus</i>	Trichiuridae	Rio Paraíba do Sul, RJ	2009	10	fígado	p.u.	105		Σ PCBs: 52	Quinete et al. (2011)
<i>Gymnura altavela</i>	Gymnuridae	Baía de Guanabara, RJ	2007	1	fígado	p.l.	19.123		Σ penta-hepta CBs; Juvenil	Rosenfelder et al. (2012)
<i>Gymnura altavela</i>	Gymnuridae	Baía de Guanabara, RJ	2007	1	fígado	p.l.	7.576		Σ penta-hepta CBs	Rosenfelder et al. (2012)
<i>Gymnura altavela</i>	Gymnuridae	Baía de Guanabara, RJ	2007	1	fígado	p.l.	10.710		Σ penta-hepta CBs; Juvenil	Rosenfelder et al. (2012)
<i>Zapteryx brevirostris</i>	Rhinobatidae	Baía de Guanabara, RJ	2007	1	fígado	p.l.	5.558		Σ penta-hepta CBs; Adult	Rosenfelder et al. (2012)
<i>Zapteryx brevirostris</i>	Rhinobatidae	Baía de Guanabara, RJ	2007	1	fígado	p.l.	3.369		Σ penta-hepta CBs	Rosenfelder et al. (2012)
<i>Raja agassizi</i>	Rajidae	Ubatuba, SP	1986-87	2	músculo	p.u.	n.d.	n.d.	Aroclor 1254	Montone & Weber (1995)
<i>Squatina argentina</i>	Squatinae	Ubatuba, SP	1986-87	1	músculo	p.u.	n.d.	n.d.	Aroclor 1254	Montone & Weber (1995)
<i>Paralonchurus brasiliensis</i>	Sciaenidae	Ubatuba, SP	1986-87	2	músculo	p.u.	(n.d.-9.5)	n.d.-1.4	Aroclor 1254	Montone & Weber (1995)

Continuação

Espécie	Família	Local	Ano de Amostragem	n	Tecido	Base	Σ PCBs ng g ⁻¹	Σ DDTs ng g ⁻¹	Informações adicionais	Referência
<i>Cathorops sp.</i>	Ariidae	Baía de Paranaguá, RJ	2006-08	12	fígado	p.l.		4.7	Σ DDTs: 6	Liebezeit et al. (2011)
<i>Stellifer brasiliensis</i>	Sciaenidae	Baía de Paranaguá, RJ	2006-08	1	fígado	p.l.		3.1	Σ DDTs: 6	Liebezeit et al. (2011)
<i>Paralonchurus sp.</i>	Sciaenidae	Baía de Paranaguá, RJ	2006-08	1	fígado	p.l.		3.1	Σ DDTs: 6	Liebezeit et al. (2011)
<i>Rhizoprionodon lalandii</i>	Carcharhinidae	Costa de São Paulo	2008	14	fígado	p.l.	1019 (691–1454)	111 (44.3–176)	Σ PCBs: 51; Σ DDTs: 6	Cascaes et al. (2014)
<i>Kyphosus sectatrix</i>	Kyphosidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	30	5	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Melichthys niger</i>	Balistidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	20	4	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Caranx lugubris</i>	Carangidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	90	17	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Lycodontis moringa</i>	Muraenidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	34	7	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Lycodontis militaris</i>	Muraenidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	39	8	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Cypselurus cyanopterus</i>	Exocoetidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	12	2	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Exocoetus volitans</i>	Exocoetidae	São Pedro e São Paulo, RN	1979	1	músculo	p.u.	15	2	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Sparisoma viride</i>	Sparisomatinae	Atol das Rocas, RN	1979	2	músculo	p.u.	36	7	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Holacanthus ciliaris</i>	Pomacanthidae	Atol das Rocas, RN	1979	1	músculo	p.u.	51	12	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Pomacanthus arcuatus</i>	Pomacanthidae	Atol das Rocas, RN	1979	1	músculo	p.u.	68	11	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)
<i>Alutera scripta</i>	Monacanthidae	Atol das Rocas, RN	1979	1	músculo	p.u.	78	17	Aroclor 1254; Σ DDTs:DDT+DDE	Weber (1983)

Apêndice 2. Razão massa/carga (m/z) e abundância relativa dos m/z monitorados pelo espectrômetro de massas no método de análise de PCBs.

Analito	Íon	Abundância	Analito	Íon	Abundância
TCMX	207	100	Pentaclorobifenil	326	100
	244	75,1		324	61,2
	242	58,9		328	60,6
	246	35,6		256	38,7
DBOFB	296	100	Hexaclorobifenil	360	100
	456	52		362	80,9
	454	35,4		358	48,8
	458	24,5		364	34,8
Monoclorobifenil	188	100	Heptaclorobifenil	394	100
	152	47		396	95,7
	190	32,4		398	54
	153	26,8		392	44,3
Diclorobifenil	222	100	Octaclorobifenil	430	100
	152	66,2		428	87,2
	224	64,3		432	63,6
	223	14,1		426	33,9
Triclorobifenil	256	100	Nonaclorobifenil	464	100
	258	97,3		462	80
	186	85,6		466	75,8
	260	30,1		468	36,9
Tetraclorobifenil	256	100	Decaclorobifenil	498	100
	258	98,7		500	82,4
	186	68,9		496	71,6
	260	32,2		426	53,7

Apêndice 3. Razão massa/carga (m/z) e abundância relativa dos m/z monitorados pelo espectrômetro de massas no método de análise de pesticidas organoclorados.

Analito	Íon	Abundância	Analito	Íon	Abundância	Analito	Íon	Abundância
α -HCH	219	100	Endrin cetona	317	100	o,p'-DDT	235	100
	183	114,2		315	64,9		237	64,3
	217	77,3		319	64,1		165	27,2
	221	44,3		209	40,1		236	14,8
β -HCH	219	100	cis-clordano (α)	373	100	p,p'-DDT	235	100
	183	91,1		375	94,1		237	65,1
	217	78,6		377	48,2		165	43,1
	221	47,9		371	44,8		236	16,3
γ -HCH	219	100	trans-clordano (γ)	373	100	o,p'-DDD	235	100
	183	107,5		375	94,5		237	66,6
	217	78,1		377	52,8		165	46,2
	221	48,2		371	46,4		236	17,8
δ -HCH	272	100	Heptaclor	272	100	p,p'-DDD	235	100
	274	84,5		274	84,5		237	62,6
	270	56,5		270	56,5		165	40,9
	237	40,2		237	40,2		236	17,1
Aldrin	263	100	Heptacloro Epóxido	353	100	o,p'-DDE	246	100
	261	68,1		355	76,6		318	39,4
	265	71,6		351	51,3		316	32,3
	293	51,6		357	34,3		320	18,2
Dieldrin	263	100	Endosulfân I (α)	241	100	p,p'-DDE	246	100
	277	74,8		239	90,8		318	71,4
	279	73,3		339	71,1		316	54,7
	265	69,3		243	70,6		320	34,8
Endrin	263	100	Endosulfân II (β)	241	100	Metoxicloro	227	100
	281	66		239	85,5		228	16,1
	265	65,8		243	82,9		212	8
	261	63,7		339	70,8		196	6,1
Endrin aldeído	345	100	Endosulfân sulfato	387	100	Mirex	430	100
	250	81,3		272	88,7		428	91,4
	347	65,2		389	65,3		432	62,4
	343	60		385	59,9		426	35,9

Apêndice 4. Resultado das análises de PCBs no material de referência certificado (NIST SRM 2974a). Para efeito de comparação também são apresentados os valores certificados de cada analito e a porcentagem de recuperação dos mesmos obtida com a metodologia proposta. Concentrações expressas em ng g^{-1} (peso seco).

Analito	Valor certificado	MR1 (ng g^{-1})	% Recuperação	MR2 (ng g^{-1})	% Recuperação
PCB-44	16,2	14,4	88,6	16,2	99,8
PCB-49	17,1	17,5	102	19,4	113
PCB-52/73	22,4	22,8	102	23,7	106
PCB-61/74	9,02	15,7	174	15,5	172
PCB-66/80	20,1	30,3	151	27,6	138
PCB-87/115	14,4	19,0	132	18,9	132
PCB-90/101	39,8	42,3	106	45,6	115
PCB-95	23,7	22,2	93,6	24,0	101
PCB-99	24,5	22,9	93,3	25,0	102
PCB-127/105	16,5	19,8	120	21,5	131
PCB-118	42,9	44,8	104	46,9	109
PCB-110	35,9	39,4	110	41,1	114
PCB-128	8,24	10,0	122	10,8	131
PCB-138/160	61,5	64,1	104	65,9	107
PCB-139/149	31,8	32,0	101	34,3	108
PCB-146	8,07	12,8	159	13,8	171
PCB-151	5,99	10,6	177	8,12	136
PCB-153	78,9	75,6	95,9	79,7	101
PCB-156	5,80	6,41	111	6,38	110
PCB-177	5,48	6,11	112	6,82	124
PCB-180	5,31	6,90	130	7,20	136
PCB-182/187	15,5	14,1	90,8	16,7	107
PCB-183	7,06	7,24	103	6,53	92,5

Apêndice 5. Resultados das análises de pesticidas organoclorados no material de referência certificado (NIST SRM 2974a). Para efeito de comparação também são apresentados também os valores certificados de cada analito e a porcentagem de recuperação dos mesmos obtida com a metodologia proposta. Concentrações expressas em ng g^{-1} (peso seco).

Analito	Valor certificado	MR1 (ng g^{-1})	% Recuperação	MR2 (ng g^{-1})	% Recuperação
α -clordano (cis)	8,50	6,40	74,5	9,60	112
γ -clordano (trans)	7,10	5,20	73,7	7,70	108
p,p'-DDT	6,80	8,30	123	9,40	139
p,p'-DDD	13,6	10,3	75,6	17,7	131
p,p'-DDE	17,4	19,7	113	23,3	134

Continuação

ID	OM00445	OM00538	OM00541	OM00544	OM00563	OM00665	OM00823	OM00826	OM00829	OM00832
Lote	B0005	B0005	B0010	B0005	B0005	B0011	B0005	B0005	B0005	B0005
Sexo	M	M	F	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias									
P.L. Mús (%)	4,18	4,8	8,68	7,51	8,17	7,78	7,69	3,43	2,65	7,65
P.S. Mús (%)	24,6	24,6	29,1	24,1	26,4	25,7	22,2	24,6	25,9	25,3
PCB-104	n.d.									
PCB-127/105	n.d.	n.d.	2,85	n.d.						
PCB-107/108	n.d.									
PCB-109	n.d.									
PCB-110	n.d.	n.d.	2,17	n.d.	n.d.	2,52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-111/116/117	n.d.									
PCB-112	n.d.									
PCB-114	n.d.									
PCB-118	n.d.	n.d.	3,89	n.d.	n.d.	3,32	n.d.	n.d.	1,34	n.d.
PCB-121	n.d.									
PCB-123	n.d.									
PCB-125	n.d.									
PCB-126	n.d.	1,76	n.d.							
PCB-128	n.d.	< 0,34	2,16	< 0,34	n.d.	2,84	n.d.	n.d.	1,01	< 0,34
PCB-131/142	n.d.	n.d.	2,34	n.d.	n.d.	1,70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-134	n.d.									
PCB-135/144	< 0,34	n.d.	< 0,67	< 0,34	n.d.	< 0,3	n.d.	n.d.	1,37	< 0,34
PCB-137	n.d.	n.d.	1,82	n.d.	n.d.	2,56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-138/160	1,36	0,88	8,93	2,10	1,07	8,52	2,31	1,07	3,19	1,94
PCB-139/149	< 0,34	< 0,34	2,70	0,53	n.d.	2,47	0,49	< 0,34	0,95	0,40
PCB-140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,65	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-141	n.d.	n.d.	2,80	< 0,34	n.d.	2,00	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,34
PCB-143	n.d.									
PCB-145	n.d.									
PCB-146	0,42	< 0,34	3,31	0,61	0,38	2,42	n.d.	n.d.	1,46	0,42
PCB-147	n.d.	n.d.	2,36	n.d.	n.d.	1,72	n.d.	n.d.	1,30	n.d.
PCB-150	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-151	< 0,34	< 0,34	2,72	< 0,34	n.d.	1,94	n.d.	n.d.	1,33	< 0,34
PCB-152	n.d.									
PCB-153	2,45	1,32	8,73	4,07	1,64	7,03	3,38	1,33	2,19	2,85
PCB-154	n.d.	n.d.	< 0,67	n.d.	n.d.	1,72	n.d.	n.d.	1,33	n.d.
PCB-155	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,64	n.d.	n.d.	1,30	n.d.
PCB-156	n.d.	n.d.	2,76	n.d.	n.d.	2,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-157	n.d.									
PCB-158	n.d.	n.d.	2,19	n.d.	n.d.	3,26	n.d.	n.d.	1,07	n.d.
PCB-162	n.d.									
PCB-163/164	n.d.									
PCB-165	n.d.									
PCB-169	n.d.									
PCB-170/190	< 0,34	< 0,34	4,66	0,94	0,40	2,41	0,68	n.d.	1,90	< 0,34
PCB-171	n.d.	n.d.	2,63	< 0,34	n.d.	1,55	n.d.	n.d.	1,40	< 0,34
PCB-172/192	n.d.	n.d.	< 0,67	< 0,34	n.d.	1,31	n.d.	n.d.	1,21	n.d.
PCB-173	n.d.									
PCB-174/181	n.d.	n.d.	2,86	< 0,34	n.d.	1,62	n.d.	n.d.	1,41	n.d.
PCB-175	< 0,34	0,37	< 0,67	0,35	0,65	< 0,3	< 0,34	< 0,34	1,51	< 0,34
PCB-176	n.d.	n.d.	2,09	< 0,34	n.d.	1,20	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,34
PCB-177	n.d.	n.d.	2,57	< 0,34	n.d.	1,46	n.d.	n.d.	1,38	< 0,34
PCB-178	< 0,34	n.d.	< 0,67	< 0,34	n.d.	1,31	n.d.	n.d.	1,20	n.d.
PCB-179	n.d.	n.d.	2,19	< 0,34	n.d.	1,25	n.d.	n.d.	1,17	n.d.
PCB-180	0,70	0,43	6,14	1,64	0,84	3,38	1,62	0,48	2,02	0,79
PCB-182/187	< 0,34	< 0,34	3,63	0,71	n.d.	1,90	0,62	< 0,34	1,30	0,38
PCB-183	< 0,34	< 0,34	2,92	< 0,34	n.d.	1,61	< 0,34	n.d.	1,30	< 0,34
PCB-184	n.d.									
PCB-185	n.d.	n.d.	2,37	n.d.	n.d.	1,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-186	n.d.									
PCB-188	n.d.									
PCB-189	n.d.									
PCB-191	n.d.	n.d.	2,07	n.d.						
PCB-193	n.d.	n.d.	2,30	n.d.	n.d.	1,29	< 0,34	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-194	n.d.	n.d.	3,17	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	n.d.	1,66	n.d.
PCB-195	n.d.	n.d.	2,78	n.d.	n.d.	< 0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-196/203	n.d.	n.d.	3,26	n.d.	n.d.	< 0,3	n.d.	n.d.	1,66	n.d.
PCB-197	n.d.									
PCB-199	n.d.									
PCB-200	n.d.									
PCB-201	n.d.	0,90	n.d.							
PCB-202	n.d.									
PCB-204	n.d.									
PCB-205	n.d.									
PCB-206	n.d.	n.d.	< 0,67	n.d.						
PCB-207	n.d.									
PCB-208	n.d.									
PCB-209	n.d.	1,39	n.d.							

Continuação

ID	OM00445	OM00538	OM00541	OM00544	OM00563	OM00665	OM00823	OM00826	OM000829	OM00832
Lote	B0005	B0005	B0010	B0005	B0005	B0011	B0005	B0005	B0005	B0005
Sexo	M	M	F	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias									
P.L. Mús (%)	4,18	4,8	8,68	7,51	8,17	7,78	7,69	3,43	2,65	7,65
P.S. Mús (%)	24,6	24,6	29,1	24,1	26,4	25,7	22,2	24,6	25,9	25,3
tetraCB	n.d.									
pentaCB	n.d.	n.d.	8,91	n.d.	n.d.	9,15	n.d.	n.d.	4,94	n.d.
hexaCB	4,23	2,20	42,8	7,31	3,08	43,5	6,18	2,40	16,5	5,61
heptaCB	0,70	0,80	36,4	3,64	1,88	21,7	2,92	0,48	15,8	1,17
octaCB	n.d.	n.d.	9,21	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	n.d.	4,23	n.d.
nonaCB	n.d.									
decaCB	n.d.	1,39	n.d.							
ΣPCBs	4,94	2,99	97,4	11,0	4,96	74,7	9,10	2,88	43,7	6,78

Continuação

ID	OM00835	OM00845	OM00849	OM00892	OM00896	OM00900	OM00962	OM00966	OM001055	OM01098
Lote	B0003	B0003	B0007	B0003	B0003	B0003	B0003	B0003	B0007	B0007
Sexo	M	F	M	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias
P.L. Mús (%)	14,39	8,22	2,44	7,28	1,67	2,03	1,48	3,88	3,31	1,78
P.S. Mús (%)	25,9	24,2	25,1	25,8	24,3	23,5	25,8	27,8	25,8	24,4
PCB-104	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-127/105	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-107/108	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-109	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-111/116/117	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-114	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-118	2,22	1,93	1,79	n.d.	n.d.	n.d.	2,01	2,14	1,72	1,65
PCB-121	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-123	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-125	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-126	n.d.	n.d.	1,73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,70	n.d.
PCB-128	1,27	1,08	1,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,21	0,99	0,94
PCB-131/142	1,39	1,30	1,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,29	1,29	1,19
PCB-134	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-135/144	< 0,33	< 0,32	1,30	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,33	< 0,33	1,33	1,26
PCB-137	1,10	0,97	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,98	n.d.	n.d.
PCB-138/160	5,72	3,96	3,53	3,10	2,81	3,15	3,77	4,56	3,03	3,02
PCB-139/149	1,33	1,04	0,95	0,87	0,83	0,90	1,12	1,19	0,88	0,86
PCB-140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,19
PCB-141	1,47	n.d.	1,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,37	1,29	1,23
PCB-143	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-145	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-146	2,28	1,65	1,53	1,42	1,31	1,42	1,53	1,76	1,39	1,36
PCB-147	1,40	1,32	1,25	1,25	n.d.	1,29	1,32	1,32	1,26	1,21
PCB-150	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,30	1,26	n.d.	n.d.
PCB-151	1,50	1,36	1,29	1,29	1,26	1,30	1,48	1,40	1,30	1,22
PCB-152	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-153	6,40	3,62	2,90	2,10	1,66	2,04	2,72	4,08	2,01	2,17
PCB-154	1,43	1,33	1,27	1,29	1,30	1,34	1,37	1,34	1,30	1,23
PCB-155	< 0,33	n.d.	1,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-156	n.d.	n.d.	1,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-157	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-158	n.d.	n.d.	1,07	n.d.	n.d.	n.d.	1,23	n.d.	1,07	1,03
PCB-162	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-163/164	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-165	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-169	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-170/190	2,55	2,07	1,87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,86	1,75	1,68
PCB-171	1,48	1,38	1,33	1,30	1,29	n.d.	1,35	1,35	1,34	1,27
PCB-172/192	< 0,33	< 0,3	1,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,17	n.d.
PCB-173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-174/181	1,47	1,38	1,32	1,31	1,30	n.d.	1,36	1,35	1,35	1,27
PCB-175	< 0,33	n.d.	1,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,48	1,40
PCB-176	1,21	1,13	1,14	n.d.	n.d.	n.d.	1,16	1,13	n.d.	1,06
PCB-177	1,49	1,36	1,32	1,32	n.d.	n.d.	1,35	1,34	1,34	1,26
PCB-178	1,31	1,19	1,16	1,14	1,13	1,17	1,18	1,16	1,16	1,10
PCB-179	1,23	1,15	1,11	n.d.	n.d.	1,15	1,16	1,13	1,14	1,07
PCB-180	3,55	2,41	2,14	1,69	1,43	1,60	1,74	1,87	1,79	1,76
PCB-182/187	2,16	1,51	1,42	1,17	1,05	1,16	1,24	1,31	1,22	1,22
PCB-183	1,64	1,35	1,30	1,19	1,14	1,21	1,28	1,26	1,23	1,18
PCB-184	1,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-185	1,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-186	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-188	1,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-189	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-191	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-193	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-194	1,81	1,64	1,64	1,51	n.d.	n.d.	1,64	1,58	1,60	1,51
PCB-195	1,56	1,51	1,48	n.d.	n.d.	n.d.	1,58	1,48	n.d.	n.d.
PCB-196/203	n.d.	n.d.	1,58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,49
PCB-197	0,90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-199	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-201	0,91	0,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,95	0,86	0,88	n.d.
PCB-202	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-204	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-205	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-206	n.d.	< 0,03	1,85	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,33	n.d.	1,89	1,78
PCB-207	1,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-208	1,90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,90	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-209	1,40	n.d.	1,32	n.d.	n.d.	n.d.	1,45	1,34	1,36	1,28

Continuação

ID	OM00835	OM00845	OM00849	OM00892	OM00896	OM00900	OM00962	OM00966	OM001055	OM01098
Lote	B0003	B0003	B0007	B0003	B0003	B0003	B0003	B0003	B0007	B0007
Sexo	M	F	M	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias
P.L. Mús (%)	14,39	8,22	2,44	7,28	1,67	2,03	1,48	3,88	3,31	1,78
P.S. Mús (%)	25,9	24,2	25,1	25,8	24,3	23,5	25,8	27,8	25,8	24,4
tetraCB	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,28	n.d.	1,26	n.d.	n.d.	n.d.
pentaCB	4,61	2,73	3,52	0,79	n.d.	n.d.	4,61	3,10	5,25	4,59
hexaCB	25,3	17,6	21,2	11,3	9,2	11,4	15,8	21,8	15,9	17,9
heptaCB	21,7	14,9	16,7	9,1	7,3	6,3	11,8	13,8	15,0	14,3
octaCB	5,18	4,02	4,69	1,51	n.d.	n.d.	4,16	3,92	2,47	3,00
nonaCB	3,81	n.d.	1,85	n.d.	n.d.	n.d.	1,90	n.d.	1,89	1,78
decaCB	1,40	n.d.	1,32	n.d.	n.d.	n.d.	1,45	1,34	1,36	1,28
ΣPCBs	62,0	39,3	49,3	22,7	17,8	17,7	41,0	43,9	41,8	42,8

Continuação

	OM00443	OM00536	OM00539	OM00542	OM00561	OM00663	OM00821	OM00824	OM00827	OM00830
Lote	B0008	B0008	B0008	B0008	B0008	B0009	B0007	B0007	B0007	B0009
Sexo	M	M	F	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias									
P.L. Fíg (%)	19,29	24,89	32,52	16,00	18,08	19,76	18,98	19,99	32,37	16,09
P.S. Fíg (%)	31,1	30,3	33,1	26,4	27,8	29,8	25,0	28,7	31,8	28,4
PCB-127/105	13,70	21,2	20,07	9,22	9,01	6,53	n.d.	n.d.	5,38	4,3
PCB-107/108	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,52	2,71	3,22	n.d.
PCB-109	n.d.									
PCB-110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,56	1,93	3,04	2,13	2,3
PCB-111/116/1	n.d.									
PCB-112	n.d.									
PCB-114	n.d.									
PCB-118	4,23	4,54	6,42	3,94	4,05	4,71	3,78	4,99	4,60	4,5
PCB-121	n.d.	1,97	n.d.	n.d.						
PCB-123	n.d.									
PCB-125	n.d.									
PCB-126	6,00	4,81	7,05	5,19	7,06	5,01	n.d.	n.d.	4,23	n.d.
PCB-128	2,35	2,49	2,28	2,26	2,15	2,68	2,16	2,27	2,40	n.d.
PCB-131/142	2,54	2,70	2,61	2,51	2,62	2,78	2,25	1,93	2,08	2,5
PCB-134	1,79	1,93	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,36	1,42	< 0,6
PCB-135/144	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,6	< 0,7	< 0,7	2,42	2,30	2,29	2,0
PCB-137	2,00	n.d.	n.d.	1,91	n.d.	2,41	1,79	1,64	1,73	12,2
PCB-138/160	5,17	2,10	3,56	3,70	2,35	11,45	10,26	11,99	12,47	3,0
PCB-139/149	1,01	4,78	0,77	0,94	< 0,7	3,41	2,64	3,46	3,07	n.d.
PCB-140	n.d.	0,84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,02	n.d.
PCB-141	2,87	2,89	2,76	2,71	2,77	3,30	2,60	2,55	2,57	2,8
PCB-143	n.d.									
PCB-145	n.d.									
PCB-146	3,87	4,01	3,50	3,54	3,31	4,15	3,76	3,76	4,22	4,3
PCB-147	2,55	2,70	2,65	2,54	2,68	2,76	2,29	2,00	2,21	2,5
PCB-150	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,58	n.d.	1,76	1,90	2,2
PCB-151	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,6	< 0,7	3,34	2,55	2,48	2,57	2,9
PCB-152	n.d.									
PCB-153	7,82	7,21	5,12	5,72	3,86	11,65	11,89	13,41	15,68	13,5
PCB-154	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,6	< 0,7	2,78	2,29	2,07	2,17	2,5
PCB-155	< 0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,63	2,13	1,82	1,91	2,3
PCB-156	3,12	3,10	n.d.	2,81	n.d.	n.d.	n.d.	2,66	2,99	3,1
PCB-157	n.d.									
PCB-158	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,6	< 0,7	2,64	2,15	2,02	2,18	2,3
PCB-162	n.d.									
PCB-163/164	n.d.									
PCB-165	n.d.									
PCB-169	n.d.									
PCB-170/190	4,58	4,44	n.d.	4,26	4,29	6,06	5,26	4,95	5,62	5,4
PCB-171	2,76	2,88	2,85	2,72	2,80	3,18	2,60	2,32	2,52	2,8
PCB-172/192	< 0,6	n.d.	< 0,6	< 0,6	< 0,7	2,76	2,26	1,92	2,17	2,4
PCB-173	n.d.									
PCB-174/181	2,76	2,87	2,84	n.d.	2,86	3,49	2,71	2,40	2,59	2,9
PCB-175	< 0,6	< 0,7	< 0,6	2,75	< 0,7	< 0,7	2,51	2,12	2,31	< 0,6
PCB-176	2,57	2,35	2,80	< 0,6	2,42	2,42	1,94	1,83	1,77	2,2
PCB-177	2,76	2,98	2,78	2,75	2,79	3,07	2,45	2,22	2,30	2,7
PCB-178	< 0,6	< 0,7	< 0,6	2,65	< 0,7	2,69	2,21	1,91	2,09	2,4
PCB-179	2,30	2,41	2,31	< 0,6	2,36	2,57	2,05	1,82	1,87	2,2
PCB-180	6,05	5,58	5,07	2,25	4,56	8,79	8,36	7,53	8,97	7,7
PCB-182/187	3,60	3,54	3,13	4,98	3,08	4,85	4,40	4,01	4,95	4,4
PCB-183	0,75	< 0,7	< 0,6	3,33	< 0,7	3,77	3,25	2,88	3,28	3,2
PCB-184	n.d.	n.d.	n.d.	0,63	n.d.	n.d.	1,87	n.d.	n.d.	2,0
PCB-185	n.d.	n.d.	n.d.	2,52	n.d.	2,78	2,24	1,89	2,02	2,4
PCB-186	n.d.									
PCB-188	n.d.									
PCB-189	2,83	3,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,26	n.d.	2,23	n.d.
PCB-191	n.d.	n.d.	n.d.	2,20	n.d.	n.d.	1,96	1,66	1,81	2,1
PCB-193	2,47	2,53	n.d.	2,35	n.d.	2,78	n.d.	n.d.	2,23	2,4
PCB-194	3,35	3,42	3,37	3,45	3,33	4,33	3,66	3,05	3,41	3,6
PCB-195	2,96	n.d.	n.d.	2,94	n.d.	3,41	2,69	2,29	2,47	2,8
PCB-196/203	3,34	3,50	n.d.	n.d.	3,26	4,19	3,49	n.d.	3,22	3,4
PCB-197	n.d.	1,26	1,37	1,6						
PCB-199	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,16	3,71	n.d.	3,42	n.d.
PCB-200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,53	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-201	1,70	1,81	1,75	1,71	n.d.	1,94	1,54	1,29	1,39	1,6
PCB-202	4,14	n.d.	5,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,95	n.d.
PCB-204	n.d.	n.d.	n.d.	2,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-205	n.d.	2,7								
PCB-206	< 0,6	< 0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,93	3,49
PCB-207	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,90	3,15	2,63	2,80	n.d.
PCB-208	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,87	3,13	2,64	2,78	3,4
PCB-209	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,80	2,29	1,95	2,06	n.d.

Continuação

	OM00443	OM00536	OM00539	OM00542	OM00561	OM00663	OM00821	OM00824	OM00827	OM00830
Lote	B0008	B0008	B0008	B0008	B0008	B0009	B0007	B0007	B0007	B0009
Sexo	M	M	F	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias									
P.L. Fíg (%)	19,29	24,89	32,52	16,00	18,08	19,76	18,98	19,99	32,37	16,09
P.S. Fíg (%)	31,1	30,3	33,1	26,4	27,8	29,8	25,0	28,7	31,8	28,4
tetraCB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,77	8,14	2,23	0,00
pentaCB	28,33	35,49	35,28	23,59	23,38	25,17	12,28	22,13	25,89	18,34
hexaCB	35,09	34,76	23,27	28,63	19,75	58,54	51,18	59,45	65,89	58,01
heptaCB	33,43	32,59	21,78	33,38	25,16	49,20	48,35	39,47	48,73	47,13
octaCB	15,49	8,73	10,25	10,56	6,58	18,03	16,63	7,88	20,23	15,73
nonaCB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,78	6,28	5,28	8,51	6,86
decaCB	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,80	2,29	1,95	2,06	0,00
ΣPCBs	162,73	166,76	156,20	138,56	120,75	211,09	182,76	193,02	235,51	190,51

Continuação

	OM00833	OM00842	OM00846	OM00889	OM00893	OM00897	OM00959	OM00963	OM01052	OM001095
Lote	B0009	B0009	B0009	B0009	B0010	B0010	B0011	B0010	B0011	B0011
Sexo	M	F	M	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias
P.L. Fíg (%)	20,4	13,48	15,64	18,13	19,8	23,79	14,15	34,91	25,91	13,35
P.S. Fíg (%)	35,3	26,6	32,4	30,3	29,3	31,9	32,7	33,3	31,9	27,5
PCB-127/105	4,3	6,6	7,6	n.d.	13,2	6,6	7,25	8,6	15,21	11,65
PCB-107/108	n.d.	n.d.	4,4	n.d.	n.d.	3,8	4,43	n.d.	n.d.	3,19
PCB-109	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-110	3,4	n.d.	2,7	n.d.	2,4	2,7	5,92	3,2	5,14	4,51
PCB-111/116/117	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-112	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-114	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-118	6,2	3,6	7,8	5,18	4,4	6,4	10,21	7,1	6,32	6,09
PCB-121	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-123	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-125	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-126	4,7	4,9	6,4	8,51	n.d.	n.d.	7,98	n.d.	7,02	10,17
PCB-128	3,8	2,1	4,1	n.d.	2,5	3,3	7,27	3,2	5,43	5,19
PCB-131/142	2,9	2,6	3,1	n.d.	2,7	2,6	3,62	2,8	3,48	3,27
PCB-134	2,0	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	1,7	4,78	1,9	n.d.	n.d.
PCB-135/144	< 0,7	< 0,7	0,7	0,84	< 0,7	0,6	0,86	< 0,6	n.d.	< 0,6
PCB-137	2,4	2,0	2,7	n.d.	2,2	2,3	5,44	2,3	< 0,7	5,08
PCB-138/160	17,5	7,0	26,0	10,79	8,6	19,1	29,12	17,1	5,33	14,85
PCB-139/149	4,4	2,0	4,8	3,16	2,5	4,4	6,92	4,1	15,07	3,96
PCB-140	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	n.d.	2,6	3,54	2,9	3,97	n.d.
PCB-141	3,4	2,7	3,9	n.d.	2,7	3,2	4,50	3,3	3,63	3,42
PCB-143	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-145	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-146	6,3	3,1	8,7	3,39	3,6	6,4	8,17	5,8	4,56	4,44
PCB-147	2,9	2,6	3,1	n.d.	2,7	2,8	3,87	3,0	3,41	3,25
PCB-150	2,5	2,6	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	3,17	n.d.	n.d.	3,08
PCB-151	4,4	2,7	3,9	3,14	3,0	3,3	4,48	3,5	3,61	3,43
PCB-152	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-153	22,7	5,4	35,9	5,50	8,6	25,7	34,51	21,0	11,48	12,14
PCB-154	3,0	2,7	3,3	n.d.	< 0,7	< 0,6	3,74	< 0,6	3,50	3,31
PCB-155	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	n.d.	n.d.	3,26	< 0,6	n.d.	n.d.
PCB-156	3,9	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	3,8	5,27	3,6	n.d.	3,66
PCB-157	3,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-158	3,5	2,2	3,4	n.d.	2,6	2,9	7,07	2,8	6,56	6,06
PCB-162	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-163/164	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-165	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-169	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-170/190	8,6	3,8	10,3	2,58	4,5	8,8	8,38	n.d.	4,10	4,20
PCB-171	3,4	2,8	3,8	n.d.	2,9	3,4	3,69	3,3	2,99	2,80
PCB-172/192	3,0	n.d.	3,2	n.d.	< 0,7	n.d.	2,96	0,6	2,64	n.d.
PCB-173	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-174/181	3,3	2,8	3,7	n.d.	2,9	3,4	3,63	3,3	2,95	2,79
PCB-175	< 0,7	n.d.	< 0,7	< 0,6	< 0,7	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,7	n.d.
PCB-176	2,4	2,3	2,5	n.d.	2,3	2,1	2,38	2,5	n.d.	2,29
PCB-177	3,4	2,8	3,8	n.d.	2,8	3,0	3,17	3,1	2,83	2,69
PCB-178	3,0	2,4	3,3	2,24	< 0,7	0,7	2,95	< 0,6	2,65	2,45
PCB-179	2,7	2,3	2,7	n.d.	2,4	2,4	2,63	2,5	2,53	2,32
PCB-180	14,8	4,0	18,8	3,22	5,7	15,4	14,26	11,1	6,65	5,97
PCB-182/187	8,2	2,7	10,0	2,37	3,5	8,0	7,22	6,5	3,61	3,47
PCB-183	5,3	2,6	5,9	2,34	3,0	5,1	4,83	4,2	3,11	2,96
PCB-184	2,3	n.d.	2,3	n.d.	2,3	2,0	2,30	2,2	n.d.	n.d.
PCB-185	2,7	n.d.	2,8	n.d.	2,7	2,5	2,66	2,7	n.d.	n.d.
PCB-186	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-188	2,3	n.d.	2,3	n.d.	n.d.	2,0	2,29	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-189	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-191	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	2,4	2,3	2,47	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-193	3,1	2,4	n.d.	n.d.	2,5	2,7	2,94	n.d.	2,60	2,45
PCB-194	5,4	n.d.	5,9	n.d.	3,7	5,1	2,18	4,2	< 0,7	< 0,6
PCB-195	4,1	n.d.	3,6	n.d.	3,3	3,2	< 0,6	3,2	< 0,7	n.d.
PCB-196/203	4,5	n.d.	5,6	n.d.	3,5	4,7	2,22	4,2	< 0,7	< 0,6
PCB-197	1,8	n.d.	1,9	n.d.	n.d.	1,7	n.d.	1,8	n.d.	n.d.
PCB-199	4,5	n.d.	5,1	n.d.	n.d.	4,7	0,70	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-201	2,7	n.d.	2,0	n.d.	1,9	1,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-202	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-204	n.d.	n.d.	1,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-205	n.d.	n.d.	3,1	n.d.	n.d.	2,8	< 0,6	3,0	< 0,7	< 0,6
PCB-206	4,7	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,7	< 0,6	2,52	n.d.	2,45	n.d.
PCB-207	3,8	n.d.	3,8	n.d.	n.d.	3,5	2,31	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-208	3,8	n.d.	3,8	n.d.	3,8	3,4	2,38	n.d.	n.d.	n.d.
PCB-209	3,5	n.d.	2,8	n.d.	3,0	2,6	1,73	2,8	n.d.	1,42

Continuação

	OM00833	OM00842	OM00846	OM00889	OM00893	OM00897	OM00959	OM00963	OM01052	OM001095
Lote	B0009	B0009	B0009	B0009	B0010	B0010	B0011	B0010	B0011	B0011
Sexo	M	F	M	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias
P.L. Fig (%)	20,4	13,48	15,64	18,13	19,8	23,79	14,15	34,91	25,91	13,35
P.S. Fig (%)	35,3	26,6	32,4	30,3	29,3	31,9	32,7	33,3	31,9	27,5
tetraCB	12,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pentaCB	33,46	21,77	41,03	16,41	19,96	25,69	52,74	23,41	36,58	41,66
hexaCB	88,94	39,76	113,50	26,82	44,67	84,56	139,57	77,38	70,03	75,13
heptaCB	73,83	30,98	75,41	12,74	39,87	66,73	68,75	42,05	36,67	34,39
octaCB	23,04	0,00	28,82	0,00	12,44	23,79	5,09	16,38	0,00	0,00
nonaCB	12,32	0,00	7,66	0,00	3,82	6,89	7,21	0,00	2,45	0,00
decaCB	3,49	0,00	2,84	0,00	2,95	2,57	1,73	2,77	0,00	1,42
ΣPCBs	302,58	132,59	317,26	104,44	172,84	265,97	321,92	230,21	203,58	193,45

Apêndice 9. Informações básicas e concentração (ng g^{-1} , base seca) de cada isômero de DDT e de clordano no fígado dos indivíduos de *Scomberomorus cavalla* amostrados na Região Metropolitana do Recife. Legenda: M = macho; F = fêmea; n.d. = não detectado; P.L = peso lipídico; P.S = peso seco.

	OM00443	OM00536	OM00539	OM00542	OM00561	OM00663	OM00821	OM00824	OM00827	OM00830
Lote	B0008	B0008	B0008	B0008	B0008	B0009	B0007	B0007	B0007	B0009
Sexo	M	M	F	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias									
P.L. Fíg (%)	19,3	24,9	32,5	16,0	18,1	19,8	19,0	20,0	32,4	16,1
P.S. Fíg (%)	31,1	30,3	33,1	26,4	27,8	29,8	25,0	28,7	31,8	28,4
α -clordano (cis)	2,71	n.d.	n.d.	n.d.	2,98	n.d.	2,27	1,94	n.d.	n.d.
γ -clordano (trans)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,48	n.d.	n.d.	n.d.
o,p'-DDT	n.d.									
p,p'-DDT	1,85	2,46	2,09	9,70	n.d.	n.d.	1,27	2,04	3,13	1,83
o,p'-DDD	n.d.									
p,p'-DDD	7,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,31	n.d.	n.d.	n.d.	6,80
o,p'-DDE	n.d.	1,21	n.d.	n.d.						
p,p'-DDE	8,86	9,60	6,25	8,38	7,95	8,70	9,59	21,0	10,2	9,82
Σ DDTs	17,8	12,1	8,34	18,1	7,95	16,0	10,9	24,2	13,3	18,4
Σ clordanos	2,71	n.d.	n.d.	n.d.	2,98	n.d.	3,75	1,94	n.d.	n.d.

Continuação

	OM00833	OM00842	OM00846	OM00889	OM00893	OM00897	OM00959	OM00963	OM01052	OM01095
Lote	B0009	B0009	B0009	B0009	B0010	B0010	B0011	B0010	B0011	B0011
Sexo	M	F	M	F	F	F	F	F	F	F
Local de coleta	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias	Candeias	Brasília Teimosa	Brasília Teimosa	Candeias	Candeias
P.L. Fíg (%)	20,4	13,5	15,6	18,1	19,8	23,8	14,2	34,9	25,9	13,4
P.S. Fíg (%)	35,3	26,6	32,4	30,3	29,3	31,9	32,7	33,3	31,9	27,5
α -clordano (cis)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,24	2,45	n.d.	2,76	n.d.	n.d.
γ -clordano (trans)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
o,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDT	3,53	1,26	1,28	1,18	1,69	1,35	6,90	1,22	n.d.	7,21
o,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDD	8,36	7,25	8,17	6,69	4,55	7,27	6,13	8,3	5,43	4,93
o,p'-DDE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
p,p'-DDE	12,7	6,23	24,7	4,96	1,30	19,0	21,8	19,3	7,99	7,62
Σ DDTs	24,6	14,7	34,1	12,8	15,6	27,6	34,8	28,8	13,4	19,8
Σ clordanos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,52	2,45	n.d.	2,76	n.d.	n.d.

Anexo

Anexo 1. Guia de avaliação macroscópica das gônadas de peixes teleósteos para identificação do estágio de desenvolvimento gonadal.

Imaturo: ovários filiformes, translúcidos, de tamanho muito reduzido, localizados bem junto da parede dorsal, ocupando menos de 1/3 da cavidade celomática, sem sinais de vascularização, com ovidutos longos, não se observando ovócitos a vista desarmada. Os testículos são reduzidos, filiformes, translúcidos, com posição semelhante à dos ovários.

Em maturação: os ovários ocupam cerca de 1/3 a 2/3 da cavidade celomática, têm oviduto mais curto, exibindo intensa rede capilar; a vista desarmada observam-se grânulos opacos (ovócitos) pequenos e médios. Os testículos apresentam-se desenvolvidos, com forma lobulada, e sua membrana rompe-se sob certa pressão, eliminando líquido espermático leitoso, viscoso.

Maduro: os ovários apresentam-se ocupando quase que totalmente a cavidade celomática, túrgidos, e a olho nu observam-se ovócitos grandes, opacos e/ou translúcidos, cuja frequência varia com o progresso da maturação; os ovidutos encontram-se ocupados por esses ovócitos. Em peixes marinhos ocorrem ovócitos hidratados, translúcidos, que indicam desova iminente. Os testículos apresentam-se túrgidos, esbranquiçados, ocupando grande parte da cavidade celomática; com fraca pressão rompe-se sua membrana, fluindo líquido espermático menos viscoso que no estágio anterior.

Esgotado: os ovários apresentam-se em diferentes graus de flacidez dependendo da desova ser total ou parcelada, com membranas distendidas e de aspecto hemorrágico, ocupando, novamente, menos de 1/3 da cavidade celomática; pode-se observar poucos ovócitos (em absorção) com aspecto de grumos esbranquiçados. Em espécies com desova parcelada este estágio é facilmente confundido com o estágio “em maturação”, do qual se distingue, apenas, pela presença de zonas hemorrágicas. Os testículos apresentam-se flácidos, com aspecto hemorrágico; a membrana não se rompe sob pressão.

Repouso: os ovários apresentam tamanho reduzido, ocupando cerca de 1/3 da cavidade celomática, sendo claramente maiores que os imaturos, são translúcidos, com fraca

vascularização, não se observando ovócitos a olho nu. Não há descrição macroscópica do estágio para machos.

Fonte: VAZZOLER, A. E. A. D. M. Biologia Reprodutiva de Peixes Teleósteos: Teoria e Prática. Maringá. 1996.