CAIO VINÍCIUS ZECCHIN CIPRO

**Ocorrência de compostos organoclorados em
Euphausia superba e em ovos gorados de
pingüins do gênero *Pygoscelis***

Dissertação apresentada ao Instituto
Oceanográfico da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre
em Ciências, área de Oceanografia
Química e Geológica

Orientadora: Prof. Dra. Rosalinda
Carmela Montone

São Paulo

2007

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphausia
superba* e em ovos gorados de pingüins do gênero
Pygoscelis

Caio Vinícius Zecchin Cipro

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica.

Julgada em ____/____/____

Prof(a). Dr (a).

Prof(a). Dr (a).

Prof(a). Dr (a).

Dedico este trabalho ao meu querido
primo Fernando. Tudo que vivemos e
crescemos juntos, toda sua *joie de vivre*
jamais serão esquecidos. Saudade é uma
coisa que fica de alguém que não pôde
ficar.

A MELHOR LIÇÃO SOBRE ORGANOCLORADOS:

Folha de São Paulo, 21 de Setembro de 2006.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	iv
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Poluição no ambiente antártico	1
1.2. Compostos organoclorados	2
1.2.1. Pesticidas organoclorados	2
1.2.1.1. Ciclodienos	2
1.2.1.1.1. Aldrin, Dieldrin e Endrin	3
1.2.1.1.2. Clordano	5
1.2.1.1.3. Heptacloro	6
1.2.1.2. DDT e metabólitos	8
1.2.1.3. HCB e Mirex	9
1.2.1.4. Isômeros do HCH	11
1.2.2. Bifenilos Policlorados	12
1.3. Organismos estudados	16
1.3.1. Pingüim de Adélia (<i>Pygoscelis adeliae</i> , Hombron & Jacquinet, 1841).	19
1.3.2. Pingüim antártico (<i>Pygoscelis antarctica</i> , Forster, 1781).	22
1.3.3. Pingüim papua (<i>Pygoscelis papua</i> , Forster, 1781)	24
1.3.4. Krill antártico (<i>Euphausia superba</i> , Dana, 1852).....	27
1.4. Dietas dos organismos estudados	30
1.4.1. Pingüins do gênero <i>Pygoscelis</i>	30
1.4.2. Krill antártico (<i>Euphausia superba</i>).....	34
1.5. Objetivos do trabalho	34
2. Materiais e métodos.....	35
2.1. Área de estudo.....	35

2.2.	Amostragem.....	39
2.3.	Cuidados analíticos.....	42
2.3.1.	Limpeza dos materiais	42
2.3.2.	Tratamento dos reagentes sólidos.....	42
2.3.3.	Soluções padrão	43
2.3.4.	Condições cromatográficas	43
2.3.5.	Identificação e quantificação.....	45
2.4.	Otimização da metodologia preliminar	45
2.4.1.	Extração por método Soxhlet e por Ultra Turrax®	46
2.4.2.	Amostra liofilizada X amostra úmida.....	47
2.4.3.	Volume e composição do solvente na etapa de eluição em colunas de sílica/alumina	56
2.5.	Detalhamento da metodologia final.....	60
2.6.	Controle de qualidade	62
2.7.	Limite de detecção	64
2.8.	Validação da metodologia.....	66
2.8.1.	Resultados das análises para validação.....	68
3.	Resultados e discussão	70
3.1.	Ocorrência intra-específica	70
3.1.1.	Pingüim de Adélia (<i>Pygoscelis adeliae</i>)	70
3.1.2.	Pingüim antártico (<i>Pygoscelis antarctica</i>)	74
3.1.2.1.	Variação bianual em <i>P. antarctica</i>	77
3.1.3.	Pingüim papua (<i>Pygoscelis papua</i>).....	81
3.1.4.	Krill antártico (<i>Euphausia superba</i>).....	84
3.2.	Ocorrência inter-específica	88
3.2.1.	Aldrin, Dieldrin e Endrin	88
3.2.2.	Clordanas	90
3.2.3.	DDT e metabólitos	92
3.2.4.	HCB	94
3.2.5.	Mirex	95
3.2.6.	Isômeros do HCH	97
3.2.7.	PCBs.....	99
3.2.8.	Visão geral.....	102

3.3. Biomagnificação.....	103
3.3.1. Pesticidas organoclorados.....	104
3.3.2. PCBs.....	106
4. Conclusões	108
5. Referências bibliográficas	109
Anexo I: Planilhas.....	117
Anexo II: Cromatogramas.....	128

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus pais, que me ensinaram, dentre inúmeras coisas, aquilo que me é mais caro: a liberdade de pensamento. Agradeço à minha família e amigos pelo contato, pelos bons momentos e pelo apoio (antes ou depois!) nas decisões que tive de tomar e que me trouxeram até esse ponto. Independente de estar perto ou longe, cada um de vocês é parte de quem eu sou hoje. Sem nomes. Vocês sabem quem são.

À minha cara orientadora, Rosalinda Carmela Montone, por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela confiança, pelas inúmeras revisões e dicas em relatórios, trabalhos de campo e agora na dissertação. E vamos para o doutorado!

Ao inabalável Gilvan “Homem sem Coração” Yogui, pelos trabalhos citados muitas vezes nessa dissertação e pela disposição no trabalho de campo na Operantar XXIV. Por este motivo também agradeço ao Clube Alpino Paulista, em especial ao alpinista Carlos E. P. Furtado, o “Carlão”. Também não posso deixar de registrar minha gratidão ao sr. Wilson Caetano da Silva, do AMRJ, pois graças à sua coragem o pequeno acidente que eu sofri na Antártida não tomou maiores proporções.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela concessão da minha bolsa durante o mestrado.

Aos financiadores da Rede 2: Ministério do Meio Ambiente (MMA), novamente o CNPQ, a Secretaria da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar e o Programa Antártico Brasileiro (SECIRM/PROANTAR).

Ao Prof. Dr. Vicente Gomes pela identificação das amostras que até então eram *Euphausia superba* “*pero no mucho*”.

A todo o pessoal do LabQom: Márcia, a quem agradeço pelas oportunidades no PAE, no qual aprendi muito e com quem vou interagir bastante no doutorado (me disseram para tomar umas aulas com o Maurício!); Rolf, o homem das consultorias gastronômicas (Sahneheringe e hidromel, entre outros!) que na verdade são aulas de química disfarçadas; Mr. Rafael “Yellow” André Lourenço (o homem sem sobrenome); Caio “Bonitão” (que deve a auto-alcunha à necessária diferenciação causada pela minha chegada ao laboratório); Bia (“Traidora”, que fica revezando sono e vigília comigo no MSN), Ana “Chocólatra” Cecília; Carolzinha (irmãzinha do Pedrão... a propósito, meu pai vai bem); Mauro “Cabernet” Cascaes; Josi (a pilota da motoca); Fernanda (que me “emprestava” o Harrison mesmo quando não estava na sala); Hiléia (que me “emprestava” o carregador mesmo quando não estava na sala); Edgar (o cupuaçu é só para o doutorado pelo jeito!); Juliana (a mulher da estatística); Maurício (o mais comédia); Dênis (o mais novo carioca); César (a segunda pessoa que eu conheço que torce para o Juventus); Silvio “Karaokê” Sasaki; Sandra Bromberg, pelas partidas, pelo trabalho e pelas amostras; Vera, por tudo que faz no cotidiano e o Lourival, que não deixa faltar nada no laboratório e salva a pele de todo mundo. É muita sorte!

Por fim, gostaria de agradecer especialmente a Satie Taniguchi pela paciência, solicitude e disposição durante meu trabalho, particularmente na interpretação dos cromatogramas e nas revisões. Como já disse o Gilvan antes de mim, você foi uma verdadeira co-orientadora.

RESUMO

Bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados são compostos que não ocorrem naturalmente no ambiente e não são facilmente degradados química ou microbiologicamente. Seu estudo no ambiente é importante devido à sua persistência, toxicidade, lipossolubilidade e conseqüente biomagnificação. Por isso, representam a maioria dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) considerados prioritários pela UNEP (United Nations Environmental Programme) e banidos ou restritos pela Convenção de Estocolmo, de maio de 2001. Tais poluentes podem ser facilmente emitidos para a atmosfera, atingindo áreas remotas como a Antártida, integrando um processo cíclico de contaminação conhecido como destilação global. No presente trabalho otimizou-se uma metodologia analítica capaz de detectá-los em ovos gorados de pingüins e indivíduos de *krill* coletados na Baía do Almirantado, Ilha Rei Jorge, Antártida. Tal metodologia foi avaliada e enquadrou-se em critérios internacionais de controle de qualidade. Os compostos mais presentes foram, de um modo geral, os PCBs, DDTs e o HCB e a ocorrência pareceu ser espécie-específica dentro do gênero *Pygoscelis*. Em todos os casos, o teor dos compostos não foi superior ao de aves árticas em nível trófico semelhante. A análise do *krill* permitiu estimar a biomagnificação dos compostos encontrados nos ovos, cuja única fonte de contaminação é a transferência fêmea-filhote.

Palavras-chave: Organoclorados, PCBs, pesticidas, pingüins, *krill*, Antártida.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides are compounds that do not occur naturally in the environment and are not easily degraded by chemical or microbiological action. Their study in the environment is important due to persistence, toxicity, liposolubility and consequent biomagnification. For these reasons, they represent the majority of the persistent organic pollutants (POPs), considered to have priority by the UNEP (United Nations Environmental Programme) and banished and/or restricted by the Stockholm Convention of May, 2001. Such pollutants can be easily ejected into the atmosphere and reach areas as remote as Antarctica, integrating a cyclical contamination process known as "global distillation". In the present work an analytical methodology capable of detecting such compounds in unhatched penguin eggs and whole krill was optimized. The samples were collected in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. This methodology was evaluated and fitted international quality control criteria. The compounds found in higher levels were, in most of the samples, the PCBs, DDTs and HCB and the occurrence seemed to be species-specific for the *Pygoscelis* genus. In all of the cases, the levels found were not higher than the ones in arctic birds in a similar trophic level. The krill samples analysis made it possible to estimate the biomagnification of the compounds found in eggs, whose only source of contamination is the female-offspring transfer.

Keywords: Organochlorine, PCBs, pesticides, penguins, *krill*, Antarctica.

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Destilação global (http://www.msc-smc.ec.gc.ca/arqp/process_e.cfm).....	2
Figura 1.2 – Da esquerda para a direita: Aldrin, Dieldrin e Endrin em suas fórmulas estruturais.....	3
Figura 1.3 – Formas cis e trans do Clordano (fonte: U.S. Fish and Wildlife Service).....	5
Figura 1.4 – Heptacloro e Heptacloro epóxido (fonte: NOAA).....	6
Figura 1.5 – DDT e seus metabólitos (Yogui, 2002).....	8
Figura 1.6 – Hexaclorobenzeno (HCB) e o dodecaclorohidro-1,3,4 metano -1H-ciclobuta[c,d] pentaleno (Mirex) (Yogui, 2002).....	9
Figura 1.7 – Isômeros do hexaclorociclohexano (HCH) (Yogui, 2002).....	11
Figura 1.8 – Bifenilo Policlorado.....	12
Figura 1.9 – Organoclorados com grande potencial tóxico: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina (2,3,7,8-TCDD), 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano e os bifenilos policlorados coplanares (PCBs 77, 126 e 169).....	15
Figura 1.10 - Cladograma proposto para Aves (Mayr & Clarke, 2003).....	17
Figura 1.11 - Cladograma proposto para Sphenisciformes (http://www.tolweb.org/Sphenisciformes/26387).....	18
Figura 1.12 - Cladograma proposto para <i>Malacostraca</i> (http://www.tolweb.org/Malacostraca/6253).....	19
Figura 1.13 – <i>Pygoscelis adeliae</i>	19
Figura 1.14 – Distribuição de <i>Pygoscelis adeliae</i> : Resultado de 5336 observações (AADC) e distribuição estimada (National Geographic).....	21
Figura 1.15 – <i>Pygoscelis antarctica</i>	22
Figura 1.16 - Distribuição de <i>Pygoscelis antarctica</i> : resultado de 561 observações (AADC) e distribuição estimada (70°South).....	24
Figura 1.17 – <i>Pygoscelis papua</i>	24
Figura 1.18 – Distribuição estimada para <i>Pygoscelis papua</i> (70°South).....	27
Figura 1.19 - <i>Euphausia superba</i> (FAO/SIDP Species factsheet).....	27
Figura 1.20 - Captura global de <i>Euphausia superba</i> (FAO Fishery Statistic) ...	29

Figura 1.21 – Distribuição global de <i>Euphausia superba</i> (FAO/FIGS <i>Species Factsheet</i>)	30
Figura 1.22 – Séries temporais para dieta de <i>Pygoscelis adeliae</i> (Ainley et al., 1998)	33
Figura 2.1 – Ilha Rei Jorge (Licença livre GNU)	36
Figura 2.2 - Números e projeções para o turismo na Antártida (Fonte: IAATO)	37
Figura 2.3 – ASMA's e ASPA's na Ilha Rei Jorge (Fonte: KGIS)	39
Figura 2.5 – Cromatogramas sobrepostos da mesma amostra sofrendo extração úmida e liofilizada	48
Figura 2.6 - Comparação dos cromatogramas para diferentes volumes de eluente (de cima para baixo: T1, T2 e T3)	60
Figura 2.7 – Fluxograma da metodologia final adotada no presente trabalho ..	61
Figura 3.1 – Concentrações de Aldrin, Dieldrin e Endrin nos organismos estudados	88
Figura 3.2 – Proporção entre Aldrin, Dieldrin e Endrin nos organismos estudados	89
Figura 3.3 – Distribuição de clordanas nos organismos analisados	90
Figura 3.4 - Proporção entre clordanas nos organismos estudados	91
Figura 3.5 – Concentrações de DDT e metabólitos nos organismos analisados	92
Figura 3.6 - Proporção entre DDT e metabólitos nos organismos estudados ..	94
Figura 3.7 – Concentrações de HCB nos organismos estudados	95
Figura 3.8 – Concentrações de Mirex nos organismos estudados	96
Figura 3.9 – Distribuição de isômeros do HCH nos organismos estudados	98
Figura 3.10 - Proporção entre isômeros do HCH nos organismos estudados ..	99
Figura 3.11 – Distribuição dos congêneres de PCBs nos organismos estudados	100
Figura 3.12 – Distribuição dos congêneres de PCBs em função do número de átomos de cloro na molécula	101

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Fatores de equivalência tóxica (TEFs) dos PCBs em relação a 2,3,7,8-TCDD (Fonte: *USEPA ; **Van den Berg et al., 2006).....	15
Tabela 1.2 – Dieta de pingüins do gênero <i>Pygoscelis</i> (Croxall et al., 1987)	32
Tabela 2.1 – Descrição das amostras utilizadas no presente trabalho	41
Tabela 2.2 – Recuperações médias do padrão interno com os dois métodos de extração	47
Tabela 2.3 – Comparação entre a extração de compostos organoclorados de matriz liofilizada e úmida (ng/ μ L).....	49
Tabela 2.4 – Recuperação dos pesticidas no branco spike para a amostra liofilizada (%). Os teores são dados em ng/ μ L	50
Tabela 2.5 – Recuperação dos pesticidas e PCBs no branco spike para a extração úmida (%). Os teores são dados em ng/ μ L	52
Tabela 2.6 – Recuperação (%) de pesticidas em amostras spike em relação ao DBOFB.....	54
Tabela 2.7 – Recuperação (%) em amostras spike quantificadas em relação ao PCB 103.....	55
Tabela 2.8 – Recuperação (%) dos compostos em brancos spike.....	57
Tabela 2.9 – Recuperação (%) dos analitos em amostras spike.....	59
Tabela 2.10 – Recuperação (em %) dos compostos após a definição da metodologia.....	63
Tabela 2.11 – Limites de detecção do método (LDMs).....	65
Tabela 2.12 – Resultados das análises do material de referência SRM 1945 .	68
Tabela 3.1 – Concentração de pesticidas organoclorados em <i>P. adeliae</i> , em ng/g de peso úmido.....	71
Tabela 3.2 – Concentração de PCBs em <i>P. adeliae</i> , em ng/g de peso úmido.	73
Tabela 3.3 – Concentração de pesticidas organoclorados no total de amostras de <i>P. antarctica</i> em ng/g de peso úmido.	75
Tabela 3.4 – Concentração de PCBs no total de amostras de <i>P. antarctica</i> , em ng/g de peso úmido.....	76
Tabela 3.5 – Concentração de pesticidas organoclorados em <i>P. antarctica</i> ,	

separados por temporada. Teores em ng/g de peso úmido.....	78
Tabela 3.6 - Concentração de PCBs em <i>P. antarctica</i> , separados por temporada. Teores em ng/g de peso úmido.....	80
Tabela 3.7 – Concentrações de pesticidas organoclorados em <i>P. papua</i> . Os teores se encontram em ng/g de peso úmido:	82
Tabela 3.8 – Concentrações de PCBs em <i>P. papua</i> . Os teores se encontram em ng/g de peso úmido:.....	83
Tabela 3.9 - Concentrações de pesticidas organoclorados em <i>E. superba</i> em ng/g de peso úmido:.....	85
Tabela 3.10 - Concentrações de PCBs em <i>E. superba</i> em ng/g de peso úmido:	87
Tabela 3.11 – Correlação intra-específica entre os teores de HCB e Mirex.....	96
Tabela 3.12 – Fatores de biomagnificação de pesticidas organoclorados no gênero <i>Pygoscelis</i> em relação a <i>E. superba</i>	105
Tabela 3.13 – Fatores de biomagnificação dos PCBs no gênero <i>Pygoscelis</i> em relação a <i>E. superba</i>	106

1. INTRODUÇÃO

1.1. Poluição no ambiente antártico

Bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados são compostos que não ocorrem naturalmente no ambiente e não são facilmente degradados por oxidação química ou ação bacteriológica. O estudo desses compostos no ambiente é importante devido à sua persistência, toxicidade, lipossolubilidade e biomagnificação. Devido a essas características, esses compostos representam a maioria dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) considerados prioritários pela UNEP (United Nations Environmental Programme) (Jones & Voogt, 1999) e banidos e/ou restritos pela Convenção de Estocolmo, de maio de 2001. Os signatários do tratado resultante desta convenção (sendo o Brasil um deles) se comprometem a tomar medidas para eliminar ou reduzir o descarte de POPs no meio ambiente (maiores detalhes a respeito podem ser obtidos em <http://www.pops.int>). Tais poluentes podem ser facilmente emitidos para a atmosfera atingindo, inclusive, regiões remotas como a Antártida e integrando um processo cíclico de contaminação global. Esse processo (descrito na Figura 1.1), em que há evaporação destes compostos em regiões de baixa latitude, transporte para regiões remotas frias (tais como as polares ou altas montanhas), conseqüente condensação e entrada na trama trófica é conhecido como destilação global, já que o planeta inteiro acaba funcionando como um imenso destilador.

Figura 1.1 - Destilação global (http://www.msc-smc.ec.gc.ca/arqp/process_e.cfm)

A presença de organoclorados no Ártico (Braune et al, 2001), na Antártida (Risebrough et al, 1972; Court et al, 1995; Montone et al 2001) e em outras áreas remotas e frias, como o Monte Everest (Li et al, 2006), comprova o processo supracitado, já que o aporte direto é praticamente inexistente.

1.2.Compostos organoclorados

1.2.1.Pesticidas organoclorados

1.2.1.1.Ciclodienos

Os ciclodienos são um grande grupo de compostos organoclorados, dentre os quais estão Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordanos, Heptacloro, entre outros.

1.2.1.1.1. Aldrin, Dieldrin e Endrin

Figura 1.2 – Da esquerda para a direita: Aldrin, Dieldrin e Endrin em suas fórmulas estruturais.

Os compostos em questão (mostrados na Figura 1.2) são obtidos pela reação da síntese diênica descoberta por Otto Diels e Kurt Alder (daí a origem dos nomes). Primeiramente a ação inseticida do aldrin foi descoberta em 1948, por Julius Hyman, que o denominara “composto 118”. Em 1950 começou a produção em escala industrial do inseticida, primeiro nos Estados Unidos e em seguida na Holanda. O aldrin é um inseticida de amplo espectro e altamente efetivo, matando os insetos por contato e ingestão, possuindo também ação fumigante leve dentro da terra, o que assegura o controle de insetos na camada superficial do solo. Uma vez no solo, o aldrin pode se volatilizar, contaminando a atmosfera. O teor restante é rapidamente epoxilado e convertido a dieldrin, que é mais resistente à biotransformação e à degradação abiótica que o aldrin. O aldrin e o dieldrin foram extensivamente usados durante os anos 50 a 70 como inseticidas em lavouras de milho e algodão. Nos Estados Unidos, o uso agrícola destes compostos foi restrito a partir de 1970 e, para controle de térmitas em 1987, quando o fabricante voluntariamente solicitou o cancelamento de seu registro. No Brasil, o aldrin, juntamente com diversos outros inseticidas organoclorados, teve seu uso,

comercialização e distribuição proibidos pela Portaria 329, de 2 de Setembro de 1985, do Ministério da Agricultura (adaptado de Neto, 2002).

O dieldrin pode ser encontrado na natureza tanto como resultado direto de seu uso como inseticida quanto como metabólito pela epoxidação do aldrin. Nos Estados Unidos, foi proibido como inseticida em 1970, voltou a ser liberado em 1972 para combate a cupins e formigas. Finalmente em 1987 ocorreu o cancelamento total de seu uso naquele país. No Brasil, ele foi proibido pela mesma Portaria 329, mas continuou sendo produzido para exportação até 1990. Em 1993 houve então a proibição total para esse inseticida. Na América Latina, a maioria dos países (Argentina, Brasil, Chile, Colômbia, Equador, México, Paraguai e Peru) já vetou completamente o dieldrin. O Uruguai permite o uso restrito do composto e na Venezuela, a aplicação do inseticida (mesmo na agricultura) ainda é totalmente permitida (adaptado de Leite, 2002).

O endrin, que é um estereoisômero do dieldrin, teve sua patente requerida pela *Shell Development Company* em abril de 1950 e concedida em abril de 1954. A partir de então, o endrin foi utilizado em vários países como inseticida, rodenticida e avicida, bem como em culturas de algodão, trigo e maçã. Seu uso declinou à medida que a resistência desenvolvida pelos insetos crescia. O endrin teve sua fabricação encerrada nos Estados Unidos em 1991, quando a *Velsicol Chemical Company* solicitou voluntariamente o cancelamento do registro da produção. O endrin não chegou a ser produzido no Brasil; todas as formulações utilizadas aqui foram preparadas com produto importado. Atualmente, o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) permite a comercialização de endrin e

produtos afins apenas para preservação de madeira, sendo vetado em qualquer outra atividade (adaptado de Assumpção, 2002).

1.2.1.1.2.Clordano

Figura 1.3 – Formas cis e trans do Clordano (fonte: U.S. Fish and Wildlife Service)

O clordano (mostrado em suas duas formas na Figura 1.3) é um inseticida de contato de amplo espectro, utilizado na agricultura em diversas culturas e no controle de cupins. O clordano técnico é uma mistura de mais de 140 compostos, sendo sua composição aproximada: 15% cis-clordano, 15% trans-clordano, 21,5% de isômeros de clordene, 3,8% heptacloro, 9,7% trans-nonacloro, 2,7% cis-nonacloro, 3,9% octaclordano, 2,6% “Composto K”, 2,2% dihidroclordene, 2% Nonaclor, 10,2% de três estereoisômeros do dihidroheptacloro. Os 33% restantes são uma mistura de 135 outros compostos. Do clordano propriamente dito, o isômero cis é o que tem maior atividade inseticida. O clordano foi primeiramente sintetizado em 1947 pela Velsicol Chemical Corporation e durante 35 anos foi, junto com o heptacloro, um dos agrotóxicos mais utilizados nos Estados Unidos. Em março de 1978, a

Agência de Proteção Ambiental norte americana (EPA) noticiou a suspensão do uso do clordano nos EUA, mas manteve a autorização para injeções para controle de cupins em fundações e em plantas ornamentais, autorização essa que prosseguiu até 1987 para as plantas ornamentais e 1988 para os cupins. Neste mesmo ano, foram anunciados o cancelamento do uso comercial e a suspensão de todos os produtos de Clordano e foram impostas restrições para a venda e uso do estoque existente nos EUA, mas até 1995 a Velsicol possuía autorização para a exportação do produto. Em 1997, a empresa interrompeu voluntariamente a produção tanto nos EUA como em outros países. No Brasil, não há agrotóxicos cujo principal ingrediente ativo seja o clordano, mas sim três produtos destinados à preservação de madeira (por adição à cola, pincelamento ou imersão): Biarbinex 200 CE, Biarbinex 400 CE e Nadefour 400, todos contendo além de clordano, heptacloro e nonacloro. Esses produtos são feitos pela Action Agro, subsidiária brasileira da Velsicol (adaptado de Oliveira, 2002).

1.2.1.1.3.Heptacloro

Figura 1.4 – Heptacloro e Heptacloro epóxido (fonte: NOAA)

O heptacloro é um inseticida organoclorado isolado do clordano em

1946 e foi extensivamente usado entre os anos de 1953 e 1974 no controle de pragas do solo, de sementes como milho e sorgo. Também foi usado no controle de formigas, larvas de mosca, cupins e outros insetos em solos cultivados e não cultivados e para insetos domésticos. O heptacloro epóxido, produto da degradação do heptacloro (ambos representados na Figura 1.4) é mais tóxico e mais persistente no ambiente do que o seu precursor. Vale ressaltar que o heptacloro é um constituinte importante do clordano grau técnico, chegando a 20% em peso. Quanto à produção e comercialização, quase todos os registros foram cancelados em 1974 devido ao potencial risco carcinogênico, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar do composto. Sua venda foi cancelada espontaneamente em 1987, pelo único fabricante, a Vesicol Chemical Corporation e a venda e distribuição dos estoques foram proibidas em abril de 1988. Todavia, seu uso ainda é permitido nos EUA para controle de formigas de fogo em transformadores e os estoques domésticos, para controle de cupins subterrâneos. No Brasil, ainda é usado na preservação de madeira. Desde meados dos anos 80, a utilização de organoclorados tem sido restringida no Brasil, entretanto sabe-se de grandes estoques na agropecuária e que provavelmente estejam sendo vendidos por indústrias não registradas (adaptado de Lima, 2002).

1.2.1.2.DDT e metabólitos

Figura 1.5 – DDT e seus metabólitos (Yogui, 2002)

O DDT (mostrado com seus metabólitos na Figura 1.5) é um inseticida persistente de amplo espectro que foi utilizado largamente na agricultura e no controle de vetores de doenças. Foi sintetizado pela primeira vez em 1874 por Othmar Zeidler, mas suas propriedades inseticidas foram descobertas apenas em 1939, por Paul Muller, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1948 pela importância da descoberta e pelo posterior uso no combate a mosquitos transmissores de doenças. Porém, os insetos passaram a desenvolver resistência ao composto e os efeitos ambientais negativos foram evidenciados. Além do DDT, há também o DDD e o DDE, como resultados da transformação do DDT e também como impurezas no DDT grau técnico (Jesus, 2002). Na transformação por via oxidativa, a molécula do DDT perde um átomo de cloro e outro de hidrogênio, se transformando em DDE. Na via redutiva, há apenas a perda de um átomo de cloro e a formação de DDD, que ainda apresenta alguma atividade inseticida, mas é menos tóxico para peixes do que o DDT. Já

o DDE é o menos tóxico dos três, porém encontrado em maiores concentrações nos organismos. Estima-se que 80% do total de DDTs esteja na forma de DDE nos organismos marinhos (adaptado de Yogui, 2002).

No início da década de 70, seu poder residual, antes tido como qualidade, começou a ser encarado como sério inconveniente de grande significado ecológico, dados os diversos efeitos deletérios reportados. A Suécia proibiu seu uso em 1970 e desde então diversos países têm banido ou restringido rigorosamente sua utilização. Os EUA proibiram seu uso agrícola em 1973 e diversos países europeus na década seguinte. No Brasil, a proibição ocorreu em 1985, exceto para questões de saúde pública. Atualmente, seu emprego é limitado ao controle de zoonoses em países em desenvolvimento (adaptado de Jesus, 2002).

1.2.1.3.HCB e Mirex

Figura 1.6 – Hexaclorobenzeno (HCB) e o dodecaclorohidro-1,3,4 metano -1H-ciclobuta[c,d] pentaleno (Mirex) (Yogui, 2002)

O HCB (Hexaclorobenzeno, mostrado na Figura 1.6) é um produto químico sintético, utilizado principalmente como fungicida, que foi introduzido

no mercado em 1945. Sua introdução no ambiente ocorre também como subproduto de diversos processos industriais, como a fabricação de outros pesticidas, de tetracloreto de carbono, pentaclorofenol e monômeros de cloreto de vinil (Yogui, 2002) e também como resultado da decomposição térmica incompleta em incineradores de diversos compostos organoclorados. Devido à sua capacidade de volatilização, contamina também a água da chuva e evidencia o processo de destilação global e por isso o transporte de longa distância tem importância significativa na redistribuição do HCB no meio ambiente (Toledo, 2002).

O mirex (também representado na Figura 1.6) foi sintetizado pela primeira vez em 1946, mas só apareceu em formulações de agrotóxicos em 1955 e foi comercialmente disponibilizado em 1958. Por ter grande especificidade no combate a formigas, foi utilizado no controle das mesmas no sudeste dos EUA, na América do Sul e na África do Sul. A mesma substância, porém com o nome de declorano, foi utilizada como retardador de chama em plásticos, borracha, papel e materiais elétricos. O uso como retardante de chama superou, em alguns casos, o agrícola. Nos EUA, estima-se que 75% do total tenha sido usado em aplicações não agrícolas. No Canadá, ele sequer foi registrado como agrotóxico, mas apenas como retardante de fogo (adaptado de Fernícola, 2002).

1.2.1.4. Isômeros do HCH

Figura 1.7 – Isômeros do hexaclorociclohexano (HCH) (Yogui, 2002)

O HCH (hexaclorociclohexano), também chamado erroneamente de BHC (hexacloreto de benzeno), começou a ser utilizado quase na mesma época do DDT, como veneno de contato para insetos. Ele é um composto muito volátil, sendo perdido em altas taxas para a atmosfera durante sua aplicação. Clark (1992) demonstra em um estudo no sul da Índia, que 99,6% do HCH aplicado em campos de arroz podia ser perdido para a atmosfera. Em nível mundial, o HCH foi muito usado na fumigação de sementes, devido à sua estabilidade térmica. No Brasil, ele foi especificamente usado nas culturas de café, soja e algodão, bem como no controle da doença de Chagas (Weber & Montone, 1990)

A formulação técnica possui uma série de isômeros (Figura 1.7), porém, o único que apresenta propriedades inseticidas é o γ -HCH. Ele também foi vendido purificado com o nome de Lindano, mas devido ao preço, foi menos utilizado do que o produto técnico (adaptado de Yogui, 2002).

1.2.2. Bifenilos Policlorados

Figura 1.8 – Bifenilo Policlorado

Os PCBs (Bifenilos Policlorados) foram sintetizados pela primeira vez no século XIX, mas começaram a ser produzidos em escala comercial em 1929, pela Monsanto Corporation, nos EUA. Os PCBs formam um grupo de 209 congêneres (e isômeros) possíveis pela cloração das 10 posições disponíveis no bifenilo, mostrado na Figura 1.8. A nomenclatura utilizada neste trabalho é a proposta por Ballschmitter & Zell (1980), em que cada um dos 209 congêneres recebe um número de 1 a 209. Já na nomenclatura IUPAC, as posições e quantidade dos substituintes são descritas, como por exemplo no PCB-52, que passa a ser descrito como 2,5,2',5' – TeCB (Tetra-clorobifenilo). Os produtos comerciais tinham diferentes nomes em diferentes países e constituíam misturas que recebiam nomenclatura própria conforme sua composição. Por exemplo: Aroclor, Askarel, Pyranol, Pyroclor, Therminol (EUA), Phenochlor, Pyralene (França), Clophen, Elaol (Alemanha), Kanechlor, Santotherm (Japão), Fenchlor, Apirolino (Itália), Sovol (Rússia) e Ascarel (Brasil). Quanto à composição, a série Aroclor é identificada por quatro dígitos:

os dois primeiros, 12, se referem à estrutura central (bifenilo) e os dois últimos ao percentual de cloro na mistura, havendo exceções (adaptado de Salgado, 2002).

Entre as principais características dos PCBs, podem-se destacar a elevada estabilidade química, alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas. Devido a estas propriedades, foram usados em transformadores e capacitores, como fluido isolante; tintas e vernizes, como plastificantes; borrachas e resinas como retardante de chama; e como aditivos de óleo lubrificante em máquinas agrícolas (Montone, 1995). Outro importante uso dos PCBs foi como agente sinérgico para aumentar o período de vida de inseticidas organoclorados (Lara, 1976).

Embora amplamente utilizados na indústria desde 1929, os PCBs foram detectados em amostras ambientais apenas em 1966, pelo sueco Sören Jensen. Enquanto estudava a ocorrência de DDTs em amostras de peixe, o cientista acidentalmente encontrou grandes quantidades de substâncias então desconhecidas, que posteriormente foram identificadas como PCBs (Jensen, 1972) e desde então estes compostos vêm sendo detectados em diversas áreas remotas (Yogui, 2002), graças ao transporte de longa distância que sofrem pelo processo de destilação global.

Diversos acidentes e estudos já comprovaram o efeito deletério dos PCBs sobre a saúde de humanos e animais. Em especial, dois casos: o de Yusho no Japão em 1968, envolvendo mais de 1600 pessoas e o de Yu-Cheng, em Taiwan em 1978/79, envolvendo mais de 2000 pessoas (adaptado de Salgado, 2002). Esses eventos marcaram o grande reconhecimento dos

PCBs como contaminantes nocivos ao homem. A repercussão negativa de tais acidentes somada às conseqüências sociais e ambientais cada vez mais evidentes, contribuíram para a proibição dos PCBs em todo o planeta, apesar de os equipamentos já instalados ainda poderem ficar ativos até o fim de suas vidas úteis (adaptado de Yogui, 2002).

Segundo Tanabe (1988), estima-se que a produção mundial acumulada de PCBs tenha sido de aproximadamente 1,2 milhão de toneladas, dos quais cerca de 4% teria sido degradado ou incinerado, 31% atingido o ambiente e 65% armazenado ou nos equipamentos ainda em vida útil. Desse modo, os níveis de PCB no meio ambiente não devem decrescer a curto prazo e a problemática da poluição por esses compostos está longe de um final. A incineração de óleos lubrificantes poderia representar um outro problema, já que desse processo podem resultar, além dos próprios PCBs, outros compostos poluentes, como PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e dioxinas (Fuentes et al., 2007).

Dentre os 209 isômeros e congêneres, poucos possuem elevada toxicidade, o que está diretamente ligado à natureza dos compostos. Entre os mais tóxicos se destacam aqueles com configuração coplanar, ou seja, os que apresentam substituição nas posições *para* e pelo menos duas em *meta*, não apresentando cloro nas posições *orto*. Em sua configuração coplanar, tais congêneres (77, 126 e 129) são aproximadamente isoestereômeros da 2,3,7,8-TCDD e do 2,3,4,7,8-PCDF (Figura 1.9), conduzindo à dedução de que apresentam respostas tóxicas e biológicas semelhantes a estes compostos, que são extremamente tóxicos (Safe, 1984, *apud* Yogui, 2002). A Tabela 1.1 apresenta os fatores de equivalência tóxica (TEF) de PCBs em relação a

2,3,7,8-TCDD (USEPA ; Van den Berg et al., 2006).

Figura 1.9 – Organoclorados com grande potencial tóxico: 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD), 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano e os bifenilos policlorados coplanares (PCBs 77, 126 e 169)

Tabela 1.1 – Fatores de equivalência tóxica (TEFs) dos PCBs em relação a 2,3,7,8-TCDD (Fonte: *USEPA ; **Van den Berg et al., 2006)

Composto	1994 WHO *	1997 WHO*			2005 WHO**	
		mamíferos (humanos inclusive)	Peixes	Aves	Composto	mamíferos (humanos inclusive)
PCB-77	0,0005	0,0001	0,0001	0,05	PCB-77	0,0001
PCB-81	--	0,0001	0,0005	0,1	PCB-81	0,0003
PCB-105	0,0001	0,0001	<0,000005	0,0001	PCB-126	0,1
PCB-114	0,0005	0,0005	<0,000005	0,0001	PCB-169	0,03
PCB-118	0,0001	0,0001	<0,000005	0,00001		
PCB-123	0,0001	0,0001	<0,000005	0,00001	PCB-105	0,00003
PCB-126	0,1	0,1	0,005	0,1	PCB-114	0,00003
PCB-156	0,0005	0,0005	<0,000005	0,0001	PCB-118	0,00003
PCB-157	0,0005	0,0005	<0,000005	0,0001	PCB-123	0,00003
PCB-167	0,00001	0,00001	<0,000005	0,00001	PCB-156	0,00003
PCB-169	0,01	0,01	0,00005	0,001	PCB-157	0,00003
PCB-170	0,0001	--	--	--	PCB-167	0,00003
PCB-180	0,00001	--	--	--	PCB-189	0,00003
PCB-189	0,0001	0,0001	<0,000005	0,00001		

1.3.Organismos estudados

Os pingüins são o grupo de aves que desenvolveu adaptações à vida marinha mais extensivamente do que qualquer outro. Não podendo voar, suas asas se tornaram completamente adaptadas, funcionando como remos impulsionados por uma musculatura peitoral altamente desenvolvida. Seus corpos têm densidade muito próxima à da água, o que provavelmente facilita o ato de mergulhar; e seus pés, inseridos bem ao fim do corpo, agem em conjunto com a cauda, como lemes. Além de tudo, seu desenho hidrodinâmico se aproxima bastante do ótimo para objetos inanimados de seu formato e tamanho, mas suas pernas fortes permitem postura ereta e eles são relativamente ágeis em terra (Croxall & Lishman, 1987).

Figura 1.10 - Cladograma proposto para Aves (Mayr & Clarke, 2003)

O gênero *Pygoscelis*, que está inserido na família Spheniscidae (cuja filogenia pode ser vista na Figura 1.10) e esta por sua vez na ordem Sphenisciformes (que, segundo o cladograma apresentado, estaria próxima de Podicipediformes, Procellariiformes e Pelecaniformes, mas mais distante dos Charadriiformes, que serão usados em algumas comparações ao longo do presente trabalho), contém três espécies, moderadamente grandes, duas das

quais sem qualquer ornamento na cabeça e a terceira, o pingüim papua, com uma faixa branca de um olho ao outro, por cima da cabeça, o que permite que ele seja facilmente distinguido tanto do pingüim antártico quanto do pingüim de Adélia, sendo estes dois últimos separados por uma observação criteriosa dos padrões na cabeça. Deve-se tomar cuidado especialmente para que não sejam confundidos juvenis de pingüim de Adélia com pingüins antárticos que tenham as faces mais brancas (adaptado de Harrison, 1985). A Figura 1.11 mostra a filogenia das espécies atuais de pingüins.

Figura 1.11 - Cladograma proposto para Sphenisciformes
(<http://www.tolweb.org/Sphenisciformes/26387>)

Existem oito espécies de krill (seis espécies do gênero *Euphausia* e duas do gênero *Thysanoëssa*, ambos da família Euphausiidae, contida na ordem Euphausiacea e esta por sua vez na classe Malacostraca descrita na Figura 1.12), na Antártida (Mauchline, 1982), sendo *Euphausia superba* a

maior delas.

Figura 1.12 - Cladograma proposto para *Malacostraca*
 (<http://www.tolweb.org/Malacostraca/6253>)

1.3.1. Pingüim de Adélia (*Pygoscelis adeliae*, Hombron & Jacquinot, 1841).

Figura 1.13 – *Pygoscelis adeliae*

O pingüim de Adélia (Figura 1.13) tem aproximadamente 71 cm de

comprimento, íris branca, bico ligeiramente avermelhado, com a ponta preta e emplumado em metade de seu comprimento. As pernas e pés são rosados, com as solas negras. Esta espécie é encontrada em mares antárticos, havendo sobreposição de áreas de ocorrência com *Pygoscelis antarctica*. Não há dimorfismo sexual ou variações morfológicas sazonais. Os adultos são separáveis dos juvenis, não havendo subespécies propostas. Os filhotes têm na primeira penugem a cabeça cinza escura e o restante cinza prateado. Na segunda, são completamente marrom-acinzentados. Os juvenis são menores e mais delgados do que os adultos e têm a plumagem como estes, exceto pela área escura ao redor dos olhos e pela garganta e papo brancos. Nos imaturos, o anel ao redor dos olhos se torna branco com aproximadamente um ano de idade, quando se segue a muda para plumagem adulta em fevereiro. Os adultos têm a cabeça preta / preto-azulada, assim como parte superior do corpo e a cauda. As partes inferiores são brancas. As nadadeiras têm a parte superior com uma borda branca e a parte inferior branca com uma borda negra na parte anterior. A espécie é circumpolar e se reproduz em grandes colônias, algumas excedendo um milhão de indivíduos, nas Shetlands do Sul, South Orkney, South Sandwich e Ilha Bouvet, e também ao longo da costa e de outras ilhas do continente antártico. As colônias são formadas em outubro, os ovos são postos em novembro; os juvenis se emplumam e partem em janeiro e fevereiro. Os adultos fazem a muda no *sea ice*¹ em fevereiro e março

¹ *Sea ice* (gelo marinho) – Se diz de qualquer forma de gelo formado pelo congelamento da água do mar. Evidentemente não inclui os *icebergs*. A seqüência de formação é a seguinte: gelo frazil, gelo oleoso, nilas e gelo panqueca. A extensão de gelo marinho na região antártica varia entre 3 e 20 milhões de Km² (Simões, 2004).

antes de retornarem ao *pack ice*². São migratórios, mas os percursos não são suficientemente conhecidos; provavelmente sejam circumpolares ao sul de 60° S. Indivíduos já foram encontrados ao norte das Falklands / Malvinas, South Georgia, e das Ilhas Kerguelen, Heard e Macquarie (Harrison, 1985). Atualmente, sua área de ocorrência (Figura 1.14) está estimada entre 50 e 100 mil Km² e uma população global estimada entre 4 e 5,2 milhões de indivíduos. As tendências globais para essa população ainda não foram medidas, mas ela parece estável e não se acredita que ela atinja os limites para que seja posta na lista vermelha da IUCN (i.e. queda superior a 30% em dez anos ou três gerações), por estas razões, ela está classificada com o índice LC (*Least Concern*) (BirdLife International, 2006).

Figura 1.14 – Distribuição de *Pygoscelis adeliae*: Resultado de 5336 observações (AADC) e distribuição estimada (National Geographic)

² *Pack ice* (gelo à deriva) – Qualquer área coberta por pedaços de gelo marinho, fluvial ou lacustre (com exceção do gelo fixo), não importando a forma ou disposição. Um sinônimo é “banquisa”, mas somente para o gelo marinho à deriva (Simões, 2004).

1.3.2. Pingüim antártico (*Pygoscelis antarctica*, Forster, 1781).

Figura 1.15 – *Pygoscelis antarctica*

O pingüim antártico (que pode ser visto na Figura 1.15 e também é nomeado como *Pygoscelis antarcticus*) tem cerca de 68 cm de comprimento, íris vermelha, as órbitas negras, assim como o bico. As pernas e pés são rosados. Esta espécie é encontrada em mares antárticos, havendo sobreposição de áreas de ocorrência com *Pygoscelis adeliae*. Não há dimorfismo sexual ou variações morfológicas sazonais. Os adultos são separáveis dos juvenis, não havendo subespécies propostas. Os filhotes na primeira penugem são completamente cinza prateados. Na segunda, continuam cinza-prateados ou marrons nas partes superiores e mais claros nas inferiores. Os juvenis e imaturos são menores do que os adultos e têm algumas penas esparsas na base da mandíbula inferior e na face. Os adultos não têm qualquer crista; têm a testa, a parte superior da cabeça e a nuca em

preto / preto-azulado; o corpo negro na parte superior e branco na inferior. As nadadeiras têm na parte superior uma estreita faixa branca no bordo de fuga. A parte inferior é branca com uma pequena ponta negra. A cauda é negra. Os pingüins antárticos são gregários e bastante combativos. Reproduzem-se principalmente em South Orkney, Shetlands do Sul, South Georgia, South Sandwich e tão ao sul na península antártica quanto a Ilha Anvers. Grupos menores se reproduzem nas Ilhas Balleny, Bouvet e Peter First. Sladen (1964, *apud* Harrison, 1985) sugeriu que tanto a população quanto a área de ocorrência da espécie aumentavam proporcionalmente ao abate de baleias, com as quais os pingüins compartilham um importante recurso alimentar: o *krill*. As colônias são formadas em novembro, os ovos são postos em novembro e dezembro; os juvenis se emplumam e partem em janeiro e fevereiro e março. Os adultos partem entre março e junho e seus movimentos no inverno são muito pouco conhecidos, presumivelmente ficam em mar aberto, margeando o *pack ice*. Indivíduos já foram encontrados em pontos distantes de terra firme em latitudes elevadas do Oceano Austral. Também há reporte de indivíduos na Tasmânia e na Ilha Macquarie (Harrison, 1985)

Assim como o pingüim de Adélia, o pingüim antártico tem sua área de ocorrência (Figura 1.16) está estimada entre 50 e 100 mil Km² e uma população global estimada em aproximadamente 8 milhões de indivíduos. As tendências globais para essa população ainda não foram medidas, mas ela parece estar crescendo e não se acredita que ela atinja os limites para que seja posta na lista vermelha da IUCN (i.e. queda superior a 30% em dez anos ou três gerações), por estas razões, ela está classificada com o índice LC (*Least Concern*) (BirdLife International, 2006)

Figura 1.16 - Distribuição de *Pygoscelis antarctica*: resultado de 561 observações (AADC) e distribuição estimada (70°South)

1.3.3. Pingüim papua (*Pygoscelis papua*, Forster, 1781)

Figura 1.17 – *Pygoscelis papua*

O pingüim papua (Figura 1.17) é o maior pingüim do gênero

Pygoscelis, medindo cerca de 81 cm de comprimento. É também o maior pingüim fora do gênero *Aptenodyptes*, ao qual pertencem as duas maiores espécies atuais: o Imperador (*A. forsteri*) e Rei (*A. patagonicus*). Esta espécie é circumpolar em regiões sub-antárticas e facilmente reconhecida pelo padrão de cores na cabeça. Não há dimorfismo sexual nem variações sazonais, embora a plumagem antes de sofrer a muda pareça mais marrom. Há duas subespécies propostas, diferentes principalmente nas medidas de bico, pés e nadadeiras. Os filhotes na primeira penugem são cinza-prateado embaixo com a cabeça e costas cinza escuro. Já na segunda, a cabeça e partes superiores são cinza / marrom claro e as inferiores, brancas. Os juvenis são menores que os adultos, e têm o bico mais opaco. A plumagem é, em seu conjunto, bastante parecida com a dos adultos, mas a faixa branca sobre a cabeça é menor e mais opaca e freqüentemente a garganta é acinzentada. Os adultos têm a cabeça negra com uma faixa branca que passa por sua parte superior e vai de um olho ao outro. Como os demais *Pygoscelis*, tem a parte superior do corpo negra e a inferior branca. As nadadeiras, em suas partes superiores têm faixas brancas no bordo de fuga e as inferiores são brancas, com a ponta negra. A cauda é negra e freqüentemente sua base é esbranquiçada. O pingüim papua é menos gregário que os outros *Pygoscelis* e freqüentemente se reproduz em colônias menores. A espécie é circumpolar na zona sub-antártica. A subespécie *P. p. papua* se reproduz nas Falkland / Malvinas, Ilhas Staten, Prince Edward, Marion, Crozet, Kerguelen e Macquarie e também ao sul da convergência antártica, em South Georgia e Heard Island. A subespécie *P. p. ellsworthi* se reproduz em South Sandwich, South Orkney, e Shetlands do Sul e ao longo da Península Antártica até aproximadamente 65°S. As

colônias são formadas entre agosto e outubro, os ovos são postos entre agosto e novembro, os juvenis se emplumam e partem entre dezembro e março e os adultos partem após realizar a muda entre março e junho. A extensão da ocorrência pelágica da espécie não é completamente conhecida; provavelmente as populações mais setentrionais se desloquem até mares adjacentes enquanto as mais meridionais sejam mais fortemente migratórias. Algumas populações passam o inverno em até 43°S na costa argentina. Indivíduos errantes já foram reportados na Tasmânia e Nova Zelândia (Harrison, 1985). A área estimada de ocorrência da espécie pode ser vista na Figura 1.18.

A população global de *Pygoscelis papua* foi estimada em 314 mil pares. Populações na Península Antártica (que representam 25% do total) estão aumentando em diversos pontos (como a Ilha Signy), algumas chegaram a dobrar nos últimos 20 anos. Inversamente, populações em ilhas sub-antárticas (75% do total) podem ter decaído substancialmente. Por exemplo, populações em Bird Island (a única monitorada nas South Georgia e que representa 33% do total) decaíram 67% nos últimos 25 anos; em Marion Island (3% do total), caíram 11% de 1994 a 1997; e nas Falklands / Malvinas (21% do total), caíram 45% de 1932/33 a 1995. Levantamentos mais recentes mostram que a população aumentou de 65 mil pares em 1995/96 para 113 mil pares em 2000, enquanto um aumento sugerido para a Ilha Macquarie necessita de confirmação. As ameaças à espécie incluem perturbação causada por humanos, poluição local e potencial interação com meios pesqueiros (BirdLife International, 2006)

Figura 1.18 – Distribuição estimada para *Pygoscelis papua* (70°South)

1.3.4. Krill antártico (*Euphausia superba*, Dana, 1852)

Figura 1.19 - *Euphausia superba* (FAO/SIDP Species factsheet)

O padrão de distribuição das populações de krill antártico (Figura 1.19) está diretamente ligado a fatores hidrodinâmicos, à disponibilidade de alimento e à distribuição de seus diversos predadores. As densidades de krill antártico variam consideravelmente ao longo do espaço e do tempo, devido ao

comportamento gregário da espécie, que pode formar grupos de poucos metros até mais de 100 Km de extensão. Estes grupos podem estar localizados na superfície ou a diversas profundidades, migrando verticalmente ou permanecendo estacionários dentro dos primeiros 100m da coluna d'água. Esses agrupamentos podem ser transientes (de horas a dias) ou durar ciclos completos de vida, com os componentes variando consideravelmente em tamanho, forma e desenvolvimento das gônadas. Este comportamento pode ser explicado como uma estratégia adaptativa para evitar predadores seletivos (peixes, aves, etc...) e aumentar a eficiência na busca por alimento. Esses grupos estão normalmente associados a ilhas, à plataforma ou talude continental e zonas de mistura de águas. Embora o krill seja normalmente encontrado em agrupamentos densos, uma parte significativa e talvez maior esteja em uma forma dispersa (adaptado de FAO/SIDP *Species Identification sheets*).

Figura 1.20 - Captura global de *Euphausia superba* (FAO Fishery Statistic)

Outra questão importante com relação ao krill antártico é o interesse pesqueiro. A pesca exploratória começou em 1961-62 com a captura de 4 toneladas pela, na época, União Soviética. Atualmente a captura anual está estabilizada em uma quantidade próxima a 110 mil toneladas (a evolução da captura global pode ser vista na Figura 1.20). Os países com maior representatividade neste número são o Japão, Polônia e Ucrânia. A pesca normalmente é feita com arrastos de meia-água, com redes laterais ou cônicas. Um dos fatores limitantes para o aumento nas taxas de captura é a rápida degradação enzimática sofrida pelos intestinos e pelo fígado, o que faz ser necessário que haja o devido processamento dentro de uma a três horas após a pesca. Mesmo assim, o krill fresco tem um sabor demasiadamente forte e normalmente é consumido após ser desidratado. Além do consumo humano em diversas formas, também é usado como isca para outras pescarias, mesmo esportivas e também como alimento para outros animais,

como por exemplo trutas de cativeiro (Yoshitomi et al, 2006). Espera-se a resolução de diversas questões econômicas para que se assuma uma cota permissível de vários milhões de toneladas por ano, contudo é aceito que a base científica para o gerenciamento dessa pesca é fraca e ainda são necessários muitos outros dados sobre a espécie (adaptado de FAO/SIDP *Species Identification sheets*), para que seja possível discutir a sustentabilidade de tal cota. A distribuição da espécie pode ser vista na Figura 1.21.

Figura 1.21 – Distribuição global de *Euphausia superba* (FAO/FIGS *Species Factsheet*)

1.4. Dietas dos organismos estudados

1.4.1. Pingüins do gênero *Pygoscelis*

Os pingüins em questão se alimentam basicamente de crustáceos e peixes. Dentre os crustáceos, predominam indubitavelmente os do grupo *Euphausiacea*, ao qual pertencem as diversas espécies de *krill*. Eles são as

presas favoritas por serem tipicamente gregários e estarem entre as maiores espécies do zooplâncton. Especialmente no ambiente antártico, sua presumida abundância e a escassez de espécies de peixes que formem cardumes, favorece a ocorrência destas espécies (Everson, 1981 *apud* Croxall et al., 1987). Mais ao norte, eles são menores e menos freqüentemente ocorrem em grandes grupos; os decápodos são mais comuns e podem ter importância local para algumas outras espécies de pingüins. As espécies deste grupo que mais comumente são registradas no conteúdo estomacal dos *Pygoscelis* são *Euphausia superba* e *E. crystallorophias*, mas também existem registros no gênero *Pygoscelis* para a ocorrência de *Euphausia frigida* e *Thysanoessa macrura* (adaptado de Croxall et al., 1987).

Os peixes aparecem mais freqüentemente nas dietas das espécies *adeliae* e *papua*. No fim do inverno em Marion Island, a espécie costeira e demersal *Notothenia squamifrons* (originalmente identificada como *Harpagifer georgianus*) foi o principal alimento para os pingüins *papua* se reproduzindo no local em questão, com outros peixes do gênero *Notothenia* e peixes lanterna da família Myctophidae (dos gêneros *Gymnoscopelus*, *Electrona* e *Paramyctophum*) representando apenas 7% dos otólitos analisados (La Cock et al., 1984 *apud* Croxall et al., 1987). Nas Geórgias do Sul no verão, os peixes encontrados em *P. papua* foram *Notothenia* sp e o peixe do gelo *Champsocephalus gunnari* (Croxall & Prince, 1980 *apud* Croxall et al., 1987). Na espécie *P. adeliae* predomina *Pleuragramma antarcticum*, com um pouco de *Chionodraco* (Channichthyidae) em amostras do Cabo Crozier, mas não mais ao norte. Os peixes também são raros em *P. antarctica*, com alguns registros de ocorrência do gênero *Trematomus* em South Orkney (adaptado de Croxall

et al., 1987).

Tabela 1.2 – Dieta de pingüins do gênero *Pygoscelis* (Croxall et al., 1987)

Espécie	Lat (°S)	Dieta (%)	
		Crustáceos	Peixes
<i>P. adeliae</i>	77	68	32
	72	73-98	2-27
	60-62	99	1
<i>P. antarctica</i>	60-62	100	-
<i>P. papua</i>	62	85	15
	54	68	32
	47*	30	70

* ao norte da convergência antártica

Especificamente para a espécie *adeliae*, existe um trabalho (Ainley et al., 1998) reportando a composição da dieta em relação à condição do *pack-ice* no sul do Mar de Ross. Também neste trabalho predominou na dieta o gênero *Euphausia* (desta vez, porém, com a espécie *crystallorophias*) e peixes (principalmente *Pleuragramma antarcticum*), com os resultados na Figura 1.22.

Figura 1.22 – Séries temporais para dieta de *Pygoscelis adeliae* (Ainley et al., 1998)

Um aparente problema relacionado à dieta de *P. adeliae* e *P. antarctica* é que os resultados para a distribuição de tamanho do *krill* ingerido (amostrado na própria Baía do Almirantado, em Croxall et al., 1987) encontrados para estas duas espécies são altamente coincidentes com aqueles obtidos por redes de pesca comercial de *krill*. Isso sugere que poderia haver competição direta dessas espécies com a indústria pesqueira, ao menos na área em questão.

1.4.2. Krill antártico (*Euphausia superba*)

O krill antártico é considerado uma espécie chave no ecossistema local, como o herbívoro predominante (que se alimenta preferencialmente de grandes diatomáceas, mas inclui em sua dieta muitos outros itens, como seus próprios ovos, larvas, mudas, fezes; outros indivíduos de krill vivos ou mortos, outros componentes do zooplâncton e diatomáceas que vivem associadas ao gelo marinho) que canaliza a matéria orgânica produzida pelo fitoplâncton para uma grande variedade de componentes da biota antártica, como baleias, focas, aves, peixes e cefalópodes, que estão entre seus maiores predadores (FAO/SIDP *Species Identification sheets*). O interesse neste trabalho está voltado para o *Krill* como integrante fundamental da dieta dos pingüins do gênero *Pygoscelis* e para as conseqüentes bioacumulação e biomagnificação dos compostos organoclorados.

1.5. Objetivos do trabalho

O trabalho tem como objetivos:

Otimizar a metodologia para análise de compostos organoclorados em ovos de pingüins do gênero *Pygoscelis* e em indivíduos de *Euphausia superba*,

Verificar a ocorrência e distribuição desses compostos nas matrizes biológicas citadas,

Contribuir para o estudo de POPs no ambiente antártico.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Área de estudo

A Ilha Rei Jorge é a maior do arquipélago das Shetlands do Sul, localizada próxima à porção norte da Península Antártica, da qual é separada a sul pelo Estreito de Bransfield. Como referência, o Cabo Horn está a aproximadamente 1200Km ao norte, separado da ilha em questão pela Passagem de Drake, onde as águas dos Oceanos Pacífico e Atlântico se encontram e que é tida como um dos mares mais violentos do mundo. A ilha é largamente coberta por gelo e, mesmo no verão, a área recoberta não é inferior a 90% do total (adaptado de SCAR – King George Island GIS Project).

A Baía do Almirantado é a maior da Ilha Rei Jorge, cobrindo uma área de aproximadamente 120 Km² e com profundidade máxima de aproximadamente 600m. Em sua porção N-NE estão localizadas as enseadas MacKellar e Martel e na SW está a enseada Ezcurra. A comunicação com o Estreito de Bransfield, a sul, é feita por um canal de cerca de 500m de profundidade e formato de “U”, típico de regiões de fiordes. A linha de costa é bastante recortada, alternando geleiras, costões rochosos e praias (formadas por cascalho, seixos e areia). Entre maio e agosto, ocorre o congelamento das águas superficiais da baía, que se associa a temperaturas mais baixas do ar e a ausência de ventos e ondas (adaptado de Yogui, 2002). Segundo Rakusa-Suszczewski (1995, *apud* Yogui, 2002), os efeitos das mudanças climáticas globais já podem ser notados na área de estudo, pela deglaciação que causa

o recuo de geleiras existentes no entorno da baía.

Figura 2.1 – Ilha Rei Jorge (Licença livre GNU)

No mapa acima (Figura 2.1) podem ser vistas as estações com ocupação ao longo de todo o ano (são nove) e aquelas usadas apenas no verão (Machu Picchu, peruana). Além delas, há dois refúgios: um americano (“Copacabana” – Pieter J. Lenie) que pode abrigar quatro pessoas e um equatoriano, que pode ser ocupado por três pessoas e que há bastante tempo se encontrava desativado, sofreu reformas no verão de 2005-06 e deve voltar a ser utilizado. De qualquer modo, a influência antrópica direta na área de estudo é mínima, o que não significa que ela esteja livre de receber os compostos organoclorados, que chegam via atmosfera. Diversos estudos prévios já detectaram estes compostos em compartimentos bióticos e abióticos da Baía do Almirantado, como Weber & Montone, 1990; Montone et al., 2001; Montone et al., 1998; Montone, 1995 e Lukowski, 1983.

A Ilha Rei Jorge é um importante centro científico e logístico na

Antártida, pela quantidade de estações científicas e pela infra-estrutura já instalada, como a pista de pouso da base chilena “Presidente Eduardo Frei Montalva”, que serve para abastecer a cadeia de suprimentos para atividades locais e como centro para expedições a outras partes da Antártida, funcionando como “*hub*” logístico, bem como para efetuar o transporte de pessoal. Atualmente, existem também números cada vez maiores relacionados ao turismo na região, o que gera preocupações pela falta de regulamentação e fiscalização formais e específicas da atividade, pois existem apenas sugestões de planos a serem incorporadas ao Tratado Antártico, como em Davis (1999). Os números estão na Figura 2.2:

Figura 2.2 - Números e projeções para o turismo na Antártida (Fonte: IAATO)

Existe uma série de danos conhecidos à biota antártica por atividades

humanas inadequadas, tais como a morte de musgos e líquens após serem pisados, queda no sucesso reprodutivo de aves (Giese, 1996) e perturbação da vida selvagem local, o que leva a uma série de questões, como definir os limites de tolerância para aproximação dos animais; o manuseio de resíduos tanto em terra quanto da embarcação; a instrução dada aos visitantes; o gerenciamento dos turistas realizado pela operadora, especialmente nos desembarques; a experiência do pessoal envolvido; a frequência das visitas e até mesmo especificações navais para operar na região (adaptado de Enzenbacher, 1992).

Postos todos esses fatos, a preocupação com a preservação de áreas com grande interesse científico levou à criação das ASMAs (Antarctic Specially Managed Areas) e além disso, áreas de grande concentração de seres vivos, colônias de reprodução, desenvolvimento de filhotes, de animais ameaçados de extinção, enfim, áreas essenciais à preservação dos ecossistemas locais são denominadas ASPAs (Antarctic Specially Protected Áreas) e, para estas, demanda-se prévia autorização do SCAR (Scientific Committee on Antarctic Research) para acessos e coletas. Essas áreas estão destacadas na Figura 2.3.

Figura 2.3 – ASMAs e ASPAs na Ilha Rei Jorge (Fonte: KGIS)

2.2.Amostragem

Foram coletados apenas ovos gorados e de forma oportunista, visitando diversas colônias de pingüins na Baía do Almirantado, nos verões de 2004-05 (Operantar XXIII) e 2005-06 (Operantar XXIV). Foram considerados gorados os ovos fora do ninho, trincados ou abandonados e frios na hora da coleta. Por essas razões, todos os embriões já estavam mortos.

O *krill* antártico foi capturado a partir da praia, com redes manuais, pelo pessoal do Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP no verão de 2004-05 (Operantar XXIII). Posteriormente, as amostras foram identificadas

como *Euphausia superba* pelo Professor Doutor Vicente Gomes (do Departamento de Oceanografia Biológica do IOUSP) com a chave apresentada em Mauchline (1982). A relação completa das amostras utilizadas no presente trabalho está disponível na Tabela 2.1.

Os teores serão apresentados em ng/g de peso úmido, como acontece em demais trabalhos com matrizes similares (como Braune et al. (2001)), já que os ovos são homogeneizados antes da análise e não haveria diferentes tecidos com diferentes teores de umidade e lipídeos analisados separadamente. De qualquer modo, a umidade média, obtida durante os testes com o liofilizador foi de 71,18% (em base úmida) e a matéria extraível (supostamente em sua maior parte composta de lipídeos) foi de 48,13% da massa seca. Ambos os números foram obtidos por gravimetria, o primeiro com a massa da amostra antes e depois de ir ao liofilizador e o segundo com a evaporação de uma alíquota do extrato a temperatura ambiente.

Tabela 2.1 – Descrição das amostras utilizadas no presente trabalho

Amostra	Gênero	Espécie	Operação	Local de coleta
KR1	<i>Euphausia</i>	<i>superba</i>	XXIII	Baía do Almirantado
KR2	<i>Euphausia</i>	<i>superba</i>	XXIII	Baía do Almirantado
KR3	<i>Euphausia</i>	<i>superba</i>	XXIII	Baía do Almirantado
KR4	<i>Euphausia</i>	<i>superba</i>	XXIII	Baía do Almirantado
PANTI1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PANTI2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PANTII1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PANTII2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAIII1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAIII2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAIV1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAIV2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAV1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
PAV2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIII	Chabrier Rock
A12-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>adeliae</i>	XXIV	Copacabana
A3T	<i>Pygoscelis</i>	<i>adeliae</i>	XXIV	Copacabana
ARC10T	<i>Pygoscelis</i>	<i>adeliae</i>	XXIV	Arctowski
CH1-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
CH12-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
CH13-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
CH15-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
CH2-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
CH9-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Chabrier Rock
DEM04T	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Demay point
SH11-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Shag Island
SH12T	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Shag Island
SH6-2T	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Shag Island
SH7-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Shag Island
SH9-2	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Shag Island
TEL04T	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Telephone Point
TEL3-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Telephone Point
TEL5-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>antarctica</i>	XXIV	Telephone Point
A13T	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A26	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A28-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A30T	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A31T	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A32-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A33-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A8-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana
A9-1	<i>Pygoscelis</i>	<i>papua</i>	XXIV	Copacabana

2.3.Cuidados analíticos

2.3.1.Limpeza dos materiais

Todas as vidrarias e demais equipamentos foram lavados e deixados de molho em solução de detergente Extran alcalino (Merck®) por ao menos 8 horas. Ao fim desse período, o material foi enxaguado e calcinado em mufla a pelo menos 400°C durante quatro horas, exceto a vidraria volumétrica para a preparação das curvas analíticas, que foi seca a temperatura ambiente e posteriormente lavada com n-hexano/diclorometano (1:1, v:v) e n-hexano puro, sempre de grau de pureza para análise de resíduos orgânicos.

2.3.2.Tratamento dos reagentes sólidos

Os reagentes sólidos utilizados (sulfato de sódio usado para desidratar as amostras durante a etapa de extração; sílica e alumina para preencher as colunas de adsorção durante o *clean-up* dos extratos) foram calcinados em mufla a pelo menos 400° C durante 4 horas e posteriormente estocados em frascos de vidro tampados e estes dentro de dessecadores. A passagem da sílica e da alumina pela mufla, para que sejam eliminados quaisquer resíduos orgânicos que possam interferir nas análises, faz com que estes reagentes saiam completamente ativados. Porém, estes compostos são utilizados a 5% de desativação, para melhorar seu desempenho nas análises (deixando alguns sítios menos polares, do contrário seria necessário um solvente mais polar para eluir os compostos mais polares, o que também

poderia aumentar a quantidade de interferentes). Para isso, são adicionados 5% em massa de água padrão Milli-Q, extraída cinco vezes com o mesmo n-hexano de grau de pureza para análise de resíduos orgânicos.

2.3.3. Soluções padrão

Foram preparados três tipos de solução padrão: uma mistura de organoclorados (que continha todos os analitos em questão e foi utilizada para a construção das curvas analíticas e *spike* em alguns casos.); a solução de padrão interno (PI), contendo DBOFB (4,4'-dibromooctafluorbifenil) e PCB-103; e por fim o padrão interno cromatográfico (PICG), que continha TCMX (2,3,5,6-tetracloro-m-xileno).

As soluções-mãe foram adquiridas de um laboratório internacional (Dr. Ehrenstorfer GmbH, da Alemanha) e as necessárias diluições feitas durante o trabalho com vidraria volumétrica e solventes adequados.

2.3.4. Condições cromatográficas

As análises foram feitas por cromatografia em fase gasosa com detecção de captura de elétrons (GC-ECD) em um equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 6890n. As condições cromatográficas foram as seguintes:

Volume de injeção de 2 μ L, seringa de 10 μ L com injetor automático. A seringa era lavada cinco vezes antes e seis vezes depois da injeção com n-hexano. O injetor usava H₂ como gás de arraste, em modo *splitless* (sem

divisão de fluxo), a 300°C, com pressão constante de 13,2 psi e fluxo de 2mL/min, o que resulta numa velocidade média de 57cm/s. A coluna possuía 30m, 250µm de diâmetro interno e um filme interno de 5% de fenil metil silicona de 0,5 µm de espessura. O detector operava a 320°C usando N₂ como gás auxiliar (“makeup”) numa vazão de 58L/min.

A rampa de temperatura se iniciava com 100°C, permanecendo assim por um minuto, subia a 5°C/min até 140°C, permanecendo neste nível por mais um minuto, quando começou a subir a 1,5°C/min até 250°C. Permaneceu neste patamar por mais um minuto e voltou a subir, desta vez a 10°C/min até 300°C, permanecendo nessa temperatura mais dez minutos, até o fim da corrida. Um esquema da rampa pode ser visto na Figura 2.5.

Figura 2.4 – Rampa de temperatura do cromatógrafo

2.3.5. Identificação e quantificação

A identificação dos analitos se deu através de seus respectivos tempos de retenção no cromatógrafo e suas quantificações com a área de cada pico obtido. Na etapa de quantificação ocorreu a padronização interna, ou seja, os teores de cada analito foram corrigidos linearmente pela relação entre o teor obtido para o padrão interno (que é adicionado diretamente à amostra, na primeira etapa da metodologia) e o teor adicionado. Já a recuperação do padrão interno é calculada com o teor obtido para o padrão interno cromatográfico, que é adicionado logo antes da injeção e não sofre nenhuma interferência dos processos metodológicos.

Para a quantificação de cada um dos analitos, foi construída uma curva analítica relacionando a concentração do composto injetado com a área de seu sinal cromatográfico. A concentração dessas soluções variou de 0 até 250 pg/ μ L. A aceitação das curvas foi condicionada a um índice de correlação de Pearson de pelo menos 99,5%, proposto por Sericano (1998). Regularmente eram injetados padrões de misturas de organoclorados para checar as calibrações das curvas e calibrar os tempos de retenção de cada composto.

2.4. Otimização da metodologia preliminar

Em princípio, seria usada a metodologia proposta por Yogui (2002), que consiste em: realizar a extração das amostras (1 g de tecido macerado com 15 g de sulfato de sódio anidro) em Soxhlet por 8 h com 70 ml de n-

hexano e diclorometano (1:1). O extrato é então concentrado a 5,0 mL; reservando-se 0,5 mL para determinação de matéria orgânica (se for o caso). Os 4,5 mL restantes serão concentrados a 1,0 mL e submetido a um tratamento com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%) e agitação durante 1 minuto. Após a decantação, a fase hexânica é separada e adicionam-se 20 mL de água destilada agitando-se por 1 minuto para lavagem. Filtra-se a fase hexânica em sulfato de sódio e concentra-se o filtrado a 0,25 mL.

Porém, como existem analitos que poderiam sofrer degradações significativas em tais condições, já que os pesticidas Endrin, Dieldrin e Heptacloro epóxido são destruídos no tratamento ácido, sendo que DDTs, HCHs e PCBs permanecem estáveis (Yogui et al., 2003), optou-se por otimizar a metodologia trocando este tratamento por uma fase de *clean-up* em colunas de adsorção de sílica e alumina 5% desativadas. Os testes serão descritos a seguir.

2.4.1.Extração por método Soxhlet e por Ultra Turrax®

Tendo o Laboratório de Química Orgânica Marinha adquirido homogeneizadores do modelo Ultra Turrax Ika T18 Basic, logo no início das análises, foram realizados testes com tais equipamentos substituindo o método Soxhlet na extração das amostras. Como não foi detectada nenhuma diferença significativa entre as análises, optou-se pelo método Turrax, por algumas vantagens diretas, como a maior velocidade de extração (três séries de 3 minutos no Turrax contra 8 horas no Soxhlet), o que permitiria um número

maior de extrações no mesmo período de trabalho; e principalmente pelo menor volume de solvente utilizado (cerca de 80 mL no Turrax e 130mL no Soxhlet para a amostra liofilizada e cerca de 120 mL no Turrax e 150 mL no Soxhlet com a amostra úmida, por causa do tamanho dos cartuchos necessários para conter o maior volume nesse caso) que reflete tanto no custo da análise, já que os solventes utilizados têm preço elevado, e na qualidade analítica, já que a concentração dos solventes (que acontece posteriormente, em rotavapor), mesmo que tenham grau analítico, causa interferência nos cromatogramas, especialmente irregularidades nas linhas de base, portanto quanto menor o volume utilizado, melhor o resultado da análise e menos custosa ela será. O resultado das recuperações dos padrões internos em ambos os casos pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Recuperações médias do padrão interno com os dois métodos de extração

Método de extração	Recuperação média (em 3 replicatas) do padrão interno (PCB-103) em %
Soxhlet	92,2
Ultra turrax®	95,0

2.4.2.Amostra liofilizada X amostra úmida

Iniciou-se o trabalho com as amostras liofilizadas, sendo adicionado o padrão interno após a liofilização. No entanto, os resultados destas análises mostraram sinais cromatográficos inesperadamente baixos para alguns compostos, especialmente o HCB. Não sendo a liofilização um consenso entre os autores (por exemplo, Court et al. (1997); Luke et al. (1989); Lukowski

(1983) e Risebrough, & Carmignani (1972)) que já realizaram análises semelhantes, houve também um teste com a amostra sofrendo extração úmida. A faixa do cromatograma em questão está na Figura 2.5:

Figura 2.5 – Cromatogramas sobrepostos da mesma amostra sofrendo extração úmida e liofilizada

Nota-se que o sinal do padrão interno nas duas situações foi bastante parecido (por ter sido o padrão interno adicionado após a liofilização, como será discutido neste trabalho), porém o sinal cromatográfico para o HCB foi muito inferior para a amostra liofilizada. Esse resultado levaria a crer que o composto em questão estaria sendo perdido no processo de secagem por liofilização, que era a única diferença entre as duas análises. Para se ter uma idéia se o padrão interno sofreria essa mesma perda, para saber se o resultado se repetiria e se seriam afetados outros compostos; o padrão interno foi adicionado à amostra antes que fosse liofilizada e os resultados deste novo teste foram comparados com a mesma amostra sofrendo extração úmida.

Tabela 2.3 – Comparação entre a extração de compostos organoclorados de matriz liofilizada e úmida (ng/μL)

Composto	Liofilizada	Úmida	Relação
DBOFB (PI) – Recuperação	12,09%	100,86%	8,341
HCB	72,954	485,896	6,660
γ-clordano	11,425	69,792	6,109
α-clordano	2,036	10,215	5,018
α-HCH	13,123	13,522	1,030
γ-HCH	43,690	145,161	3,323
δ-HCH	11,161	36,669	3,285
Aldrin	9,484	23,346	2,462
Dieldrin	114,435	404,225	3,532
Endrin	132,512	504,057	3,804
Heptacloro	11,401	42,334	3,713
heptacloro epoxido	12,230	29,995	2,452
Mirex	81,101	577,709	7,123
PCB-8	14,919	47,846	3,207
PCB-18	13,020	79,373	6,096
PCB-26	10,126	55,881	5,519
PCB-28	51,532	141,469	2,745
PCB-44	28,616	364,826	12,749
PCB-49	16,762	103,399	6,169
PCB-52	45,435	468,264	10,306
PCB-66	71,335	244,863	3,433
PCB-87	43,423	318,689	7,339
PCB-101	102,667	280,233	2,730
PCB-103 (PI)	100,000	100,000	1,000
PCB-110	79,438	95,993	1,208
PCB-128	18,711	39,460	2,109
PCB-138/160	28,439	43,554	1,532
PCB-149	47,676	207,205	4,346
PCB-151	12,366	105,699	8,547
PCB-157	6,840	35,944	5,255
PCb-169	3,015	7,234	2,400
PCB-170	12,127	36,741	3,030
PCB-180	24,941	38,622	1,548
PCB-183	34,580	149,556	4,325
PCB-187	15,598	17,102	1,096
PCB-195	6,569	38,657	5,885
PCB-206	8,063	31,944	3,962

Em princípio, é possível ver que a recuperação do padrão interno está fora dos limites estabelecidos pelo controle de qualidade (12,09% quando o mínimo são 50%). Como o teste descrito foi realizado com uma amostra, não

havendo valor de referência para julgar a eficiência do método, a única conclusão que se consegue obter, em princípio, é de que houve maior extração na amostra úmida. Porém, ainda existe o argumento de que poderia ter havido maior influência de interferentes. Por essa razão, também foram realizados alguns testes (Tabela 2.4) submetendo os brancos e brancos spike à liofilização (o sulfato de sódio era usado em massa igual às das amostras, eram adicionados os padrões, água Milli-Q, homogeneizava-se, congelava-se e então iam ao liofilizador) e calculadas as recuperações dos compostos nessa situação:

Tabela 2.4 – Recuperação dos pesticidas no branco spike para a amostra liofilizada (%).
Os teores são dados em ng/μL

Composto	Branco Spike	Quantidade adicionada	Recuperação (%)
DBOFB (PI)*	100,000	100	51,01
α-HCH	30,891	500	6,18
HCB	40,706	500	8,14
β-HCH	15,894	500	3,18
γ-HCH	26,252	500	5,25
δ-HCH	-	500	N/D
op'-DDE	533,450	500	106,69
pp'-DDE	583,005	500	116,60
op'-DDD	483,187	500	96,64
pp'-DDD	459,857	500	91,97
op'-DDT	584,095	500	116,82
pp'-DDT	608,668	500	121,73

*valor calculado em relação ao teor de PICG (TCMX)

O mesmo branco spike acima foi realizado simulando a extração úmida (Tabela 2.5), dado que a recuperação dos compostos mais leves foi inferior ao determinado pelo controle de qualidade.

Como foi verificado que os pesticidas de menor peso molecular (HCB e HCHs) são perdidos de maneira significativa quando ocorre a liofilização, o processo de extração foi modificado para que as amostras passassem a ser analisadas úmidas, o que requer maior volume de solvente e maior massa de sulfato de sódio anidro para absorver a água presente. Isso traz as desvantagens já citadas anteriormente, mas a perda ocorrida com a liofilização supera largamente as interferências causadas por essas alterações. Outro problema é que estas perdas na liofilização se mostraram completamente aleatórias, não sendo possível a correção estatística dos dados de amostras desidratadas com este processo.

Tabela 2.5 – Recuperação dos pesticidas e PCBs no branco *spike* para a extração úmida (%). Os teores são dados em ng/μL

Composto	Branco	Branco Spike	Diferença	Recuperação (%)
TCMX (PI-CG)	128,982	162,861		
PCB-103 (PI) – Branco	100,000	100,000		77,53
PCB-103 (PI) - Branco Spike	100,000	100,000		61,40
HCB	0,629	106,472	105,843	211,69
α-HCH	0,023	39,521	39,498	79,00
β-HCH	N/D	N/D	N/D	N/D
γ-HCH	37,356	72,909	35,553	71,11
δ-HCH	8,329	7,120	-1,209	-2,42
Heptacloro	3,765	41,488	37,723	75,45
heptacloro epoxido	1,387	19,373	17,986	35,97
Aldrin	0,288	39,080	38,792	77,58
Dieldrin	0,440	N/D	N/D	N/D
Endrin	0,682	2,934	2,252	4,50
α-clordano	0,444	36,373	35,929	71,86
γ-clordano	34,900	77,017	42,117	84,23
pp'-DDE	1,534	63,248	61,714	123,43
pp'-DDE	6,398	59,868	53,471	106,94
op'-DDD	7,060	122,358	115,298	230,60
pp'-DDD	0,042	38,627	38,585	77,17
op'-DDT	0,112	57,953	57,841	115,68
pp'-DDT	2,222	45,430	43,208	86,42
Mirex	0,202	55,651	55,449	110,90
PCB-8	1,615	N/D	N/D	N/D
PCB-18	0,363	73,538	73,175	146,35
PCB-26	155,883	160,597	4,714	9,43
PCB-50	3,529	72,622	69,093	138,19
PCB-28	1,166	73,919	72,753	145,51
PCB-52	2,605	67,453	64,847	129,69
PCB-49	4,987	61,094	56,106	112,21
PCB-44	2,294	61,005	58,712	117,42
PCB-66	22,446	40,782	18,336	36,67
PCB-101	2,829	62,390	59,561	119,12
PCB-87	3,427	52,914	49,486	98,97
PCB-110	0,229	26,391	26,162	52,32
PCB-151	0,224	54,958	54,734	109,47
PCB-149	2,544	55,783	53,239	106,48
PCB-118	2,147	56,457	54,311	108,62
PCB-153	0,132	63,305	63,172	126,34
PCB-105	0,771	47,086	46,315	92,63
PCB-138/160	4,606	49,115	44,509	89,02
PCB-187	4,564	53,559	48,995	97,99
PCB-128	0,165	45,597	45,432	90,86
PCB-183	0,551	55,177	54,626	109,25
PCB-173	0,079	44,020	43,942	87,88
PCB-157	0,481	45,763	45,282	90,56
PCB-180	1,533	52,671	51,139	102,28
PCB 198 (PI)	0,021	N/D	N/D	N/D
PCb-169	1,103	59,426	58,323	116,65
PCB-170	20,200	48,081	27,881	55,76
PCB-195	1,066	46,755	45,689	91,38
PCB-194	0,947	49,580	48,633	97,27
PCB-206	11,648	61,866	50,218	100,44
PCB-209	2,342	3,462	1,120	2,24

Um composto claramente afetado foi o HCB e sua importância como traçador do processo de destilação global não permite excluí-lo das análises. Também se verificou que a classe dos HCHs foi fortemente afetada. Quanto à recuperação excessiva de alguns compostos na extração úmida, isso poderia estar relacionado à maior extração de interferentes. De qualquer modo, todos os passos da metodologia foram revistos de modo a chegar às melhores recuperações possíveis, detalhadas em 2.5 (Detalhamento da metodologia final) e validadas em 2.8 (Validação da metodologia).

Em outros trabalhos anteriores, como Court et al. (1997); Luke et al. (1989); Lukowski (1983) e Risebrough, & Carmignani (1972) é possível ver que a liofilização não é universalmente aceita e que em algumas vezes preferiu-se fazer as extrações com as amostras úmidas, como é o caso do trabalho em questão. Deve-se ressaltar, ainda, que existem manuais que declaram que as análises deste tipo devam ser feitas em amostras úmidas, como o “*National ocean disposal guidelines for dredged material*” (AGDEH), em seu item 3.5. Pode-se ver também, neste teste, que os PCBs apresentaram recuperação dentro dos parâmetros aceitos no controle de qualidade, o que valida a metodologia adotada para esta classe de compostos. Porém, ainda não seria possível avaliar diretamente a influência da matriz nas análises em questão. Por isso, testes semelhantes foram realizados com as matrizes.

Para estimar a exatidão e precisão analítica na determinação dos analitos decorrentes da influência da matriz, é utilizada a matriz fortificada (Spike). Uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos no limite entre 40 e 130 % de recuperação (Sericano, 1998). Foram adicionados às

amostras os padrões (internos e externos) antes que elas seguissem para a liofilização. O procedimento foi repetido para a mesma amostra sofrendo extração úmida, do mesmo modo que anteriormente. Os dados para análise da influência da matriz sobre a recuperação dos compostos estão na tabela abaixo:

Tabela 2.6 – Recuperação (%) de pesticidas em amostras *spike* em relação ao DBOFB

Composto	Recuperação			
	Úmida	Liof. I	Liof. II	Média Liofilizada
DBOFB (PI)	56,29	16,00	9,72	12,86
HCB	111,87	30,39	66,71	48,55
α -HCH	97,46	39,76	68,70	54,23
β -HCH	45,98	788,56	606,28	697,42
γ -HCH	105,09	90,27	86,27	88,27
δ -HCH	80,23	22,32	n/d	22,32
op'-DDE	82,69	102,34	157,77	130,06
pp'-DDE	102,64	117,79	92,17	104,98
op'-DDD	72,21	73,72	121,61	97,66
pp'-DDD	78,52	73,30	125,76	99,53
op'-DDT	100,57	88,34	135,86	112,10
pp'-DDT	128,43	48,45	79,32	63,88

Como os resultados anteriores sugeriram que os compostos de menor peso molecular (e que saem antes na corrida cromatográfica) seriam os mais afetados pela passagem no liofilizador, foi realizada uma nova quantificação usando o PCB 103 como referência, já que não necessariamente ele e o DBOFB seriam perdidos em taxas iguais na liofilização. A nova quantificação está na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Recuperação (%) em amostras *spike* quantificadas em relação ao PCB 103

Composto	Recuperação			
	Úmida	Liof. I	Liof. II	Média liof.
PCB 103 (PI)	57,54	15,82	9,68	12,75
HCB	111,87	30,84	72,22	51,53
α -HCH	97,38	43,04	67,27	55,15
β -HCH	40,11	788,15	607,86	698,01
γ -HCH	105,26	93,36	89,85	91,60
δ -HCH	80,23	22,07	n/d	22,07
op'-DDE	87,55	107,62	162,07	134,84
pp'-DDE	102,68	117,45	91,93	104,69
op'-DDD	75,13	70,99	116,59	93,79
pp'-DDD	81,40	73,37	125,59	99,48
op'-DDT	100,17	27,30	41,63	34,46
pp'-DDT	131,13	48,54	79,13	63,84

Essa nova quantificação não mostrou nenhuma alteração significativa, o que, após todas as análises, levaria a crer que apenas as extrações úmidas e não as liofilizadas obedeceram ao controle proposto.

Um resultado curioso foi que a matriz, de natureza orgânica, apresentou menor recuperação do padrão interno do que o sulfato de sódio puro, usado no branco *spike*. Em princípio haveria maior retenção nas amostras, por apresentarem uma fase menos polar (gordurosa) em que a tendência dos padrões (também muito pouco polares, apresentando assim afinidade maior pela amostra do que pelo sulfato, inorgânico e polar) serem retidos seria maior. Porém, era necessário um tempo maior no liofilizador para as amostras (cerca de 60h) do que para os brancos (cerca de 20h), o que poderia explicar essa diferença encontrada na recuperação. Outro problema foi a recuperação excessiva de alguns compostos, provavelmente causada pela extração excessiva de interferentes. Este passo será estudado durante a etapa de “*clean-up*” em colunas de sílica e alumina (no item 2.4.3).

2.4.3. Volume e composição do solvente na etapa de eluição em colunas de sílica/alumina

Foram realizados testes primeiro com brancos spike, para tentar melhorar a recuperação de alguns compostos, notadamente os HCHs, Aldrin e Dieldrin. Como os compostos em questão eram mais polares do que a maioria dos demais, foi aumentada a proporção de diclorometano na mistura em relação aos testes anteriores (que tinham DCM/Hexano 30%/70%). Para este teste:

T1 foi realizado com 45 mL de DCM/Hexano 1:1.

T2, com 60mL da mesma mistura.

T3, com 75mL da mesma mistura.

T4 com 75mL de DCM/Hexano 2:1.

Os resultados se encontram a seguir:

Tabela 2.8 – Recuperação (%) dos compostos em brancos *spike*

	T1	T2	T3	T4
TCMX (PI-CG)	55,57	70,49	77,45	77,25
Aldrin	80,40	85,17	83,00	77,62
dieldrin	62,55	107,22	110,91	118,00
endrin	70,70	119,68	118,37	86,82
HCB	11,60	7,12	7,88	11,12
α -clordano	92,91	103,60	97,83	95,16
γ -clordano	87,32	92,92	88,57	87,19
Heptacloro	95,89	112,44	101,13	96,90
heptacloro				
epóxido	66,72	92,21	88,12	89,86
Mirex	118,50	121,09	113,01	112,09
op'-DDD	144,37	155,79	148,84	149,03
op'-DDE	114,77	115,55	113,14	118,36
op'-DDT	142,48	147,09	146,87	147,66
pp'-DDE	127,44	127,66	126,92	123,96
pp'-DDT	106,79	122,03	103,72	95,98
pp'-DDD	99,75	126,54	211,49	206,80
α -HCH	19,71	10,96	10,74	22,63
β -HCH	43,50	65,93	64,20	67,39
γ -HCH	37,70	40,03	32,19	33,73
δ -HCH	7,87	14,04	14,77	16,02
PCB-8	145,66	67,20	78,46	153,33
PCB-18	128,05	133,32	132,87	129,28
PCB-26	101,48	120,03	120,65	118,30
PCB-28	116,42	164,07	159,03	122,84
PCB-44	132,74	129,19	134,88	139,27
PCB-49	134,56	137,78	140,00	139,70
PCB-50	240,38	247,90	249,18	247,31
PCB-52	146,35	146,43	148,84	148,61
PCB-66	118,97	123,15	127,87	128,11
PCB-87	109,78	121,89	121,75	120,38
PCB-101	126,84	123,68	128,69	130,03
PCB-105	130,99	121,90	130,65	126,89
PCB-110	114,28	114,89	117,00	118,03
PCB-118	125,53	127,64	129,45	130,27
PCB-128	133,28	130,68	131,74	112,07
PCB-138/160	120,01	121,62	120,46	123,63
PCB-149	122,40	122,48	125,05	126,94
PCB-151	118,87	117,63	119,50	117,54
PCB-153	137,31	137,62	140,57	142,49
PCB-157	109,18	110,21	110,66	110,00
PCb-169	128,54	130,98	132,50	135,12
PCB-170	145,40	142,95	140,29	148,08
PCB-173	107,16	107,30	107,90	106,51
PCB-180	136,48	134,33	135,73	132,86
PCB-183	223,79	220,78	224,02	222,58
PCB-187	227,43	224,39	227,72	229,02
PCB-194	198,07	193,86	192,95	194,14
PCB-195	111,62	110,49	109,67	109,79
PCB-206	225,65	221,24	219,43	218,71
PCB-209	150,06	145,92	144,86	147,88

Nota-se que as recuperações vão melhorando à medida que o volume de eluente aumenta, com pouca diferença quantitativa de T3 para T4. Escolheu-se então, realizar os testes com amostras *spike*, para verificar a influência da matriz nas recuperações. Os testes com amostras foram feitos da seguinte forma:

T1 com 50mL de DCM/Hexano 1:1.

T2 com 75mL da mesma mistura.

T3 com 100mL da mesma mistura.

Os resultados estão na Tabela 2.9:

Tabela 2.9 – Recuperação (%) dos analitos em amostras *spike*

	T1	T2	T3
Aldrin	68,38	68,66	72,32
dieldrin	63,10	90,16	113,30
endrin	28,93	107,89	91,51
α -clordano	86,96	137,05	133,98
γ -clordano	75,99	84,21	87,60
Heptacloro	77,54	77,68	122,16
Heptacloro epóxido	64,39	99,47	105,13
Mirex	68,77	70,90	112,14
op'-DDD	146,43	138,43	141,06
op'-DDE	116,34	132,27	118,22
pp'-DDE	103,90	81,61	338,50
pp'-DDT	70,22	60,14	111,60
pp'-DDD	175,92	180,17	202,37
α -HCH	18,97	22,51	23,53
β -HCH	46,02	63,51	83,71
δ -HCH	6,94	14,81	19,69
γ -HCH	12,87	33,56	34,67
PCB-8	143,10	156,27	157,63
PCB-18	111,58	126,00	124,60
PCB-26	95,33	108,85	126,16
PCB-28	134,16	107,56	133,67
PCB-44	112,60	111,10	116,45
PCB-49	116,96	110,16	107,02
PCB-50	203,49	236,72	268,80
PCB-52	126,45	132,30	130,77
PCB-66	104,09	109,67	129,05
PCB-87	97,55	99,93	100,56
PCB-105	105,79	97,42	96,23
PCB-110	100,29	102,99	104,22
PCB-118	104,22	104,31	111,81
PCB-128	116,19	111,70	120,24
PCB-138/160	101,03	101,71	118,01
PCB-149	110,44	113,24	112,86
PCB-151	141,80	108,44	118,67
PCB-153	136,47	126,99	162,07
PCB-157	85,94	93,62	92,34
PCB-169	101,09	109,04	115,88
PCB-170	62,95	51,45	85,86
PCB-173	80,66	90,99	84,31
PCB-180	112,46	113,43	120,07
PCB-183	187,73	187,08	204,88
PCB-187	192,95	196,07	205,68
PCB-194	142,09	158,33	172,43
PCB-195	80,52	86,94	97,26
PCB-206	163,39	190,48	210,39
PCB-209	114,43	120,27	135,80

Com 75mL se obteve a melhor relação entre recuperação e extração

de interferentes. No caso dos 100mL, a qualidade do cromatograma foi bastante prejudicada, supostamente pela maior extração de interferentes devida à maior proporção de diclorometano, especialmente no fim do cromatograma, como se pode ver na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Comparação dos cromatogramas para diferentes volumes de eluente (de cima para baixo: T1, T2 e T3).

2.5.Detalhamento da metodologia final

A metodologia final, resultado do refinamento obtido com as cerca de 170 análises durante os testes anteriormente descritos (extração em Soxhlet X UltraTurrax®, extração da amostra úmida X liofilizada e volume e composição do eluente na coluna de purificação) resultou em:

Aproximadamente 5g de amostra úmida já adicionados do padrão

interno (DBOFB/PCB103) são misturados a Na_2SO_4 anidro em quantidade suficiente para que toda água presente seja absorvida.

Extração em UltraTurrax®: três séries de três minutos cada, com 40 mL de n-hexano/diclorometano 1:1.

Rotoevaporação do extrato até 1 mL e purificação em coluna de adsorção com 16g de alumina sobre 8g de sílica, ambas 5% desativadas. Em seguida, eluição com 75mL de n-hexano/diclorometano 1:1.

Nova rotoevaporação até 900 μL e adição de 100 μL de padrão interno cromatográfico (TCMX) e injeção em cromatógrafo de fase gasosa com detector de captura de elétrons (GC-ECD).

Figura 2.7 – Fluxograma da metodologia final adotada no presente trabalho

2.6. Controle de qualidade

O controle de qualidade adotado para o seguinte trabalho obedeceu aos seguintes critérios, estabelecidos por Sericano (1998):

- Recuperação entre 40 e 120% dos padrões internos em todas as amostras analisadas,
- No branco, pode haver no máximo dois compostos com concentração maior que três vezes o limite de detecção do método,
- O branco *spike* deve conter pelo menos 80% dos analitos com recuperação entre 40 e 130%,
- A amostra *spike* deve conter pelo menos 80% dos analitos com recuperação entre 40 e 130%, sendo que neste cálculo entram apenas os compostos originalmente presentes na amostra em quantidade igual ou superior à adicionada.

Em todas as amostras utilizadas neste trabalho, a recuperação do padrão interno esteve dentro do intervalo exigido.

Em nenhum branco utilizado neste trabalho houve mais de dois compostos com concentração maior que três vezes o limite de detecção do método.

Então, após a definição da metodologia, atingiram-se os resultados para recuperação dos compostos nos brancos e amostras *spike* descritos na Tabela 2.10:

Tabela 2.10 – Recuperação (em %) dos compostos após a definição da metodologia

Composto	Branco	Amostra
Aldrin	43,81	45,52
Dieldrin	72,18	49,49
Endrin	77,20	57,64
α -clordano	61,94	43,03
γ -clordano	53,80	42,96
heptacloro	49,22	55,14
heptacloro epóxido	56,07	43,92
op'-DDD	96,68	95,00
op'-DDE	73,02	63,22
op'-DDT	91,84	66,98
pp'-DDE	70,03	69,71
pp'-DDT	58,11	53,60
pp'-DDD	54,73	65,63
HCB	95,46	75,01
Mirex	66,29	59,61
α -HCH	36,93	40,98
β -HCH	53,42	68,73
δ -HCH	75,76	124,45
γ -HCH	83,12	84,34
PCB-8	72,45	119,36
PCB-18	57,97	79,27
PCB-26	56,43	73,63
PCB-28	81,33	82,31
PCB-44	69,71	61,93
PCB-49	71,73	73,15
PCB-50	123,01	104,32
PCB-52	79,29	71,39
PCB-66	65,77	57,08
PCB-87	66,34	68,82
PCB-101	65,38	65,61
PCB-105	67,53	67,60
PCB-110	63,85	66,75
PCB-118	67,88	67,88
PCB-128	81,85	67,53
PCB-138/160	71,53	61,24
PCB-149	70,15	71,53
PCB-151	69,73	77,90
PCB-153	79,15	86,47
PCB-157	65,83	56,22
PCb-169	74,09	63,16
PCB-173	64,47	51,29
PCB-180	78,85	64,68
PCB-183	127,28	119,67
PCB-187	128,67	122,07
PCB-194	114,13	90,33
PCB-195	65,94	52,72
PCB-206	128,74	108,61
PCB-209	82,57	80,99

Os resultados para a recuperação dos *spikes* com a metodologia definitiva mostram apenas um dos compostos, o α -HCH, fora da faixa de aceitação e apenas no branco. Na amostra, todos os compostos foram recuperados nas porcentagens previstas. Como são exigidos no mínimo 80% dentro do intervalo, os critérios de controle de qualidade adotados foram satisfeitos.

2.7.Limite de detecção

O limite de detecção é definido como a concentração que pode ser determinada por ser estatisticamente diferente do branco e pode ser medida com 99% de confiança. Uma das maneiras de se calcular o limite de detecção é através da quantificação de uma pequena quantidade de analitos colocadas em uma matriz que não contenha os compostos em estudo ou que estejam em concentrações muito baixas. Como esse não é o caso do presente estudo, em que os animais representativos não se encontram em tais condições, o limite pode ser conseguido através dos brancos. O cálculo para a determinação do limite de detecção é três vezes o desvio padrão dessa análise em sete replicatas (Wade & Cantillo, 1994).

Limite de Detecção (LD) = 3 x Desvio padrão do branco em sete replicatas

Quando não foi possível quantificar um determinado composto, adotou-se o LDM daquele com a saída cromatográfica mais próxima e pertencente ao mesmo grupo químico. Os resultados encontram-se na Tabela 2.11:

Tabela 2.11 – Limites de detecção do método (LDMs)

Composto	LDM (ng/g)	Composto	LDM (ng/g)
aldrin	0,40	PCB 8	1,00
dieldrin	0,29	PCB 18	1,85
endrin	0,11	PCB 26	0,45
		PCB 28	0,45
		PCB 44	1,29
α -clordano	0,29	PCB 49	2,38
γ -clordano	0,17	PCB 50	3,34
heptacloro	1,36	PCB 52	0,53
heptacloro epóxido	0,21	PCB 66	0,75
		PCB 87	0,28
		PCB 101	0,62
op'-DDD	0,06	PCB 105	0,06
op'-DDE	0,40	PCB 110	0,32
op'-DDT	0,06	PCB 118	0,36
pp'-DDD	0,06	PCB 128	1,49
pp'-DDE	1,69	PCB 138/160	1,21
pp'-DDT	0,54	PCB 149	0,28
		PCB 151	0,14
		PCB 153	2,60
		PCB 157	0,49
HCB	0,28	PCB 169	17,19
		PCB 170	7,29
		PCB 173	0,41
mirex	0,91	PCB 180	1,39
		PCB 183	1,43
		PCB 187	1,76
α -HCH	0,29	PCB 194	0,21
β -HCH	0,66	PCB 195	0,11
δ -HCH	0,66	PCB 206	256,00
γ -HCH	0,68	PCB 209	1,32

Houve problemas com alguns compostos, notadamente o PCB 206, que parece estar representando uma contaminação sistemática. O alto teor deste composto e de outros como os PCB 209 e 170 em alguns casos poderia também representar outra classe de compostos cuja diferenciação não pode ser feita por GC-ECD, mas requer outro método. Análises preliminares ainda não publicadas feitas no LabQom sugerem que alguns ftalatos (que requerem análise por GC-MS) poderiam estar causando tal confusão, por coeluírem com estes PCBs. Estes casos serão, portanto, deixados de fora das discussões até

que haja maiores esclarecimentos a respeito. Além disso, não foi possível identificar com clareza o PCB-169 nas amostras, por haver um interferente muito próximo a seu pico (comparando-se com as injeções de padrões puros) sem a resolução suficiente para separá-lo do pico desejado, por isso ele também será desconsiderado.

2.8. Validação da metodologia

Mesmo após todos os testes para chegar à metodologia final, em algumas amostras não se pôde dispensar o tratamento ácido, pois mesmo após a etapa de *clean-up* em colunas de adsorção de sílica e alumina, sobrou gordura nas amostras, fato evidenciado por grandes irregularidades nos cromatogramas e também pela formação de fase sólida depois de ir ao freezer (-23°C). Essas amostras estão marcadas com T ao final de seus nomes e deve ser destacado que os compostos Dieldrin, Endrin e Heptacloro epóxido são destruídos durante o tratamento ácido e, portanto, têm suas análises inviabilizadas (Yogui, 2002).

A injeção de amostras ainda engorduradas causou grandes problemas ao andamento do trabalho, pois os cromatogramas das amostras seguintes saíam com os tempos de retenção aleatoriamente deslocados. Mesmo com a injeção de *spikes*, não era possível fazer a identificação e conseqüentemente a quantificação, porque mesmo no intervalo entre a injeção da amostra que se desejava analisar e a injeção do *spike*, havia esses mesmos deslocamentos, não sendo possível associar os picos cromatográficos e então corrigir os tempos de retenção para que fosse feita a

identificação correta dos compostos. Por isso, tentou-se mais de uma vez tirar uma parte da coluna cromatográfica próxima ao injetor, que poderia ter sido impregnada pela gordura das amostras, mas não houve sucesso e os picos continuavam a mudar de posição. O detector foi limpo, sem melhoria nos resultados. A coluna foi então trocada e o problema persistiu. Somente após o cromatógrafo ficar muito tempo (cerca de duas semanas) realizando corridas com solvente (n-hexano) puro, os tempos de retenção pararam de se mover significativamente e foi possível reinjetar padrões para identificar os novos tempos de retenção e então fazer as corretas quantificações.

Para que se possa atribuir confiabilidade aos resultados derivados de qualquer metodologia analítica, é imprescindível que haja a validação do método. Para tal, são empregados materiais de referência certificados. Para a validação da metodologia desenvolvida no presente trabalho foi usado o SRM 1945 (Standard Reference Material 1945 – Organics in Whale Blubber), que é composto de um homogenizado de gordura subcutânea (“blubber”) de uma baleia piloto (fêmea adulta) que sofreu um encalhe em Cape Cod, Massachussets (EUA) em setembro de 1991. O SRM usado no presente trabalho foi obtido do NIST (National Institute of Standards and Technology) dos Estados Unidos.

2.8.1. Resultados das análises para validação

A metodologia utilizada para as análises do SRM 1945 foi aquela descrita em 2.5 . Os resultados estão na Tabela 2.12, em ng/g de peso úmido:

Tabela 2.12 – Resultados das análises do material de referência SRM 1945

Compostos	Método			Certificado		Validação				
	I	II	Média	IC (95%)	σ	Ic _{sup} +35%	Ic _{inf} -35%	I	II	média
α -HCH	13,42	16,13	14,78	16,20	3,40	25,27	7,13	SIM	SIM	SIM
HCB	40,30	32,57	36,44	32,90	1,70	46,12	19,69	SIM	SIM	SIM
β -HCH*	4,77	8,06	6,42	8,00	1,40	12,20	3,80	SIM	SIM	SIM
γ -HCH	3,89	4,73	4,31	3,30	0,81	5,27	1,34	SIM	SIM	SIM
PCB-18	6,01	6,45	6,23	4,48	0,88	6,93	2,03	SIM	SIM	SIM
PCB-28*	14,56	18,06	16,31	14,10	1,40	20,44	7,77	SIM	SIM	SIM
PCB-52	50,35	40,84	45,59	43,60	2,50	61,36	25,84	SIM	SIM	SIM
PCB-49	26,45	20,15	23,30	20,80	2,80	30,88	10,72	SIM	SIM	SIM
PCB-44	16,47	13,28	14,87	12,20	1,40	17,87	6,53	SIM	SIM	SIM
heptacloro epóxido	8,98	9,82	9,40	10,80	1,30	15,88	5,72	SIM	SIM	SIM
PCB-66	15,57	16,74	16,16	23,60	1,60	33,46	13,74	SIM	SIM	SIM
op'-DDE	14,82	16,14	15,48	12,28	0,87	17,45	7,11	SIM	SIM	SIM
α -clordano	41,03	39,94	40,49	46,90	2,80	66,12	27,69	SIM	SIM	SIM
dieldrin*	27,92	33,88	30,90	37,50	3,90	54,53	20,48	SIM	SIM	SIM
PCB-87	19,42	23,91	21,66	16,70	1,40	23,95	9,46	SIM	SIM	SIM
pp'-DDE	627,14	606,35	616,74	445,00	37,00	637,75	252,25	SIM	SIM	SIM
op'-DDD	23,91	13,46	18,69	18,10	2,80	27,24	8,97	SIM	SIM	SIM
PCB-151	33,95	38,14	36,04	28,70	5,20	43,95	13,46	SIM	SIM	SIM
PCB-149	75,83	72,96	74,40	106,60	8,40	152,31	60,89	SIM	SIM	SIM
PCB-118	79,16	70,30	74,73	74,60	5,10	105,81	43,39	SIM	SIM	SIM
pp'-DDD	133,73	152,31	143,02	133,00	10,00	189,55	76,45	SIM	SIM	SIM
op'-DDT	67,56	76,39	71,97	106,00	14,00	157,10	54,90	SIM	SIM	SIM
PCB-153	271,89	258,15	265,02	213,00	19,00	306,55	119,45	SIM	SIM	SIM
pp'-DDT	165,94	183,43	174,69	245,00	15,00	345,75	144,25	SIM	SIM	SIM
PCB-138/160	78,21	111,13	94,67	131,50	7,40	184,93	78,08	SIM	SIM	SIM
PCB-187	121,59	99,73	110,66	105,10	9,10	150,99	59,22	SIM	SIM	SIM
PCB-183	35,53	39,70	37,62	36,60	4,10	53,51	19,69	SIM	SIM	SIM
PCB-180	152,70	134,32	143,51	106,70	5,30	149,35	64,06	NÃO	SIM	SIM
Mirex	35,13	30,98	33,05	28,90	2,80	41,82	15,99	SIM	SIM	SIM
PCB-195	24,17	30,16	27,16	17,70	4,30	28,20	7,21	SIM	NÃO	SIM
PCB-194	50,89	43,59	47,24	39,60	2,50	55,96	23,24	SIM	SIM	SIM
PCB-206	41,51	34,40	37,96	31,10	2,70	44,69	17,52	SIM	SIM	SIM
PCB-209	14,08	11,74	12,91	10,60	1,10	15,41	5,79	SIM	SIM	SIM

*Compostos analisados no SRM 1945, porém não certificados

A média dos resultados não mostra nenhum dos compostos fora do intervalo de aceitação. Apenas dois (PCB-180 e PCB-195) tiveram apenas um

dos resultados rejeitado, mas não a média, o que comprova que o desenvolvimento da metodologia a tornou bastante adequada para as análises pretendidas no presente trabalho.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.Ocorrência intra-específica

3.1.1.Pingüim de Adélia (*Pygoscelis adeliae*)

Foram analisadas 3 amostras de *P. adeliae*, todas coletadas no verão de 2005-06 (Operantar XXIV), duas das quais sofreram tratamento ácido (por isso os dados são apresentados como n=3/2). Os resultados obtidos para os pesticidas organoclorados estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Concentração de pesticidas organoclorados em *P. adeliae*, em ng/g de peso úmido.

	média	σ	máximo	mínimo
aldrin	0,70	0,89	1,33	0,06
dieldrin	0,32	N/D	0,32	0,32
endrin	0,42	0,21	0,57	0,28
Σ	1,44	0,96	1,92	0,06
α -clordano	0,19	0,10	0,26	0,12
γ -clordano	0,16	0,09	0,24	0,07
heptaclo	1,63	2,00	3,04	0,21
heptaclo epóxido	0,57	0,41	1,05	0,33
Σ	2,54	1,73	3,87	0,52
op'-DDD	0,62	N/D	0,62	0,62
op'-DDE	0,81	0,55	1,20	0,42
op'-DDT	0,22	0,17	0,39	0,05
pp'-DDD	0,17	0,11	0,29	0,10
pp'-DDE	4,02	2,41	6,66	1,92
pp'-DDT	0,46	0,38	0,73	0,19
Σ	6,29	3,43	8,93	2,07
HCB	22,13	10,42	33,45	12,93
mirex	3,14	2,55	6,07	1,49
α -HCH	0,25	N/D	0,25	0,25
β -HCH	0,47	0,47	0,80	0,13
δ -HCH	0,42	N/D	0,42	0,42
γ -HCH	0,19	0,09	0,29	0,12
Σ	1,32	0,90	1,76	0,14

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Dentre os pesticidas organoclorados, o composto predominante foi o HCB, que superou largamente os demais, inclusive nas somatórias dos grupos. Corsolini (2006) coletou ovos da mesma espécie em 1995/1996, com o mesmo método (apenas ovos gorados), mas em um ponto bastante distante da Ilha Rei Jorge, a colônia de Edmonson Point (74°21' S, 165°08' E). Em seu trabalho, foi encontrado valor médio (n=6) de HCB de 18,7 ng/g de peso

úmido, ligeiramente inferior ao encontrado no presente trabalho. Essa mesma tendência foi mantida com os HCHs ($\Sigma=0,59\text{ng/g}$) e Clordanas ($\Sigma=1,83\text{ng/g}$), mas não com o grupo dos DDTs ($\Sigma=23\text{ ng/g}$), com valor bastante superior ao encontrado no presente trabalho para esta espécie, mas próximo aos valores encontrados para as outras duas dentro do gênero *Pygoscelis*. Os valores obtidos com as relações entre os compostos também diferiram: a razão entre a forma γ e α do HCH no presente trabalho foi de 0,74 enquanto Corsolini (2006) encontrou uma razão igual a 10. Isso indica os valores mais recentes proporcionalmente menores da forma γ , a qual tem atividade inseticida. Isso poderia ocorrer pelo aporte proporcionalmente menor de Lindano (que tem a forma γ purificada) em relação ao produto técnico (composto de todos os isômeros, mas sem predominância da forma γ). A outra razão utilizada no trabalho citado foi pp'-DDT/pp'-DDE, encontrando-se o valor de 0,04 enquanto no presente trabalho o resultado foi de 0,11. Os valores são similares e demonstram a predominância do pp'-DDE dentro da família dos DDTs.

Os resultados obtidos para os PCBs se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Concentração de PCBs em *P. adeliae*, em ng/g de peso úmido.

	média	σ	máximo	mínimo
PCB 8	0,17	N/D	0,17	0,17
PCB 18	3,52	N/D	3,52	3,52
PCB 26	0,43	0,50	1,00	0,10
PCB 28	5,36	7,18	10,43	0,28
PCB 44	0,25	N/D	0,25	0,25
PCB 49	0,80	N/D	0,80	0,80
PCB 50	1,13	N/D	1,13	1,13
PCB 52	0,89	1,24	2,33	0,10
PCB 66	0,26	0,13	0,38	0,12
PCB 87	0,25	0,25	0,43	0,08
PCB 101	0,66	0,75	1,52	0,22
PCB 105	0,36	0,24	0,59	0,12
PCB 110	0,15	0,12	0,24	0,06
PCB 118	0,55	0,31	0,78	0,20
PCB 128	N/D	N/D	0,00	0,00
PCB 138/160	0,44	0,12	0,52	0,35
PCB 149	1,19	0,80	1,84	0,30
PCB 151	1,88	1,88	3,21	0,55
PCB 153	1,05	0,77	1,59	0,51
PCB 157	0,08	N/D	0,08	0,08
PCB 173	0,17	0,12	0,26	0,09
PCB 180	0,96	0,12	1,05	0,88
PCB 183	0,64	N/D	0,64	0,64
PCB 187	1,21	0,76	2,04	0,53
PCB 194	0,08	0,00	0,08	0,08
PCB 195	0,17	N/D	0,17	0,17
Σ	22,68	15,43	32,07	2,53

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Os PCBs se mostraram em valores similares ao HCB e superiores aos demais pesticidas organoclorados e predominaram os congêneres 28, 18 e 151. Tendo-se novamente Corsolini (2006) para comparação, se vê que o valor obtido para os PCBs totais é similar ($\Sigma=24,9\text{ng/g}$), porém o perfil dos congêneres é bastante diferente, predominando 153, 99 e 138. Deve se ressaltar a possibilidade de ter havido no presente uma superestimativa dos teores do PCB 28, já que segundo Schulz (1989) este congênere pode coeluir

com o 31, o que requereria diferenciação por outro método, como CG-MS (cromatografia em fase gasosa com detector de espectrometria de massa). De qualquer modo, o fator de resposta dos dois congêneres é parecido e conseqüentemente não há super ou subestimativa dos teores de PCBs totais nas amostras. Ainda segundo Schulz (1989), os teores dos dois congêneres nos produtos comerciais (Aroclor 1254) também é similar.

A razão entre Σ DDTs/ Σ PCBs em Corsolini (2006) foi de 0,92 enquanto no presente trabalho foi de 0,27 , o que evidenciaria influência dos aportes de origem industrial proporcionalmente maiores do que dos de origem agrícola.

3.1.2. Pingüim antártico (*Pygoscelis antarctica*)

A espécie *P. antarctica* foi a única que contou com análises em duas temporadas: verão de 2004-05 (Operantar XXIII) e 2005-06 (Operantar XXIV), por isso será possível fazer algumas considerações a respeito da variação temporal encontrada (item 3.1.2.1). Também foi a espécie com o maior número de análises realizadas: 16 com amostras da Operantar XXIV, das quais 4 sofreram tratamento ácido e 10 com amostras da Operantar XXIII, das quais nenhuma sofreu tratamento ácido (por isso os dados são apresentados respectivamente como n=10/0, n=16/4 e para os totais n=26/4). Os resultados encontrados para pesticidas organoclorados no total das amostras estão na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentração de pesticidas organoclorados no total de amostras de *P. antarctica* em ng/g de peso úmido.

	média	σ	máximo	mínimo
aldrin	1,30	2,53	10,91	0,05
dieldrin	1,64	2,02	9,84	0,16
endrin	2,35	3,39	15,13	0,03
Σ	5,28	7,15	35,89	0,33
α -clordano	0,36	0,38	1,75	0,03
γ -clordano	0,44	0,54	2,65	0,05
heptacloro	0,44	0,18	0,77	0,15
heptacloro epóxido	1,14	0,84	3,53	0,06
Σ	2,37	1,58	7,57	0,32
op'-DDD	1,03	2,36	10,50	0,01
op'-DDE	1,19	1,07	4,75	0,12
op'-DDT	0,79	0,88	3,73	0,04
pp'-DDD	0,29	0,48	1,99	0,04
pp'-DDE	11,65	9,49	29,97	1,86
pp'-DDT	0,88	0,67	2,83	0,11
Σ	15,82	11,62	38,03	2,67
HCB	18,91	9,45	39,17	5,00
mirex	2,98	1,46	6,37	0,89
α -HCH	0,36	0,23	0,74	0,08
β -HCH	0,82	0,71	2,23	0,17
δ -HCH	0,35	0,24	0,99	0,15
γ -HCH	0,76	1,22	4,78	0,09
Σ	2,28	1,50	6,19	N/D

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Novamente o composto predominante dentre os pesticidas organoclorados foi o HCB, seguido pelo grupo dos DDTs, dentro do qual predomina o pp'-DDE, que é o metabólito do DDT por via oxidativa. Lukowski (1983) encontrou valores para pp'-DDE em ovos (n=20) de *P. antarctica* coletados em Outubro de 1978, também amostrados na Ilha Rei Jorge; de 57ng/g, em peso úmido. O valor encontrado no presente trabalho representa,

portanto, 20,5% daquele encontrado por Lukowski (1983) para o composto em questão, uma queda de quase cinco vezes.

Os resultados obtidos para os PCBs se encontram na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Concentração de PCBs no total de amostras de *P. antarctica*, em ng/g de peso úmido.

	média	σ	máximo	mínimo
PCB 8	1,42	1,52	5,19	0,37
PCB 18	1,48	1,24	4,47	0,28
PCB 26	0,94	0,75	2,27	0,15
PCB 28	3,86	7,68	34,26	0,23
PCB 44	1,46	1,92	8,41	0,30
PCB 49	1,49	1,78	7,64	0,45
PCB 50	1,04	0,64	2,15	0,62
PCB 52	1,78	1,71	6,87	0,11
PCB 66	1,54	2,06	10,39	0,16
PCB 87	1,00	1,66	8,57	0,03
PCB 101	0,72	0,54	2,40	0,11
PCB 105	0,36	0,24	1,03	0,10
PCB 110	0,80	1,06	3,59	0,06
PCB 118	0,89	0,85	4,66	0,18
PCB 128	0,48	0,30	0,98	0,19
PCB 138/160	0,56	0,39	1,60	0,27
PCB 149	0,80	0,55	2,05	0,03
PCB 151	0,95	0,85	2,53	0,06
PCB 153	1,26	0,71	2,86	0,50
PCB 157	0,44	0,49	1,45	0,06
PCB 173	0,56	0,67	2,09	0,13
PCB 180	1,61	3,84	13,74	0,22
PCB 183	0,66	0,32	1,11	0,32
PCB 187	1,07	0,29	1,70	0,66
PCB 194	0,73	1,02	2,86	0,03
PCB 195	0,38	0,40	1,77	0,03
Σ	28,26	17,25	78,68	3,11

Os congêneres predominantes no espaço amostral analisado acima foram os PCBs 28, 52 e 180. Em Lukowski (1983), não há análise dos PCBs, não sendo possível tecer comparações. Mais uma vez, a razão entre $\Sigma\text{DDTs}/\Sigma\text{PCBs}$ ficou menor do que 1 (0,56), sugerindo uma maior influência de aportes de origem industrial do que de origem agrícola para a espécie em

questão. Este dado também reflete a proibição anterior dos DDTs em relação aos PCBs.

3.1.2.1. Variação bianual em *P. antarctica*

Tendo sido coletadas e analisadas amostras de *P. antarctica* em duas temporadas, é possível comparar os dados obtidos nesses dois períodos. Os resultados separados das análises para pesticidas organoclorados estão na Tabela 3.5:

Tabela 3.5 – Concentração de pesticidas organoclorados em *P. antarctica*, separados por temporada. Teores em ng/g de peso úmido.

	Operantar XXIII				Operantar XXIV			
	média	σ	máximo	mínimo	média	σ	máximo	mínimo
aldrin	3,49	4,99	10,91	0,42	0,67	0,87	3,33	0,05
dieldrin	2,64	2,60	9,84	0,78	0,86	0,95	3,63	0,16
endrin	4,88	4,03	15,13	2,18	0,66	1,29	5,22	0,03
Σ	11,01	9,76	35,89	3,23	2,20	2,81	12,17	0,33
α -clordano	0,81	0,65	1,75	0,31	0,24	0,18	0,54	0,03
γ -clordano	0,75	0,77	2,65	0,17	0,24	0,18	0,61	0,05
heptacloro	N/D	N/D	0,00	0,00	0,44	0,18	0,77	0,15
hep. epóxido	1,50	1,02	3,53	0,31	0,90	0,62	2,12	0,06
Σ	3,06	2,14	7,57	1,18	1,82	1,02	3,55	0,32
op'-DDD	3,32	4,14	10,50	0,46	0,26	0,36	1,44	0,01
op'-DDE	2,10	1,14	4,75	0,78	0,68	0,60	2,48	0,12
op'-DDT	1,46	1,00	3,73	0,67	0,31	0,27	1,02	0,04
pp'-DDD	N/D	N/D	0,00	0,00	0,29	0,48	1,99	0,04
pp'-DDE	21,05	8,54	29,97	6,13	5,77	3,27	16,05	1,86
pp'-DDT	1,53	0,59	2,83	0,81	0,48	0,29	1,06	0,11
Σ	29,47	8,61	38,03	10,52	7,78	4,32	22,08	2,67
HCB	27,57	5,73	39,17	16,83	13,51	6,93	34,01	5,00
mirex	4,14	1,40	6,37	1,28	2,16	0,83	4,44	0,89
α -HCH	N/D	N/D	0,00	0,00	0,36	0,23	0,74	0,08
β -HCH	0,73	N/D	0,73	0,73	0,83	0,74	2,23	0,17
δ -HCH	N/D	N/D	0,00	0,00	0,35	0,24	0,99	0,15
γ -HCH	1,42	N/D	1,42	1,42	0,71	1,25	4,78	0,09
Σ	2,15	0,48	1,42	0,00	2,24	1,68	6,19	0,14

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Os dados foram estatisticamente tratados com o método Kruskal-Wallis ANOVA, com $\alpha=0,05$. Todas as análises estatísticas citadas durante o trabalho seguiram este mesmo modelo.

Os resultados dos testes estatísticos (feitos com os valores totais de cada grupo) mostraram que os valores de Σ (Aldrin, Dieldrin e Endrin), Σ DDTs,

HCB, Mirex e Σ HCHs são estatisticamente diferentes nas duas temporadas. Em todos esses casos supracitados, exceto para Σ HCHs, o resultado na Operantar XXIV foi menor do que na Operantar XXIII. A amostragem nos dois casos foi feita com o mesmo método, porém em locais diferentes. Enquanto 100% das amostras de *P. antarctica* da Operantar XXIII analisadas no presente trabalho foram coletadas em Chabrier Rock, nas amostras da Operantar XXIV há algumas coletadas em Shag Island (vizinha a Chabrier Rock) e também em Telephon Point, que fica a cerca de 11Km de Chabrier Rock. A diferença encontrada poderia ser devida a se tratarem de populações diferentes nidificando em colônias diferentes. Tal hipótese só poderia ser testada com um maior número de análises e o refinamento do tratamento estatístico separando as amostras de cada uma das colônias. Como referência, em Braune et al. (2002), já se demonstrou que pode haver variação estatisticamente significativa dentro da mesma espécie para ovos de diversas aves coletados nas mesmas condições (método, época do ano), mas em colônias diferentes. Nesse trabalho, são levantadas algumas hipóteses a respeito da variação espacial dos teores intraespecíficos, como a dieta, a mudança nas taxas de deposição de organoclorados e também a mudança nos padrões de distribuição das aves no inverno e verão.

Os resultados para os PCBs estão na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Concentração de PCBs em *P. antarctica* , separados por temporada. Teores em ng/g de peso úmido.

	Operantar XXIII				Operantar XXIV			
	média	σ	máximo	mínimo	média	σ	máximo	mínimo
PCB 8	2,22	N/D	2,22	2,22	1,32	1,59	5,19	0,37
PCB 18	4,00	0,67	4,47	3,53	1,03	0,54	1,98	0,28
PCB 26	0,95	0,53	1,73	0,56	0,94	0,83	2,27	0,15
PCB 28	7,30	11,44	34,26	0,48	1,56	1,67	5,82	0,23
PCB 44	5,45	4,19	8,41	2,49	0,92	0,63	2,08	0,30
PCB 49	5,07	3,64	7,64	2,50	0,94	0,35	1,61	0,45
PCB 50	N/D	N/D	0,00	0,00	1,04	0,64	2,15	0,62
PCB 52	2,68	2,09	6,87	0,68	1,32	1,33	4,90	0,11
PCB 66	2,85	3,46	10,39	0,89	0,97	0,52	2,12	0,16
PCB 87	1,82	2,59	8,57	0,32	0,53	0,41	1,77	0,03
PCB 101	0,90	0,21	1,04	0,75	0,69	0,57	2,40	0,11
PCB 105	0,17	N/D	0,17	0,17	0,37	0,24	1,03	0,10
PCB 110	1,67	1,41	3,59	0,34	0,37	0,45	1,72	0,06
PCB 118	1,29	1,23	4,66	0,51	0,64	0,34	1,21	0,18
PCB 128	N/D	N/D	0,00	0,00	0,48	0,30	0,98	0,19
PCB 138/160	N/D	N/D	0,00	0,00	0,56	0,39	1,60	0,27
PCB 149	0,81	0,53	1,42	0,30	0,79	0,58	2,05	0,03
PCB 151	0,99	0,92	2,53	0,31	0,93	0,83	2,45	0,06
PCB 153	2,86	N/D	2,86	2,86	1,08	0,46	2,07	0,50
PCB 157	1,06	N/D	1,06	1,06	0,36	0,46	1,45	0,06
PCB 173	0,63	0,26	0,81	0,44	0,54	0,78	2,09	0,13
PCB 180	1,58	N/D	1,58	1,58	1,61	4,03	13,74	0,22
PCB 183	N/D	N/D	0,00	0,00	0,66	0,32	1,11	0,32
PCB 187	N/D	N/D	0,00	0,00	1,07	0,29	1,70	0,66
PCB 194	2,22	0,65	2,69	1,76	0,46	0,83	2,86	0,03
PCB 195	0,22	0,10	0,39	0,13	0,47	0,48	1,77	0,03
Σ	46,76	26,50	78,68	3,11	21,66	8,50	33,94	5,18

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

O mesmo teste repetido para os PCBs mostrou não haver diferença estatística entre as duas temporadas para os compostos em questão. Levantando a mesma hipótese anteriormente citada para os pesticidas organoclorados (de parte das amostras analisadas da Operantar XXIV serem parte de diferentes populações), não haveria diferença estatisticamente significativa na exposição dos animais aos PCBs, o que em outras palavras,

poderia significar que, *grosso modo*, a exposição aos poluentes de origem agrícola seria mais heterogênea do que aos de origem industrial. Porém, deve-se ressaltar mais uma vez que esta é uma hipótese que ainda tem de ser rigorosamente verificada com mais dados de campo.

3.1.3. Pingüim papua (*Pygoscelis papua*)

Foram analisadas 9 amostras de *P. papua*, todas coletadas no verão de 2005-06 (Operantar XXIV), das quais três sofreram tratamento ácido (por isso os dados são apresentados como n=9/3). Os resultados para as concentrações de pesticidas organoclorados estão na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Concentrações de pesticidas organoclorados em *P. papua*. Os teores se encontram em ng/g de peso úmido:

	média	σ	máximo	mínimo
aldrin	0,39	0,36	1,09	0,06
dieldrin	0,56	0,15	0,74	0,40
endrin	0,35	0,17	0,53	0,09
Σ	1,30	0,48	1,86	0,38
α -clordano	0,25	0,10	0,44	0,18
γ -clordano	0,20	0,15	0,45	0,03
heptacoloro	1,62	2,61	6,29	0,32
heptacoloro epóxido	0,94	0,62	1,91	0,29
Σ	3,00	2,23	7,57	0,47
op'-DDD	0,15	0,13	0,32	0,01
op'-DDE	0,62	0,29	1,09	0,36
op'-DDT	0,24	0,29	0,96	0,04
pp'-DDD	0,20	0,23	0,67	0,01
pp'-DDE	4,00	1,58	7,55	2,16
pp'-DDT	0,25	0,17	0,65	0,13
Σ	5,47	2,00	9,95	3,10
HCB	16,20	1,53	19,32	14,24
mirex	1,87	0,73	2,93	0,67
α -HCH	0,33	0,29	0,68	0,06
β -HCH	0,85	0,81	2,20	0,22
δ -HCH	0,88	0,48	1,43	0,28
γ -HCH	0,36	0,39	1,13	0,10
Σ	2,41	1,38	4,27	0,13

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Como nas outras duas espécies analisadas, o composto predominante entre os pesticidas organoclorados foi o HCB. Lukowski (1983) encontrou valores para pp'-DDE em ovos (n=20) de *P. papua* coletados em Outubro de 1978, também amostrados na Ilha Rei Jorge; de 33 ng/g, em peso úmido. O valor no presente trabalho representa, portanto, 12,1% daquele

encontrado por Lukowski (1983), uma queda de aproximadamente 8 vezes no teor do composto em questão.

Os resultados para os PCBs se encontram na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Concentrações de PCBs em *P. papua*. Os teores se encontram em ng/g de peso úmido:

	média	σ	máximo	mínimo
PCB 8	0,48	0,30	0,73	0,14
PCB 18	3,33	3,92	10,24	0,18
PCB 26	0,92	0,88	2,60	0,12
PCB 28	4,18	6,67	18,81	0,32
PCB 44	0,76	0,47	1,48	0,16
PCB 49	0,92	0,34	1,34	0,53
PCB 50	0,47	0,11	0,54	0,39
PCB 52	1,18	1,39	4,12	0,11
PCB 66	0,83	0,75	2,21	0,14
PCB 87	0,53	0,52	1,59	0,10
PCB 101	0,68	0,46	1,40	0,12
PCB 105	0,26	0,12	0,45	0,10
PCB 110	0,21	0,10	0,38	0,10
PCB 118	0,87	0,64	1,85	0,11
PCB 128	0,59	0,37	0,86	0,33
PCB 138/160	0,43	0,22	0,82	0,17
PCB 149	0,89	0,45	1,43	0,11
PCB 151	1,00	0,80	2,59	0,36
PCB 153	0,72	0,26	1,15	0,42
PCB 157	0,39	0,27	0,67	0,07
PCB 173	0,25	0,33	1,03	0,04
PCB 180	0,45	0,27	0,83	0,18
PCB 183	0,52	0,30	1,05	0,35
PCB 187	0,97	0,39	1,60	0,50
PCB 194	0,24	0,44	1,14	0,04
PCB 195	0,38	0,59	1,44	0,04
Σ	22,45	13,13	41,93	4,58

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Como referência para comparação, em Luke et al. (1989) a análise de PCBs em ovos de *P. papua* coletados em 1978 obteve um resultado inferior ao limite de detecção do método utilizado, que era de 0,2µg/g de peso úmido,

ou seja, 200ng/g, valor demasiado elevado em relação aos obtidos no presente trabalho e que não permite conclusões a respeito da evolução dos teores para a espécie em questão. Em nenhum dos trabalhos usados como referência neste trabalho houve, em ovos, teores superiores a este limite de detecção adotado em Luke et al. (1989), apenas em outros tecidos com maior composição lipídica. Nesta espécie, predominaram os congêneres 28, 18 e 52.

A razão entre $\Sigma\text{DDTs}/\Sigma\text{PCBs}$ no presente trabalho foi de 0,24, bastante semelhante à encontrada para *P. adeliae* (que foi de 0,27) e que evidenciaria influência de aportes de origem industrial proporcionalmente maiores do que dos de origem agrícola.

3.1.4. Krill antártico (*Euphausia superba*)

Foram analisadas 4 amostras (cada uma composta por um *pool* de indivíduos suficientes para conseguir a massa requerida pelo método) de *Euphausia superba*, todas coletadas no verão de 2004-05 (Operantar XXIII) e nenhuma delas sofreu tratamento ácido (por isso os dados são apresentados como n=4/0). Os resultados para as concentrações de pesticidas organoclorados estão na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Concentrações de pesticidas organoclorados em *E. superba* em ng/g de peso úmido:

	média	σ	máximo	mínimo
aldrin	0,10	N/D	0,10	0,10
dieldrin	N/D	N/D	N/D	N/D
endrin	0,44	N/D	0,44	0,44
Σ	0,54	0,21	0,44	N/D
α -clordano	N/D	N/D	0,00	0,00
γ -clordano	0,08	N/D	0,08	0,08
heptacloro	N/D	N/D	N/D	N/D
heptacloro epóxido	0,05	N/D	0,05	0,05
Σ	0,13	0,06	0,13	N/D
op'-DDD	0,13	0,12	0,26	0,02
op'-DDE	0,10	N/D	0,10	0,10
op'-DDT	0,09	0,10	0,20	0,03
pp'-DDD	0,10	0,11	0,23	0,02
pp'-DDE	N/D	N/D	N/D	N/D
pp'-DDT	N/D	N/D	N/D	N/D
Σ	0,41	0,36	0,79	0,05
HCB	0,06	N/D	0,06	0,06
mirex	N/D	N/D	N/D	N/D
α -HCH	N/D	N/D	N/D	N/D
β -HCH	N/D	N/D	N/D	N/D
δ -HCH	N/D	N/D	N/D	N/D
γ -HCH	0,25	0,10	0,35	0,15
Σ	0,25	0,10	0,35	0,15

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

E. superba foi a espécie que teve o maior número de compostos com teor não disponível para análise, já que ficaram abaixo do limite de detecção do método, o que era completamente esperado devido ao nível trófico da espécie ser o mais baixo envolvido (é essencialmente herbívora, apesar de haver exceções, descritas em 1.4.2).

Em Sen Gupta et al. (1995), foram analisados HCHs, DDTs e PCBs em krill (espécie não descrita no trabalho) coletado no verão de 1987-88 nas proximidades da estação antártica indiana Dakshin Gangotri (70°05'; 012°E). O teor médio (n=8) encontrado para Σ HCHS foi de 153,95 pg/g de peso seco, que equivalem a (a umidade média é de 79%) 32,25 pg/g de peso úmido. No trabalho citado, a razão entre os isômeros γ e α foi de 0,77, mas não é possível obter tal número no presente trabalho pelo fato do isômero α ter ficado abaixo do limite de detecção. Mesmo assim, a Σ HCHS no presente trabalho foi de 7,75 vezes o valor anteriormente citado.

Já para os DDTs, curiosamente os níveis dos metabólitos por via redutiva (DDD_s) superam os por via oxidativa (DDE_s), fato não verificado nos níveis tróficos superiores e também não descrito em Sen Gupta et al. (1995), em que os teores de DDTs (forma não metabolizada) superam ligeiramente os DDEs (a razão média entre aquele e este foi de aproximadamente 1,1), evidenciando a metabolização que ocorre em níveis tróficos superiores ao do *krill*. O valor médio encontrado para Σ DDTs foi de 37,08pg/g em peso seco, equivalentes a 7,78pg/g em peso úmido, contra 0,414 ng/g no presente trabalho. Porém, em Montone et al. (1998), para amostras coletadas no verão de 1988/89 também na Baía do Almirantado, o valor encontrado para Σ DDTs foi de 0,5 ng/g em peso úmido, similar ao encontrado no presente trabalho. Como o valor de pp'-DDT ficou abaixo do limite de detecção do método, não é possível discutir se o valor se manteve próximo pela ocorrência de aportes recentes ou pela persistência dos DDEs.

Os resultados para os PCBs estão na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Concentrações de PCBs em *E. superba* em ng/g de peso úmido:

	média	σ	máximo	mínimo
PCB 8	0,66	N/D	0,66	0,66
PCB 18	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 26	0,14	0,02	0,15	0,12
PCB 28	2,99	2,53	6,76	1,35
PCB 44	0,42	N/D	0,42	0,42
PCB 49	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 50	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 52	0,63	0,25	0,95	0,35
PCB 66	0,41	0,08	0,47	0,36
PCB 87	0,22	0,02	0,24	0,19
PCB 101	0,33	0,13	0,48	0,24
PCB 105	0,04	0,02	0,06	0,02
PCB 110	0,16	0,11	0,29	0,06
PCB 118	0,53	0,58	0,94	0,12
PCB 128	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 138/160	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 149	0,40	0,57	1,05	0,06
PCB 151	0,61	0,81	1,19	0,04
PCB 153	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 157	0,19	N/D	0,19	0,19
PCB 173	0,10	N/D	0,10	0,10
PCB 180	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 183	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 187	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 194	N/D	N/D	N/D	N/D
PCB 195	0,07	N/D	0,07	0,07
Σ	7,90	5,40	13,61	1,84

N/D = compostos com o teor abaixo do LDM (Tabela 2.11)

Para os PCBs, o valor médio encontrado em Sen Gupta et al (1995) foi de 153 ng/g em peso seco, equivalentes a 32,13 pg/g em peso úmido, predominando os PCBs 138 e 136, enquanto no presente trabalho foram os PCBs 28, 8 e 52. Em Montone et al. (1998), o valor encontrado para Σ PCBs foi de 10,5 ng/g de peso úmido. Deve-se ressaltar, porém, que no trabalho citado foi usado um método com colunas empacotadas, o que resulta num valor subestimado para a somatória dos PCBs. Novamente, o teor está mais próximo ao obtido no presente trabalho e representa um pequeno decréscimo

no teor dos PCBs para a área em questão, paralelamente aos DDTs que também mostraram uma ligeira queda.

3.2.Ocorrência inter-específica

3.2.1.Aldrin, Dieldrin e Endrin

Na Figura 3.1 pode-se ver que a análise mostra predominância do Endrin em *P. antarctica* e *E. superba*, porém do Aldrin em *P. adeliae* e do Dieldrin em *P. papua*, não havendo, portanto, um padrão muito claro na distribuição dessa classe de compostos.

Figura 3.1 – Concentrações de Aldrin, Dieldrin e Endrin nos organismos estudados

A análise estatística mostrou que apenas as amostras de *P. antarctica*

da Operantar XXIII são estatisticamente diferentes (a maior) de todas as outras espécies e das amostras da mesma espécie coletadas na Operantar XXIV. Sendo o Dieldrin também resultante da epoxilação do Aldrin, poderiam ser esperados valores predominantes daquele composto, dado o decorrer das restrições que toda esta classe sofreu, porém os dados parecem mostrar que a velocidade desta degradação não é tão relevante no ambiente antártico ou que está havendo novos aportes do composto em questão, já que o Dieldrin pode ser resultado da degradação tanto biótica quanto abiótica do Aldrin. As proporções dos compostos pode ser visualizada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Proporção entre Aldrin, Dieldrin e Endrin nos organismos estudados

3.2.2.Clordanas

A análise dos dados obtidos para as clordanas (Figura 3.3) tão pouco revela um padrão claro de distribuição, sendo o heptacloro epóxido predominante em *P. antarctica*, heptacloro em *P. adeliae* e *P. papua* e γ -clordano em *E. superba*.

Figura 3.3 – Distribuição de clordanas nos organismos analisados

A análise estatística mostrou que para esse grupo de compostos, houve diferenças significativas apenas para *E. superba* (a menor) em relação a *P. papua* e às duas temporadas de *P. antarctica*. Para aves do Ártico, demonstrou-se em Borge et al. (2007) que a acumulação de alguns compostos pertencentes a esse grupo é altamente espécie-específica. Nesse mesmo

estudo, pôde-se verificar que os teores nos pingüins do gênero *Pygoscelis* no presente estudo se encontram inferiores aos obtidos para *Uria lomvia*, (pertencente à ordem Charadriiformes, família Alcidae), uma ave ártica em nível trófico semelhante ao dos pingüins (Jeffer, 2005; Hobson et al., 1991; SDNHM).

Do mesmo modo feito anteriormente para Dieldrin e Endrin, pode-se tirar conclusão semelhante a respeito do heptacloro e heptacloro epóxido. Em duas das três espécies de aves estudadas, predominou o precursor e não o seu metabólito (que é mais tóxico). Portanto, a velocidade da epoxilação do heptacloro no ambiente antártico poderia não ser comparável a de outros ambientes ou então haveria outros aportes do precursor, já que o heptacloro epóxido pode ser resultado da degradação biótica e abiótica do heptacloro. As proporções do compostos deste grupo está na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Proporção entre clordanas nos organismos estudados

3.2.3.DDT e metabólitos

Em todas as espécies (exceto *E. superba*, em que o teor obtido ficou abaixo do limite de detecção do método), conforme esperado, predominou o pp'-DDE, que é o metabólito do DDT por via oxidativa e por isso serve como indicativo da idade dos aportes de DDT nos ecossistemas. As concentrações dos DDTs estão na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Concentrações de DDT e metabólitos nos organismos analisados

Yogui (2002) considera valores da razão pp'-DDE/ΣDDTs superiores a 0,60 indicativos de contaminação antiga por DDT. Na Figura 3.6 é possível ver que em nenhuma das espécies de pingüim a razão citada anteriormente foi menor do que 0,60, o que sugere contaminação antiga por DDTs. Como referência, em Braune et al. (2001), com ovos coletados entre 1975 e 1998, essa razão permanece durante todo o período de estudo acima de 0,995 para *Uria lomvia*.

A espécie com maiores teores totais foi *P. Antarctica*, seguida por *P. adeliae* e esta por *P. papua*. Estes dados estão de acordo com Lukowski (1983), para amostras coletadas em 1978, sugerindo mais uma vez que a ocorrência dos compostos em estudo é altamente espécie-específica.

Em *E. superba* nota-se que os metabólitos por via reductiva (DDD_s) aparecem em proporções razoavelmente maiores do que nos pingüins, o que sugeriria que fossem mais facilmente metabolizados por eles.

A análise estatística para este grupo revelou diferença significativa entre as amostras de *P. antarctica* coletadas na Operantar XXIII (a maior) e as coletadas na Operantar XXIV, bem como para *P. papua* e *E. superba*, que por sua vez foi estatisticamente diferente (a menor) do que *P. antarctica* nas duas temporadas.

Mais uma vez, comparando-se os valores obtidos no presente estudo e os obtidos para *Uria lomvia* em Braune et al. (2001) e Borga et al. (2007), é possível notar que também para esse grupo, os valores encontrados nas aves árticas ainda é superior (apesar de haver tendência clara de decréscimo nos teores, claramente demonstrada em Braune et al. (2001)).

Figura 3.6 - Proporção entre DDT e metabólitos nos organismos estudados

3.2.4.HCB

O HCB foi o pesticida organoclorado mais presente na maioria dos casos no presente estudo. Sendo comparativamente volátil, ele não é detectado em níveis proporcionalmente grandes em zonas de menor latitude (como em Yogui, 2002), porém é capaz de sofrer transporte atmosférico de longa distância, o que se refletiu nos resultados obtidos (Figura 3.7).

Figura 3.7 – Concentrações de HCB nos organismos estudados

Estatisticamente, as amostras de *P. antarctica* da Operantar XXIII diferiram significativamente (a maior) das da Operantar XXIV e de *E. superba*. *P. papua* também diferiu (a maior) de *E. superba*.

Do mesmo modo que outros pesticidas, os valores encontrados são inferiores aos obtidos para *Uria lomvia* em Braune et al. (2001) e Borga et al. (2007).

3.2.5.Mirex

Os teores obtidos para o Mirex se encontram na Figura 3.8:

Figura 3.8 – Concentrações de Mirex nos organismos estudados

O padrão da distribuição inter-específica de Mirex pareceu acompanhar o de HCB. Por essa razão, foi feito um teste de correlação entre os dois, que, surpreendentemente resultou em um índice de 97,9%. Porém, esse mesmo teste repetido intra-especificamente obteve resultados muito inferiores, mostrados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Correlação intra-específica entre os teores de HCB e Mirex

Espécie	Índice de correlação (%)
<i>P. adeliae</i>	91,3
<i>P. antarctica</i> (Op. XXIII)	32,2
<i>P. antarctica</i> (Op. XXIV)	5,19
<i>P. papua</i>	73,68
<i>E. superba</i>	N/D

Nota-se claramente que, intra-especificamente a correlação entre os valores cai brutalmente e não é possível supor que exista semelhança nos padrões de contaminação desses dois compostos, evidenciando as diferenças metabólicas entre as espécies estudadas.

A análise estatística revelou diferenças significantes entre as amostras de *P. antarctica* da Operantar XXIII (a maior) e as da XXIV e *E. superba*.

Em mais esse caso, os valores encontrados são inferiores aos obtidos para *Uria lomvia* em Borga et al. (2007) e semelhantes a Braune et al. (2001).

3.2.6. Isômeros do HCH

Para os isômeros do HCH, a forma β predominou em *P. antarctica* e *adeliae*, enquanto em *P. papua* o isômero δ superou ligeiramente o β . Para *E. superba*, o único isômero acima do limite de detecção do método foi o γ , que é o que tem ação inseticida. Para o gênero *Pygoscelis*, exceto para a espécie *antarctica*, os isômeros α e γ foram os menos presentes.

Os teores estão disponíveis na Figura 3.9:

Figura 3.9 – Distribuição de isômeros do HCH nos organismos estudados

Segundo Tanabe et al. (1997), a predominância de β -HCH reflete sua natureza bioacumulativa e resistência a degradação enzimática nos organismos, enquanto baixas proporções (como aconteceu no presente trabalho) das formas α e γ sugerem sua degradação metabólica. Desse modo, uma proporção elevada da forma γ poderia indicar contaminação recente por Lindano (que contém este isômero purificado) enquanto uma proporção elevada da forma α em relação a γ poderia indicar contaminação pelo produto técnico (adaptado de Montone et al., 2005). A variação da razão α -HCH/ γ -HCH no presente trabalho (de 0,47 a 1,35) poderia então indicar a influência das duas fontes citadas. As proporções podem em relação ao total de HCHs podem ser vistas na Figura 3.10.

A análise estatística dos resultados revelou que as amostras de *P. antarctica* coletadas na Operantar XXIII foram significativamente diferentes

das coletadas na Operantar XXIV e de *E. superba*.

Figura 3.10 - Proporção entre isômeros do HCH nos organismos estudados

3.2.7.PCBs

Os teores dos congêneres analisados no presente trabalho podem ser vistos na Figura 3.11:

Figura 3.11 – Distribuição dos congêneres de PCBs nos organismos estudados

Considerando todas as amostras envolvidas, os congêneres 18 e 28

foram os mais presentes. Esse perfil difere do apresentado em outros trabalhos com outros tecidos de pingüins (como Sen Gupta et al., 1995, em que prevaleceram os congêneres 136 e 138). Segundo Tanabe et al. (1986), o padrão da distribuição nos tecidos dos adultos é refletido no ovo, portanto é razoável fazer tal comparação. Na Figura 3.11 é possível ver que de um modo geral predominaram os congêneres mais leves. Para aprofundar essa análise, é possível separar os congêneres pelo número de átomos de cloro presentes nas moléculas de PCBs, como apresentado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Distribuição dos congêneres de PBCs em função do número de átomos de cloro na molécula

Nota-se que de um modo geral, os PCBs tricolorados são os predominantes. Esse resultado é diferente daqueles obtidos para outros organismos antárticos, como mamíferos (como em Yogui, 2002) e peixes (Weber et al. 2003). Para uma melhor comparação, podem ser usados os

dados de Taniguchi et al. (em preparação) para análise de *blubber* (gordura subcutânea) de diversas aves antárticas, incluídas as três espécies do gênero *Pygoscelis*, nas quais predominaram os congêneres hexa, hepta e pentaclorados (nesta ordem). Isso poderia representar uma diferença entre o perfil do *blubber* e do ovo para os congêneres analisados ou uma variação temporal, já que as amostras no trabalho supracitado foram coletadas no verão de 1997-98. Deve-se ressaltar que, segundo Tanabe (1986), o ovo reflete o perfil de PCBs da fêmea, o que torna a primeira hipótese menos viável, mas não descartável, pois foram analisados diferentes congêneres nos dois trabalhos.

Exceto para *P. antarctica*, que teve os compostos distribuídos mais uniformemente, parece haver uma tendência de queda na proporção dos compostos à medida que aumenta o número de átomos de cloro na molécula. Mesmo havendo especificidade na ocorrência dos compostos separadamente em cada uma das espécies, isso parece não acontecer quando se considera o grau de cloração do PCB e, conseqüentemente sua massa. Os pingüins, exceto *P. antarctica*, pareceram refletir tanto a predominância quanto a tendência de queda em função do número de cloros apresentada também em *E. superba*. Contudo, a análise estatística não revelou diferenças significantes entre as espécies quando considerados todos os congêneres.

3.2.8. Visão geral

A maioria dos compostos organoclorados analisados apresentou diferenças interespecíficas, algumas vezes estatisticamente significativas.

Séries temporais maiores e com maior número de amostras poderiam aprofundar a discussão sobre quão espécie-específica é a ocorrência desses compostos. As diferenças apresentadas pelos ovos dos pingüins supostamente devem-se à especificidade na transferência da fêmea para o filhote, já que as dietas não são significativamente diferentes (ao sul da Convergência Antártica) e a espécie cuja distribuição geográfica mais se aproxima de centros urbanos e industriais, o pingüim papua, muitas vezes apresentou os menores teores dentro do gênero. Em apenas dois casos (Clordanas e isômeros do HCH) apresentou os maiores teores, porém sem diferença estatisticamente significativa.

3.3.Biomagnificação

Os fatores de biomagnificação aqui apresentados foram obtidos com a razão entre o teor encontrado em cada uma das espécies do gênero *Pygoscelis* e o teor encontrado em *E. superba*, para cada um dos compostos e totais dentro de cada grupo, quando for o caso. Em todos os cálculos foram utilizados os valores em ng/g de peso úmido, já exibidos ao longo do presente trabalho. Foram calculados os fatores apenas nos casos em que foi possível detectar o composto tanto na ave quanto no *krill*, sem qualquer adaptação do limite de detecção do método para tal.

3.3.1. Pesticidas organoclorados

Os valores dos fatores de biomagnificação (Tabela 3.12) encontrados para alguns grupos estão bastante dispersos, e também dentro dos próprios grupos, notadamente os DDTs e Drins. Há pouca referência para comparação, mas em Goerke et al. (2004), em que se calcularam alguns fatores de biomagnificação para *P. adeliae* (e outros organismos antárticos) em relação a *E. superba*, encontrou-se um valor de 28 para o pp'-DDE, ainda na mesma ordem de grandeza do valor encontrado para o seu grupo no presente trabalho. O HCB, porém, diferiu bastante, sendo duas ordens de grandeza maior no presente trabalho em relação a Goerke et al. (2004).

Em Corsolini (2006), também foi analisada bioacumulação de pp'-DDE em *P. adeliae* em relação a *E. superba*, sendo obtido um fator de 207 vezes, muito superior aos encontrados no presente trabalho. Tal diferença poderia estar associada à maior latitude em que esta coleta foi efetuada (74°04'S), já que o aporte recebido via atmosfera (pela condensação prévia em latitudes menores) pela água e conseqüentemente pelo krill é menor, mas não necessariamente pelos pingüins, que passam parte do ano em latitudes menores.

Tabela 3.12 – Fatores de biomagnificação de pesticidas organoclorados no gênero *Pygoscelis* em relação a *E. superba*

	<i>P. adeliae</i>	<i>P. antarctica</i>	<i>P. papua</i>
aldrin	7,045	13,145	3,951
dieldrin	N/D	N/D	N/D
endrin	0,956	5,285	0,793
Σ	2,643	9,725	2,401
α-clordano	N/D	N/D	N/D
γ-clordano	2,032	5,524	2,485
heptacloro	N/D	N/D	N/D
heptacloro epóxido	11,631	23,150	19,058
Σ	19,851	18,459	23,383
op'-DDD	4,844	8,058	1,217
op'-DDE	8,058	11,853	6,221
op'-DDT	2,499	8,969	2,709
pp'-DDD	1,718	2,906	2,008
pp'-DDE	N/D	N/D	N/D
pp'-DDT	N/D	N/D	N/D
Σ	15,196	38,207	13,203
HCB	363,359	310,555	266,028
mirex	N/D	N/D	N/D
α-HCH	N/D	N/D	N/D
β-HCH	N/D	N/D	N/D
δ-HCH	N/D	N/D	N/D
γ-HCH	0,751	3,023	1,419
Σ	5,291	9,119	9,649

N/D = compostos abaixo do LDM (Tabela 2.11) em *E. superba* ou na espécie analisada

A análise estatística revelou que existe diferença significativa no teor de DDTs entre *P. antarctica* (a maior) e *P. papua*, de acordo com os dados obtidos na análise interespecífica (item 3.2.3).

3.3.2.PCBs

Do mesmo modo que em alguns dos grupos de pesticidas organoclorados, os fatores de biomagnificação dos PCBs (Tabela 3.13) apresentaram grande dispersão em alguns compostos, mas menor quando considerado o grupo todo.

Tabela 3.13 – Fatores de biomagnificação dos PCBs no gênero *Pygoscelis* em relação a *E. superba*

	<i>P. adeliae</i>	<i>P. antarctica</i>	<i>P. papua</i>
PCB 8	0,257	2,151	0,722
PCB 18	N/D	N/D	N/D
PCB 26	3,156	6,919	6,767
PCB 28	1,789	1,288	1,397
PCB 44	0,599	3,431	1,791
PCB 49	N/D	N/D	N/D
PCB 50	N/D	N/D	N/D
PCB 52	1,425	2,840	1,886
PCB 66	0,642	3,750	2,029
PCB 87	1,163	4,543	2,412
PCB 101	1,986	2,158	2,066
PCB 105	9,680	9,499	6,970
PCB 110	0,915	4,967	1,283
PCB 118	1,044	1,680	1,644
PCB 128	N/D	N/D	N/D
PCB 138/160	N/D	N/D	N/D
PCB 149	3,006	2,006	2,237
PCB 151	3,058	1,552	1,630
PCB 153	N/D	N/D	N/D
PCB 157	0,452	2,383	2,116
PCB 173	1,671	5,348	2,392
PCB 180	N/D	N/D	N/D
PCB 183	N/D	N/D	N/D
PCB 187	N/D	N/D	N/D
PCB 194	N/D	N/D	N/D
PCB 195	2,575	5,620	5,727
Σ	2,633	3,015	2,101

N/D = compostos abaixo do LDM (Tabela 2.11) em *E. superba* ou na espécie analisada

Em Corsolini et al. (2006), obteve-se o fator de biomagnificação para alguns PCBs para *P. adeliae* em relação a *E. superba*, encontrando-se um fator de 14,9. Do mesmo modo como ocorrido para o pp'-DDE, este fator poderia ser maior do que o encontrado no presente trabalho provavelmente pelo menor aporte atmosférico na área de coleta para Corsolini et al. (2006). Na média, os congêneres com os maiores fatores de biomagnificação foram o 105, o 87 e o 26.

A análise estatística não revelou diferenças significativas nos fatores de biomagnificação das espécies, provavelmente devido ao fato de a espécie *P. antarctica* ter tido todos os dados analisados em conjunto (e não separados por temporadas) o que aumentou em muito sua dispersão. Seriam necessários mais dados, com espaços amostrais e séries temporais maiores para confirmar definitivamente a hipótese de espécie-especificidade levantada, porém os dados obtidos na análise interespecífica (item 3.2.7 já parecem ser bons indicativos para os congêneres isoladamente, porém não necessariamente para o total de PBCs.

4.CONCLUSÕES

Baseando-se em todos os dados e discussões até aqui apresentados, é possível chegar às seguintes considerações finais:

A metodologia resultante da otimização desenvolvida é adequada às análises em indivíduos de *Euphausia superba* e em ovos de pingüins do gênero *Pygoscelis*.

Os PCBs, DDTs e o HCB foram os compostos mais presentes nos organismos estudados.

A acumulação dos compostos organoclorados estudados parece ser espécie-específica nos ovos dos pingüins dentro do gênero *Pygoscelis*. Essa especificidade poderia ser explicada pela diferença na transferência dos compostos da mãe para o ovo, já que as espécies têm dietas semelhantes. O padrão de distribuição também não seria suficiente para explicar tal fato, já que a espécie (*papua*) que também pode ocorrer, dependendo da época do ano, mais próxima a centros urbanos e industriais não apresentou teores significativamente maiores do que as demais.

Em todos os casos em que foi possível a comparação, os teores obtidos para o gênero *Pygoscelis* não foram superiores aos encontrados em aves árticas em níveis tróficos semelhantes.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

70° South – Antarctic animals – Antarctic Penguins. Disponível em: <http://www.70south.com/resources/antarctic-animals/antarctic-penguins> . Acesso em 8/3/2007.

AADC - Australian Antarctic Data Centre - Taxonomic Drilldown, genus *Pygoscelis*. http://aadc-maps.aad.gov.au/aadc/biodiversity/taxon_drilldown.cfm?kingdom=Animalia&phylum=Chordata&class=Aves&order=Sphenisciformes&family=Spheniscidae&genus=Pygoscelis . Acesso em 8/3/2007.

AGDEH 2002. National ocean disposal guidelines for dredged material. Environment Australia, may 2002, ISBN 0 642 54831 5. Australian Government, Department of the Environment and Heritage. Disponível em: <http://www.deh.gov.au/coasts/pollution/dumping/guidelines/investigation5.html> . Acesso em maio/2006.

Ainley, D. G.; Wilson, P. R.; Barton, K. J.; Ballard, G.; Nur, N.; Karl, B., 1998. Diet and foraging effort of Adélie penguins in relation to pack-ice conditions in the southern Ross Sea. *Polar Biology*, 20: 311-319.

ARQP, Air Quality Processes Research Division. Disponível em: http://www.msc-smc.ec.gc.ca/arqp/process_e.cfm . Acesso em 02/10/2006

Assumpção, J. C. 2002. Endrin. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 283-304.

Ballschmitter, K.; Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. 302: 20-31.

BirdLife International (2006) Species factsheet: *Pygoscelis adeliae*. Disponível em: <http://www.birdlife.org> em 6/2/2007

BirdLife International (2006) Species factsheet: *Pygoscelis antarcticus*. Disponível em: <http://www.birdlife.org> em 7/2/2007

BirdLife International (2006) Species factsheet: *Pygoscelis papua*. Disponível em: <http://www.birdlife.org> em 6/2/2007

Borgå, K.; Hop, H.; Skaare, J.U. ; Wolkers H. ; Gabrielsen, G.W. , 2007. Selective bioaccumulation of chlorinated pesticides and metabolites in Arctic seabirds. *Environmental Pollution*, Volume 145: 545-553.

Braune, B. M.; Donaldson, G. M.; Hob, K. A., 2002. Contaminant residues in seabird eggs from the Canadian Arctic. II. Spatial trends and evidence from stable isotopes for intercolony differences. *Environmental Pollution*, Volume 117: 133-145.

Braune, B.M.; Donaldson, G.M.; Hobson K. A., 2001. Contaminant residues in seabird eggs from the Canadian Arctic. Part I. Temporal trends 1975-1998. *Environmental Pollution* 114, 39-54.

Clark, R.B. 1986. *Marine Pollution*. Clarendon Press, Oxford

Corsolini, S.; Covaci, A.; Ademollo, N.; Focardi, S.; Schepens, P. 2006. Occurrence of organochlorine pesticides (OCPs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adelie penguin food web, Antarctica, *Environmental Pollution*, Volume 140: 371-382.

Court, G. S. ; Davis, L. S. ; Focardi, S. ; Bargagli, R. ; Fossi, C. ; Leonzio, C. ; Marili, L. (1997). Chlorinated hydrocarbons in the tissues of south polar skuas (*Catharacta maccormicki*) and Adélie penguins (*Pygoscelis adeliae*) from Ross Sea, Antarctica. *Environmental pollution*, v. 97, nº3, pp.295-301.

Croxall, J. P.; Lishman, G. S., 1987. The food and feeding ecology of penguins, in: *Seabirds – Feeding ecology and role in marine ecosystems*. Cambridge Press, 1987.

Davis, P. B., 1999. Beyond guidelines: a model for Antarctic tourism. *Annals of Tourism Research*, Volume 26, Issue 3, July. P. 516-533.

Enzenbacher, D. J., 1992. Antarctic tourism and environmental concerns. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 25, Issues 9-12, p. 258-265.

Everson, I., 1981. Fish. In : *Biological investigations of marine Antarctic systems and stocks*. Volume II: 79-97. Cambridge: SCAR/SCOR.

FAO/SIDP Species Identification Sheet: *Euphausia superba*. Disponível em: <http://www.fao.org/figis/servlet/species?fid=3393>. Acesso em 08/03/2207

Fernícola, N. A. G. G., 2002. Mirex. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. *Cadernos de referência ambiental*, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 417-448.

Fuentes, M. J.; Font, R.; Gómez-Rico, M. F.; Martín-Gullón, I., 2007. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. JAAP, 2014.

Giese, M., 1996. Effects of human activity on Adelie Penguin reproductive success. *Biological Conservation* 75, pp. 157-164.

Goerke, H.; Weber, K.; Bornemann, H.; Ramdohr, S.; Plötz, J, 2004. Increasing levels and biomagnification of persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic biota. *Marine Pollution Bulletin* 48, 295-302.

Hario, M.; Hirvi, J-P; Hollmén, T; Rudbäck, E., 2004. Organochlorine concentrations in diseased vs. healthy gull chicks from the northern Baltic. *Environmental Pollution* 127, 411-423.

Harrison, P., 1985. *Seabirds, an identification guide*. Revised edition, 1985. Houghton Mifflin Company.

Hobson, K. A.; Montevecchi, W. A., 1991. Stable isotopic determinations of trophic relationships of great auks. *Oecologia*, volume 87(4), pp 528-531.

Huang, D. J.; Wang, S.Y.; Chen, H. C., 2004. Effects of the endocrine disrupter chemicals chlordane and lindane on the male green shrimp (*Neocaridina denticulata*). *Chemosphere* 57, 1621-1627.

International Association of Antarctica Tour Operators (IAATO): Tourism Statistics. Disponível em: http://www.iaato.org/tourism_stats.html . Acesso em 08/03/2007

Iwaniuk, A. N.; Koperski, D. T.; Cheng, K.M.; Elliott, J. E.; Smith, L.K.; Wilson, L.K.; Wylie, D.R.W., 2006. The effects of environmental exposure to DDT on the brain of a songbird: changes in structures associated with mating and song. *Behavioural Brain Research*, article in press.

Jefferies, D. J.; French, M.C., 1971. Hyper- and hypothyroidism in pigeons fed DDT: An explanation for the 'thin eggshell phenomenon'. *Environmental Pollution* volume 1, issue 3, January 1971, pages 235-242.

Jeffs, H., 2005. "Job Swap". *New Scientist Magazine*, issue 2513, pp: 85.

Jesus, M. G. S., 2002. DDT. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. *Cadernos de referência ambiental*, vol. 13, *Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)*. Centro de Recursos Ambientais, p.159-193.

Jones, K.C., de Voogt, P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environ. Pollut.*, 100:209;221.

Kennicutt II, M.C., McDonald, S.J., Sericano, J.L., Boothe, P., Oliver J. Safe, S., Presley B.J., Liu H., Wolfe D, Wade T.L., Crockett, A., Bockus, D. (1995). Human contamination of the marine environment – Arthur Harbor and McMurdo Sound, Antarctica. *Environ. Sci. and Technol.*, 29:1279-1287.

King George Island GIS Project (KGIS). Disponível em: <http://www.kgis.scar.org/> . Acesso em 10/03/2007

La Cock, G. D.; Hecht, T.; Klages, N., 1984. The winter diet of Gentoo Penguins at Marion Island. *Ostrich*, 55: 188-91.

Lara, W. H., 1976. Bifenilas policloradas. Sua história e seus problemas. Anais do I Congresso de Toxicologia Tropical, Manaus, Brasil, pp. 181-185.

Lauber, J.D. 1987. Disposal and destruction of waste PCBs. Vol.3. In WAID, J.S. PCBs and the Environment. Florida, CRC Press Inc., p.83

Leite, E. M. A., 2002. Dieldrin. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p.193-226.

Li, J.; Zhu, T.; Wang, F.; Qiu, X. H.; Lin, W. L., 2006. Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63, 33-41.

Lima, I. V., 2002. Heptacloro. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 343-384.

Luke, B.G.; Johnstone, G.W.; Woehler, E.J., 1989. Organochlorine pesticides and mercury in Antarctic and sub-Antarctic seabirds. *Chemosphere*, vol.19, No.12, 2007-2021.

Lukowski, A. B. 1983. DDT residues in the tissues and eggs of three species of penguins from breeding colonies at Admiralty Bay. *Polish polar research*, v.4, pp. 129-134.

Lukowski, A. B. 1983. DDT and its metabolites in the tissues and eggs of migrating Antarctic seabirds from the regions of the South Shetland Islands. *Polish polar research*, v.4, pp. 135-141.

Mauchline, J., 1982. Key for the identification of antarctic Euphausiids. SCAR/SCOR/IABO/ACMRR. Group of specialists on living resources of the southern oceans, 4pp.

Mayr, G.; Clarke, J., 2003. The deep divergences of neornithine birds: a phylogenetic analysis of morphological characters, *Cladistics*, Volume 19, Issue 6, December 2003, Pages 527-553.

Montone, R. C., 1995. Determinação de bifenilos policlorados (PCBs) no ambiente antártico marinho. Universidade de São Paulo, Brasil, 98p. (Tese de doutorado)

Montone, R. C.; Taniguchi, S.; Boian C.; Weber. R. R., 2005. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 50: 778-782.

Montone, R. C.; Taniguchi, S.; Inomata, O.; Weber, R. R.; Lara, W. H.; Toledo, H. H. B., 1998. PCBs and DDTs in krill, penguin and Weddel seal in King George Island, Antarctica. *Pesquisa Antártica Brasileira*, 3 (1): 73-76.

Montone, R. C.; Taniguchi, S.; Weber, R. R. 2001b. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution*, v. 42, n. 7, p. 611-614.

Montone, R.C., Taniguchi, S., Sericano, J.L., Weber, R.R. & Lara, W.H. 2001a. Determination of polychlorinated biphenyls in antarctic macroalgae "Desmarestia sp." *The Science of the Total Environment*, 277(1-3):181-186.

Müller, M. S., Cornelsen, J. M., 2003. Normas e padrões para teses, dissertações e monografias. 5ª edição atualizada, Editora da Universidade Estadual de Londrina.

National Geographic Magazine. Animal facts: Adélie Penguin. <http://www3.nationalgeographic.com/animals/birds/adelle-penguin.html> . Acesso em 8/3/2007

Neto, J. M., 2002. Aldrin. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 19-62.

NOOA. Chemical structures of organicanalytes. <http://www.nefsc.noaa.gov/nefsc/publications/tm/tm157/tm157struc.htm>. Acesso em 8/3/2007.

Oliveira, S. S., 2002. Clordano. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 121-158.

Rakusa-Suszczewski, S., 1993. Pinnipedia. In: Rakusa-Suszczewski, S. (Ed.). The maritime Antarctic coastal ecosystem of Admiralty Bay. Polish Acedemy of Sciences, Warsaw, Poland, pp. 143-151.

Risebrough, R. W.; Carmignani, G. M. 1972. Chlorinated Hydrocarbons in Antarctic birds. Proceedings of the Colloquium, Conservation problems in Antarctica (BC Parker, ed.), Allen Press, Laurence, Kansas, pp. 63-78.

Safe, S., 1984. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): biochemistry, toxicology and mechanism of action. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 13: 319-393.

Safe, S., 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs) and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalent factors (TEFs). *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 21(1): 51-88.

Salgado, P. E. T., 2002. Bifenilas Policloradas. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 63-120.

Schulz, D. E.; Petrick, G.; Duinker, J. C., 1989. Complete characterization of polychlorinated biphenyls congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by Multidimensional Gas Chromatography-Electron Capture Detection. *Environmental Science and Technology*, vol. 23: 852-859.

Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR) – <http://www.scar.org/> . Acesso em 8/3/2007.

SDNMH (San Diego Natural History Museum). Fossil Mysteries. *Mancalla* sp. (Flightless Auk). Disponível em: http://www.sdnhm.com/exhibits/mystery/fg_flightlessauk.html . Acesso em 15/05/07

Sen Gupta, R.; Sarkar A.; Kureishey, T. W., 1996. PCBs and organochlorine pesticides in krill, birds and water from Antarctica, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, Volume 43: 119-126.

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

Simões, J.C., 2004. Glossário da língua portuguesa da neve, do gelo e termos correlatos. Pesquisa antártica brasileira, 2004, vol.4, pp 119-154.

Sladen, W. J. L., 1964. The distribution of the Adelie and Chinstrap Penguins. In: Carrisk, R., Holdgate, M. W. & Prevost, J.; *Biologie Antartique*, Proc. 1st SCAR Symposium on Antarctic Biology, pp 359-365.

Tanabe, S., 1988. PCB problems in the future: Foresight from current knowledge, *Environmental Pollution*, Volume 50, Issues 1-2, Pages 5-28.

Tanabe, S., 2002. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. *Marine Pollution Bulletin* 45, 69-77.

Tanabe, S.; Madhusree, B.; Öztürk, A. A.; Tatsukawa, R.; Miyazaki, N.; Özdamar, E.; Aral, O.; Samsun, O.; Öztürk, B., 1997. Persistent Organochlorine Residues in Harbour Porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 34(5): 338-347.

Tanabe, S.; Subramanian, A. N.; Hidaka, H.; Tatsukawa, R., 1986. Transfer rates and pattern of PCB isomers and congeners and pp'-DDE from mother to egg in Adelie penguin (*Pygoscelis adeliae*). *Chemosphere*, vol. 15, No 3, 343-351.

Taniguchi, S.; Montone, R. C.; Bicego, M. C.; Weber, R. R.; Sericano, J. L. Chlorinated pesticides, PCBs and PAHs in blubber of seabirds from King George Island, Antarctica. Em preparação.

Toft, G., Hagmar, L., Giwercman, A., Bonde, J. P., 2004. Epidemiological evidence on reproductive effects of persistent organochlorine in humans. *Reproductive Toxicology* 19, 5-26.

Toledo, H. H. B., 2002. Hexaclorobenzeno. In: Fernícola, N. A. G. G., Oliveira, S. S., 2002. Cadernos de referência ambiental, vol. 13, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Centro de Recursos Ambientais, p. 385-416.

U.S. Fish and Wildlife Service – Contaminants. <http://www.fws.gov/pacific/ecoservices/envicon/pim/reports/contaminantinfo/contaminants.html> . Acesso em 14/3/2007

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Disponível em: <http://www.pops.int> . Acesso em 10/03/2007

USEPA (United States Environmental Protection Agency) - PCB ID – Toxicity Equivalent Factors (TEFs). Disponível em: <http://www.epa.gov/toxteam/pcb/tefs.htm> . Acesso em 26/4/2007

Van den Berg, M.; Birnbaum, L. S.; Denison, M.; De Vito, M.; Farland, W.; Feeley, M.; Fiedler, H.; Hakansson, H.; Hanberg, A.; Haws, L.; Rose, M.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tohyama, C.; Tritscher, A.; Tuomisto, J.; Tysklind, M.; Walker, N.; Peterson, R. E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93(2): 223-41.

Wade, T. L.; Cantillo, A. Y., 1994. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. Chemistry Workbook. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p.

Weber, K. ; Goerke, H., 2003. Persistent organic pollutants (POPs) in antarctic fish: levels, patterns, changes. *Chemosphere, Volume 53: 667-678*.

Weber, R.R.; Montone, R.C., 1990. Distribution of organochlorines in the atmosphere of the South Atlantic and Antarctic Oceans. In: Kurtz D. A. (Ed.). Long range transport of pesticides. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, pp 185-197.

Wurl, O.; Karuppiyah, S.; Obbard, J. P., 2006. The role of sea-surface microlayer in the air-sea gas exchange of organochlorine compounds. *Science of the Total Environment*, 369, 333-343.

Ylitalo, G.M.; Stein, J.E.; Hom, T.; Johnson, L.L.; Tilbury, K.L.; Hall, A.J.; Rowles, T.; Greig, D.; Lowenstine, L.J.; Gulland, F.M.D., 2005. The role of organochlorines in cancer-associated mortality in California sea lions (*Zalophus californianus*). *Marine Pollution Bulletin* 50, 30-39.

Yogui, G. T.; Santos, M. C. O. & Montone, R. C. 2003. Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananéia estuary, Southeastern Brazil. *Science of the Total Environment*, 312:67-78.

Yogui, G.T., 2002. Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e Ilha Rei George (Antártica). Dissertação de mestrado, IOUSP.

Yoshitomi, B. ; Aoki, M. ; Oshima, S.; Hata, K., 2006. Evaluation of krill (*Euphausia superba*) meal as a partial replacement for fish meal in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) diets. *Aquaculture*, 261: 440-446.

Anexo I: Planilhas

***Pygoscelis adeliae* - Pesticidas**

	A3T	ARC10T	A12-2
aldrin	<LDM	0,06	1,33
dieldrin	<LDM	<LDM	0,32
endrin	0,57	<LDM	0,28
Σ	0,57	0,06	1,92
α -clordano	<LDM	0,12	0,26
γ -clordano	0,17	0,07	0,24
heptacloro	0,21	<LDM	3,04
heptacloro epóxido	1,05	0,34	0,33
Σ	1,43	0,52	3,87
op'-DDD	<LDM	<LDM	0,62
op'-DDE	1,20	<LDM	0,42
op'-DDT	0,23	0,05	0,39
pp'-DDD	0,11	0,10	0,29
pp'-DDE	6,66	1,92	3,47
pp'-DDT	0,73	<LDM	0,19
Σ	8,93	2,07	5,38
HCB	33,45	12,93	20,01
mirex	6,07	1,86	1,49
α -HCH	<LDM	<LDM	0,25
β -HCH	<LDM	0,13	0,80
δ -HCH	<LDM	<LDM	0,42
γ -HCH	0,14	0,12	0,29
Σ	0,14	0,26	1,76

***Pygoscelis adeliae* – PCBs**

	A3T	ARC10T	A12-2
PCB 8	<LDM	<LDM	0,17
PCB 18	<LDM	<LDM	3,52
PCB 26	0,19	0,10	1,00
PCB 28	<LDM	0,28	10,43
PCB 44	<LDM	<LDM	0,25
PCB 49	<LDM	<LDM	0,80
PCB 50	<LDM	<LDM	1,13
PCB 52	0,25	0,10	2,33
PCB 66	0,38	0,12	0,29
PCB 87	0,08	<LDM	0,43
PCB 101	0,22	0,23	1,52
PCB 105	0,59	0,12	0,38
PCB 110	0,06	<LDM	0,24
PCB 118	0,68	0,20	0,78
PCB 128	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 138/160	0,35	<LDM	0,52
PCB 149	1,44	0,30	1,84
PCB 151	<LDM	0,55	3,21
PCB 153	1,59	<LDM	0,51
PCB 157	<LDM	<LDM	0,08
PCB 169	<LDM	<LDM	<LDM
PCB170	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 173	0,09	<LDM	0,26
PCB 180	0,88	<LDM	1,05
PCB 183	0,64	<LDM	<LDM
PCB 187	2,04	0,53	1,08
PCB 194	0,08	<LDM	0,08
PCB 195	<LDM	<LDM	0,17
PCB 206	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 209	<LDM	<LDM	9,87
Σ	9,560	2,529	41,934

***Pygoscelis antarctica* – Operantar XXIII – Pesticidas**

	PAI1	PAI2	PAII1	PAII2	PAIII1	PAIII2	PAIV1	PAIV2	PAV1	PAV2
aldrin	<LDM	0,416	<LDM	<LDM	1,879	<LDM	<LDM	<LDM	10,908	0,752
dieldrin	1,506	2,573	1,797	0,780	2,624	2,536	1,804	1,443	9,843	1,514
endrin	2,177	6,410	2,426	2,449	3,163	7,390	4,017	3,409	15,134	2,186
Σ	3,684	9,399	4,223	3,229	7,666	9,927	5,821	4,853	35,885	4,452
α-clordano	0,311	0,687	<LDM	<LDM	0,494	<LDM	<LDM	<LDM	1,751	<LDM
γ-clordano	0,600	1,040	0,242	0,174	1,287	0,709	0,166	0,349	2,649	0,308
heptacloro	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
heptacloro epóxido	0,307	0,923	1,376	1,435	3,526	1,062	1,015	1,178	3,165	0,982
Σ	1,218	2,650	1,618	1,609	5,307	1,771	1,182	1,527	7,565	1,289
op'-DDD	1,045	3,242	<LDM	<LDM	0,460	<LDM	<LDM	<LDM	10,500	1,373
op'-DDE	1,318	2,405	2,423	1,499	2,388	1,856	<LDM	1,491	4,750	0,780
op'-DDT	1,258	3,727	0,762	0,748	0,672	2,287	0,791	0,769	2,206	1,427
pp'-DDD	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
pp'-DDE	11,057	13,173	29,759	29,969	22,436	24,748	28,300	27,176	17,743	6,128
pp'-DDT	0,921	1,542	1,487	1,422	2,012	1,848	1,180	1,230	2,831	0,810
Σ	15,598	24,090	34,431	33,638	27,968	30,739	30,270	30,667	38,031	10,518
HCB	30,941	29,484	27,171	26,372	28,036	29,387	25,174	23,110	39,171	16,828
mirex	3,304	3,309	6,369	5,657	4,075	4,757	4,648	3,944	4,041	1,280
α-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
β-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,733	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
δ-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
γ-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,418	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Σ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,733	1,418	0,000	0,000	0,000	0,000

***Pygoscelis antarctica* – Operantar XXIII - PCBs**

	PAI1	PAI2	PAII1	PAII2	PAIII1	PAIII2	PAIV1	PAIV2	PAV1	PAV2
PCB 8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,220	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 18	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,531	<LDM	<LDM	4,473	<LDM
PCB 26	1,726	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,823	<LDM	<LDM	0,564	0,687
PCB 28	0,487	0,524	0,542	0,533	8,362	34,264	1,317	0,480	20,736	5,786
PCB 44	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,491	<LDM	<LDM	<LDM	8,415	<LDM
PCB 49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,496	<LDM	<LDM	<LDM	7,644	<LDM
PCB 50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 52	<LDM	1,220	2,995	1,359	4,097	3,200	<LDM	1,051	6,872	0,684
PCB 66	0,969	2,022	<LDM	<LDM	3,555	1,254	0,885	0,908	10,392	<LDM
PCB 87	0,324	1,416	0,571	<LDM	1,390	2,081	0,720	0,442	8,575	0,880
PCB 101	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,044	<LDM	0,749	<LDM	<LDM
PCB 105	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,173
PCB 110	0,339	1,402	<LDM	<LDM	0,426	3,222	1,050	<LDM	3,593	<LDM
PCB 118	0,509	1,498	0,838	0,743	0,677	4,658	0,713	0,712	1,471	1,035
PCB 128	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 138/160	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 149	0,304	1,094	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,418	0,422
PCB 151	0,310	2,022	0,356	0,331	0,614	2,354	0,468	0,569	2,525	0,342
PCB 153	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,859	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 157	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,059	<LDM
PCB 169	desc	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB170	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 173	0,444	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,812	<LDM
PCB 180	<LDM	<LDM	1,582	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 183	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 187	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 194	2,686	1,762	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 195	0,394	0,316	0,157	0,148	0,131	<LDM	0,256	0,245	0,130	<LDM
PCB 206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 209	<LDM	<LDM	2,650	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,650	<LDM	<LDM
Σ	8,491	13,274	9,692	3,115	24,240	61,508	5,410	7,806	78,679	10,007

Pygoscelis antarctica – Operantar XXIV – Pesticidas

	CH1-1	CH2-1	CH12-1	SH6-2T	DEM04T	TEL04T	SH12T	TEL3-1	CH9-1	SH7-1	SH9-2	SH11-1	TEL5-1	CH13-1	CH15-1	CH9-1
aldrin	0,35	3,33	0,28	<LDM	0,05	0,07	<LDM	1,48	0,67	1,19	0,27	0,31	0,19	0,39	0,18	0,67
dieldrin	0,99	3,63	0,65	<LDM	<LDM	0,43	<LDM	0,37	0,17	0,16	0,42	0,50	1,79	1,21	0,70	0,17
endrin	0,87	5,22	0,09	0,43	0,28	0,70	0,60	0,68	0,14	0,03	0,31	0,09	0,19	0,18	<LDM	0,14
Σ	2,20	12,17	1,02	0,43	0,33	1,20	0,60	2,53	0,98	1,38	1,00	0,90	2,17	1,78	0,87	0,98
α-clordano	0,11	0,32	0,12	0,10	0,03	0,54	0,09	0,24	0,18	0,22	0,48	0,17	0,54	0,50	0,09	0,18
γ-clordano	0,39	0,61	0,30	0,07	0,05	0,50	0,07	0,22	0,07	0,37	0,13	0,10	0,22	0,46	0,23	0,07
heptacloro	0,24	0,37	<LDM	0,15	<LDM	0,55	<LDM	0,57	0,42	0,77	<LDM	0,30	0,33	0,64	0,46	0,42
heptacloro epóxido	0,97	2,12	<LDM	0,32	0,25	0,74	0,18	1,22	1,08	0,50	1,09	0,06	1,38	1,95	0,47	1,08
Σ	1,71	3,42	0,42	0,64	0,32	2,33	0,34	2,26	1,74	1,86	1,71	0,63	2,48	3,55	1,25	1,74
op'-DDD	<LDM	1,44	0,15	0,02	0,01	0,53	0,02	0,31	0,11	0,09	0,48	0,14	0,10	0,18	0,22	0,11
op'-DDE	0,65	1,53	1,10	0,46	0,12	0,76	0,21	0,69	0,38	2,48	0,30	0,39	0,57	0,48	0,32	0,38
op'-DDT	0,04	<LDM	0,64	0,21	0,13	1,02	0,29	0,11	0,24	<LDM	0,22	0,08	0,22	0,56	0,35	0,24
pp'-DDD	0,04	1,99	0,27	0,19	0,06	0,06	0,10	0,06	0,47	0,08	0,04	0,08	0,16	0,33	0,14	0,47
pp'-DDE	4,82	16,05	7,42	3,81	4,34	3,13	5,80	5,06	6,58	3,32	4,57	1,86	8,95	6,04	3,97	6,58
pp'-DDT	0,32	1,06	1,04	0,38	0,28	0,55	0,29	0,71	0,55	0,19	0,71	0,11	0,38	0,15	0,33	0,55
Σ	5,87	22,08	10,63	5,07	4,94	6,06	6,71	6,94	8,33	6,16	6,31	2,67	10,39	7,74	5,32	8,33
HCB	12,05	34,01	20,22	14,13	8,73	5,56	10,37	11,66	13,12	8,92	11,71	5,00	13,09	21,03	13,35	13,12
mirex	0,98	2,17	<LDM	1,97	2,26	1,87	2,64	2,28	2,14	1,69	<LDM	0,89	4,44	2,48	2,24	2,14
α-HCH	<LDM	<LDM	0,08	<LDM	<LDM	0,56	<LDM	0,74	0,36	0,60	<LDM	0,18	0,16	0,17	<LDM	0,36
β-HCH	<LDM	<LDM	0,46	<LDM	0,46	2,21	0,99	2,23	0,50	0,52	0,21	0,23	0,17	1,44	<LDM	0,50
δ-HCH	<LDM	<LDM	0,23	<LDM	<LDM	0,42	<LDM	<LDM	0,24	0,29	0,23	0,15	0,25	0,99	0,42	0,24
γ-HCH	0,14	0,38	0,09	0,28	0,42	<LDM	0,28	1,19	0,39	4,78	<LDM	0,25	<LDM	0,32	0,26	0,39
Σ	0,14	0,38	0,87	0,28	0,88	3,20	1,27	4,16	1,49	6,19	0,45	0,82	0,58	2,92	0,68	1,49

***Pygoscelis antarctica* – Operantar XXIV - PCBs**

	CH1-1	CH2-1	CH12-1	SH6-2T	DEM04T	TEL04T	SH12T	TEL3-1	CH9-1	SH7-1	SH9-2	SH11-1	TEL5-1	CH13-1	CH15-1	CH9-1
PCB 8	0,90	<LDM	0,55	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,19	1,11	0,87	<LDM	<LDM	0,37	<LDM	0,46	1,11
PCB 18	0,63	0,54	1,57	0,28	<LDM	0,61	<LDM	1,45	<LDM	1,57	<LDM	1,98	1,00	0,85	0,82	<LDM
PCB 26	0,53	0,24	<LDM	0,20	<LDM	0,67	0,15	2,11	0,61	1,75	<LDM	<LDM	0,21	1,96	2,27	0,61
PCB 28	0,40	0,42	5,82	0,62	0,23	0,84	0,41	2,10	2,98	0,79	0,30	0,40	3,94	1,14	<LDM	2,98
PCB 44	0,61	2,08	1,73	0,35	0,30	1,45	<LDM	2,06	0,40	0,59	0,65	0,85	0,57	1,29	0,55	0,40
PCB 49	1,17	1,08	0,45	0,47	<LDM	<LDM	<LDM	1,61	1,04	0,90	0,54	0,96	0,60	0,99	1,32	1,04
PCB 50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,82	2,15	0,62	1,01	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,62
PCB 52	0,64	4,08	1,08	0,45	0,11	0,82	0,33	4,90	0,72	1,70	1,03	1,09	0,94	2,04	0,52	0,72
PCB 66	0,78	2,12	1,26	0,19	0,16	0,81	0,37	1,70	1,28	1,02	0,67	0,88	1,13	1,15	0,69	1,28
PCB 87	0,37	1,77	0,61	0,11	0,03	0,70	0,09	0,64	0,59	0,33	0,47	0,39	0,41	1,00	0,38	0,59
PCB 101	0,11	0,58	<LDM	0,49	0,35	1,02	0,64	2,40	0,52	0,85	0,85	<LDM	0,32	<LDM	0,30	0,52
PCB 105	<LDM	0,38	0,37	0,20	0,25	0,73	0,32	0,44	0,32	0,15	1,03	0,10	<LDM	0,30	0,28	0,32
PCB 110	0,20	1,72	<LDM	<LDM	<LDM	0,65	0,06	0,11	0,38	0,20	0,18	0,19	0,17	0,19	<LDM	0,38
PCB 118	0,18	1,11	0,87	0,55	0,29	0,87	0,52	0,41	1,21	0,35	0,40	0,46	0,45	1,01	0,37	1,21
PCB 128	0,23	0,28	0,19	<LDM	<LDM	0,47	<LDM	<LDM	<LDM	0,82	<LDM	<LDM	<LDM	0,38	0,98	<LDM
PCB 138/160	<LDM	0,32	0,89	0,35	0,47	1,60	0,40	0,44	0,30	0,29	<LDM	0,34	0,27	0,96	0,98	0,30
PCB 149	0,03	0,75	1,14	0,76	0,56	1,04	0,90	0,46	1,56	0,54	0,08	0,20	0,20	2,05	0,84	1,56
PCB 151	0,14	1,31	1,57	0,50	0,21	0,71	0,47	0,06	0,58	0,18	2,31	0,56	0,85	2,43	2,45	0,58
PCB 153	<LDM	0,79	<LDM	1,29	0,82	1,34	0,90	1,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	0,80	2,07	<LDM
PCB 157	0,06	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	1,45	<LDM	0,34	0,21	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,44	0,21
PCB 169	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB170	1,56	4,98	2,10	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,12	<LDM	2,49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,12
PCB 173	<LDM	<LDM	2,09	<LDM	<LDM	0,57	<LDM	0,13	0,14	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,13	0,14
PCB 180	<LDM	0,28	13,74	0,40	<LDM	0,76	0,33	0,42	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	0,40	0,39	0,57	0,22
PCB 183	0,37	1,05	<LDM	0,32	0,33	0,86	0,59	1,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,62	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 187	<LDM	<LDM	<LDM	0,78	0,86	1,21	1,25	1,70	1,23	0,66	0,88	<LDM	<LDM	1,09	0,89	1,23
PCB 194	0,03	0,16	<LDM	0,04	<LDM	0,61	<LDM	0,09	<LDM	0,08	0,11	0,27	0,71	0,10	2,86	<LDM
PCB 195	<LDM	<LDM	<LDM	0,08	0,20	0,62	0,30	0,03	0,34	0,23	1,07	0,11	1,77	0,52	0,54	0,34
PCB 206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 209	<LDM	<LDM	0,81	<LDM	<LDM	0,47	<LDM	0,70	0,30	<LDM	<LDM	10,15	12,38	0,25	0,28	0,30
Σ	8,93	26,15	36,85	8,43	5,18	20,89	8,85	33,93	18,78	14,20	17,51	18,92	27,80	20,89	20,95	18,78

Pygoscelis papua – Pesticidas

	A13T	A8-1	A28-1	A30T	A31T	A32-1	A26	A33-1	A9-1
aldrin	<LDM	0.329	0.278	0.064	<LDM	1.090	0.616	0.148	0.207
dieldrin	<LDM	0.605	0.736	<LDM	<LDM	0.467	0.420	0.403	0.738
endrin	0.383	0.126	<LDM	0.439	0.487	0.300	0.088	0.467	0.531
Σ	0.383	1.060	1.014	0.503	0.487	1.857	1.124	1.018	1.476
α-clordano	<LDM	0.290	0.200	<LDM	<LDM	0.177	0.199	0.441	0.178
γ-clordano	0.107	0.451	0.247	0.077	0.086	<LDM	0.363	0.026	0.216
heptacloro	<LDM	0.524	0.316	<LDM	<LDM	6.286	0.600	<LDM	0.364
heptacloro epóxido	0.378	1.501	1.905	0.430	0.385	1.111	0.289	0.814	1.603
Σ	0.485	2.767	2.668	0.507	0.471	7.574	1.450	1.281	2.362
op'-DDD	<LDM	0.259	0.162	0.010	0.014	0.319	0.144	0.032	0.298
op'-DDE	0.613	0.751	1.051	0.357	0.391	0.380	0.579	0.400	1.092
op'-DDT	0.116	0.359	0.964	0.158	0.136	0.038	0.221	0.073	0.088
pp'-DDD	0.052	0.177	<LDM	0.052	0.089	0.012	0.670	0.108	0.417
pp'-DDE	3.393	3.738	7.551	4.197	3.670	4.274	4.684	2.297	2.164
pp'-DDT	0.261	0.164	0.224	<LDM	0.199	0.213	0.653	0.190	0.132
Σ	4.435	5.447	9.952	4.774	4.499	5.237	6.952	3.101	4.191
HCB	17.434	14.243	19.320	15.535	16.027	15.019	17.174	15.633	15.432
mirex	2.929	1.818	2.833	2.006	1.607	1.321	2.302	1.363	0.671
α-HCH	<LDM	0.061	<LDM	<LDM	<LDM	0.676	0.457	<LDM	0.116
β-HCH	<LDM	0.221	<LDM	<LDM	<LDM	0.845	2.202	0.243	0.751
δ-HCH	<LDM	0.754	0.917	<LDM	<LDM	0.275	0.485	1.430	1.416
γ-HCH	0.133	0.398	0.098	<LDM	<LDM	0.205	1.126	0.169	<LDM
Σ	0.133	1.435	1.016	0.000	0.000	2.001	4.270	1.843	2.283

Pygoscelis papua – PCBs

	A13T	A8-1	A28-1	A30T	A31T	A32-1	A26	A33-1	A9-1
PCB 8	0.141	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0.556	0.730	<LDM	<LDM
PCB 18	<LDM	0.637	0.304	<LDM	<LDM	10.242	4.992	0.175	3.633
PCB 26	<LDM	0.813	0.361	<LDM	0.119	2.603	1.026	<LDM	0.621
PCB 28	0.323	0.658	0.518	<LDM	<LDM	4.703	18.806	0.786	3.486
PCB 44	0.156	0.759	1.481	<LDM	<LDM	<LDM	0.695	<LDM	0.712
PCB 49	<LDM	1.344	0.531	<LDM	<LDM	<LDM	0.809	<LDM	0.993
PCB 50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0.389	<LDM	<LDM	0.543
PCB 52	0.344	0.798	0.321	0.114	0.157	4.121	2.518	0.319	1.928
PCB 66	0.404	1.492	1.078	0.136	0.151	<LDM	1.005	0.198	2.213
PCB 87	0.097	0.745	0.347	<LDM	<LDM	0.256	0.556	0.106	1.593
PCB 101	0.258	0.825	0.255	0.688	0.798	1.349	1.404	0.470	0.115
PCB 105	0.328	0.217	0.451	0.158	0.208	0.243	0.384	<LDM	0.104
PCB 110	0.096	0.380	0.141	<LDM	<LDM	0.210	0.144	<LDM	0.273
PCB 118	0.400	1.489	1.849	0.287	0.299	0.716	1.209	0.115	1.469
PCB 128	<LDM	0.330	0.855	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 138/160	<LDM	0.403	0.818	<LDM	<LDM	0.175	0.486	0.344	0.332
PCB 149	0.809	1.434	1.387	0.623	0.606	1.173	1.261	0.109	0.585
PCB 151	<LDM	1.821	2.594	0.360	0.471	0.681	0.608	0.485	1.000
PCB 153	0.669	0.601	1.032	0.627	0.450	0.422	1.151	0.807	<LDM
PCB 157	<LDM	<LDM	0.282	<LDM	<LDM	0.070	0.542	<LDM	0.672
PCB 169	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB170	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 173	0.081	<LDM	0.278	0.061	0.126	0.043	0.337	0.043	1.030
PCB 180	0.275	<LDM	0.464	0.289	<LDM	0.176	0.260	0.825	0.828
PCB 183	0.378	<LDM	<LDM	0.348	0.387	<LDM	1.050	0.451	<LDM
PCB 187	1.116	0.647	1.420	0.889	0.897	0.688	1.598	0.495	<LDM
PCB 194	<LDM	0.040	0.061	<LDM	0.044	0.058	0.078	<LDM	1.140
PCB 195	<LDM	0.039	0.083	<LDM	<LDM	0.084	0.280	<LDM	1.435
PCB 206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 209	<LDM	<LDM	1.113	<LDM	<LDM	6.011	0.256	0.994	9.247
Σ	5.876	15.472	18.025	4.580	4.713	34.969	42.182	6.722	33.954

***Euphausia superba* – Pesticidas**

	KR1	KR2	KR3	KR4
aldrin	<LDM	<LDM	<LDM	0,099
dieldrin	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
endrin	0,444	<LDM	<LDM	<LDM
Σ	0,444	0,000	0,000	0,099
α-clordano	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
γ-clordano	0,079	<LDM	<LDM	<LDM
heptacloro	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
heptacloro epóxido	0,049	<LDM	<LDM	<LDM
Σ	0,128	0,000	0,000	0,000
op'-DDD	0,263	0,095	<LDM	0,024
op'-DDE	0,100	<LDM	<LDM	<LDM
op'-DDT	0,203	<LDM	0,032	0,030
pp'-DDD	0,228	<LDM	0,020	0,047
pp'-DDE	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
pp'-DDT	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Σ	0,794	0,095	0,052	0,101
HCB	0,061	<LDM	<LDM	<LDM
mirex	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
α-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
β-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
δ-HCH	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
γ-HCH	0,317	0,150	0,182	0,352
Σ	0,317	0,150	0,182	0,352

Euphausia superba – PCBs

	KR1	KR2	KR3	KR4
PCB 8	0,659	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 18	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 26	0,149	<LDM	<LDM	0,124
PCB 28	6,757	1,352	1,670	2,196
PCB 44	0,425	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 52	0,650	0,351	0,552	0,950
PCB 66	0,465	<LDM	<LDM	0,358
PCB 87	0,239	<LDM	0,192	0,226
PCB 101	0,485	<LDM	0,237	0,272
PCB 105	0,064	0,038	0,017	0,032
PCB 110	0,288	<LDM	0,065	0,132
PCB 118	0,942	<LDM	<LDM	0,117
PCB 128	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 138/160	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 149	1,050	0,062	<LDM	0,079
PCB 151	1,190	0,040	<LDM	<LDM
PCB 153	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 157	0,185	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 169	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB170	<LDM	<LDM	1,933	<LDM
PCB 173	<LDM	<LDM	<LDM	0,104
PCB 180	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 183	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 187	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 194	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 195	0,067	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB 209	<LDM	4,245	<LDM	0,815
Σ	13,615	6,088	4,667	5,405

Anexo II: Cromatogramas

Pygoscelis adeliae

ARC10T

A12-2

PANTII1

PAIII1

Pygoscelis antarctica – Operantar XXIV

DEM04T

CH1-1

A9-1

A30T

Euphausia superba

KRIII

KRIV